

VLIV TEMPEROVÁNÍ NA OBLAST TRANSFORMACE SKELNÉHO B_2O_3

ARNOŠT HRUBÝ, BEDŘICH ŠTĚPÁNEK

Fyzikální ústav ČSAV, 162 53 Praha 6, Cukrovarnická 10

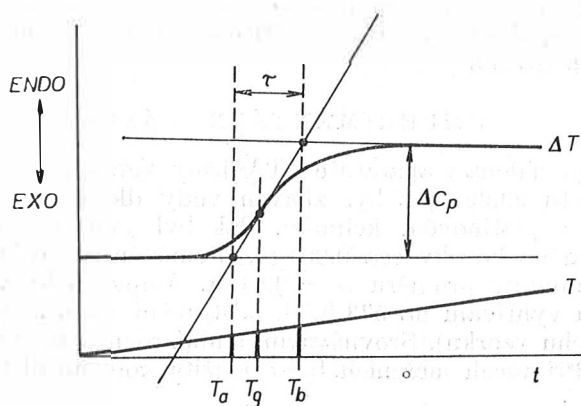
Došlo 8. 8. 1978

Pomocí DTA je studován endotermický efekt vznikající na skelných materiálech temperováním těsně pod oblastí skelné transformace. Pro B_2O_3 bylo změřeno $\Delta H_{T_g} = +4,31 \text{ J/mol}$, což odpovídá změně entropie $\Delta S_{T_g} = +0,84 \text{ J/mol} \cdot K$. Tento endotermický efekt je vlastní skelnému stavu bez ohledu na druh materiálu a je maximální při temperování těsně pod teplotou začátku oblasti transformace. Nevzniká u materiálů obsahujících i jen velmi málo krystalického podílu. Předpokládá se, že při uvedeném temperování se přemísťují strukturní elementy skla do stabilnějších poloh, a tím se i struktura přibližuje k struktuře „ideální“.

ÚVOD

Oblast skelné transformace mají všechny skelné látky připravené chlazením taveniny [1]. Tato transformace je přechodem z metastabilního stavu podchlazené taveniny do nestabilního stavu pevné skelné fáze. Je přechodem druhého řádu a probíhá tedy v určitém teplotním intervalu [2], [3].

K celkové charakterizaci skla se dobře hodí metoda DTA [4], [5] a lze ji také velmi podrobně sledovat oblast skelné přeměny.



Obr. 1. Schematické znázornění skelné transformace při měření DTA; T_a — teplota počátku skelné transformace, T_b — teplota konce skelné transformace, T_g — teplota maxima přeměny při skelné transformaci (inflexní bod na křivce ΔT), τ — doba trvání skelné transformace, T — teplota, t — čas, ΔT — diferenciální teplota.

Na obrázku 1 je znázorněna tato přeměna pro metodu DTA, jak ji uvádí McMillan [6], a rozeznává v ní tyto charakteristické veličiny (charakteristické znázornění skelné transformace při měření DTA):

T_a — teplota počátku skelné transformace,
 T_b — teplota konce skelné transformace,
 T_g — teplota maxima přeměny při skelné transformaci (inflexní bod na křivce ΔT),
 τ — doba trvání skelné transformace,
 T — teplota,
 t — čas,
 ΔT — diferenciální teplota.

Posun základní čáry ΔT je připisován změně specifického tepla C_k během této přeměny. Křivka má celkově tvar půlčiny a tepelné zabarvení této přeměny se při těchto teoretických rozborech nepředpokládá.

Další badatelé [7] našli u některých vzorků průmyslových skel endotermický efekt splývající s T_k , který se zvětšoval s dobou temperování skla při teplotách nižších než T_g a mizel při opakovaném zahřívání nad oblast transformace.

Hentze [8] zjistil týž efekt u polykarbonátových skel a domnívá se, že temperováním vznikají tzv. „parakrystaly“, které jsou rentgenoamorfni, a dále že endotermický efekt je způsoben roztavením těchto „parakrystalů“.

Moyinhan [9] sledoval závislost posunu teploty oblasti transformace, a tím i endotermního vrcholu s rychlostí ohřevu během měření DTA a odvodil vztah pro tuto závislost, který byl v dobré shodě s experimentálními výsledky.

Temperování skel pod oblastí sklené transformace se využívá v průmyslovém měřítku ke „stabilizaci skla“, tj. odstranění se mimo jiné vnitřní napětí, zvýší se pevnost skla, dosáhne se nejvyšší hustoty atd.

V této práci vycházíme z výsledků výše uvedených autorů a snažíme se je doplnit kvantitativními měřeními entalpického efektu v oblasti skelné transformace pro kysličník boritý, který je jednou z nejlépe sklotvorných látek. Tím je vyloučena komplikace s eventuální přítomností nebo vznikem krystalické fáze během temperování.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření byla prováděna v aparatuře DTA firmy Netzsch typu 406. Kysličník boritý měl čistotu 99,99 % a byl zbaven vody dlouhodobým žháním na teplotu 1073 K v platinovém kelímku. Pak byl vyliť na měděnou desku, rychle rozdroben na kousky cca 0,001 m, přemístěn a navážen $2 \cdot 10^{-2}$ mol do křemenné ampulky průměru $\varnothing = 0,01$ m. Ampulka byla vyčerpána na $1,0 \cdot 10^{-4}$ Pa při vyhřívání na 573 K (k odstranění adsorbované vodní páry a plynů z povrchu vzorku). Srovnávacím standardem byl zrněný korund ve stejné úpravě. Při všech měřeních byla použita konstantní rychlost ohřevu 5 K/min.

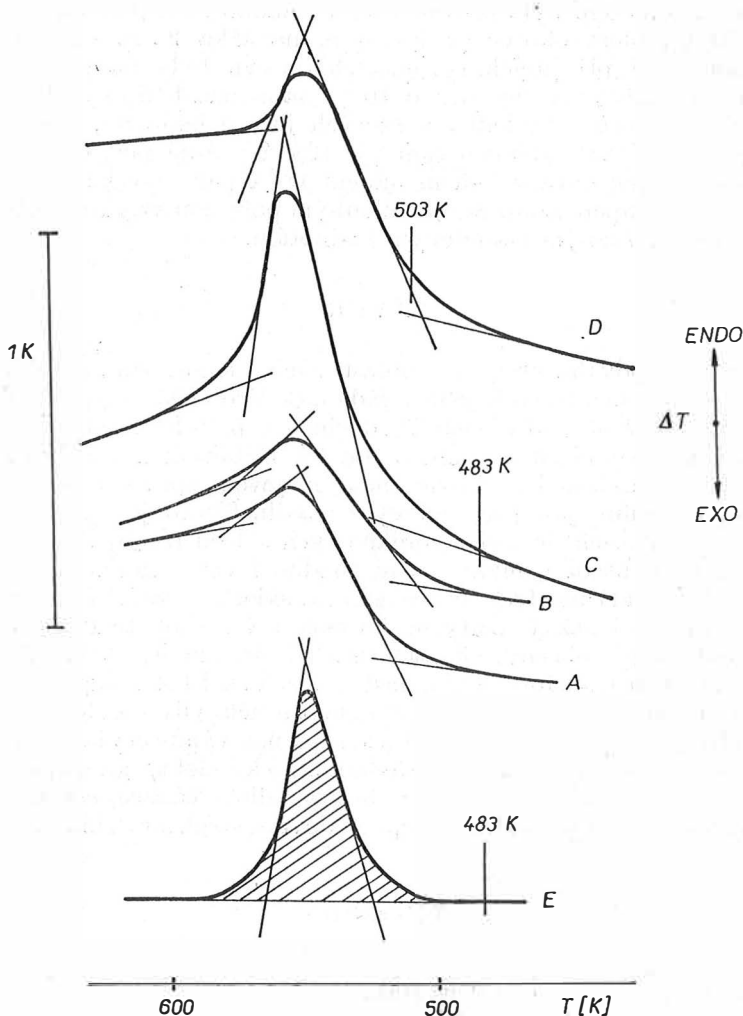
Vzorek byl temperován v elektrické peci s regulací teploty. Vyhodnocování tepla a teplot jsme prováděli podle kalibrace přístroje popsané v jedné z předchozích prací [10].

VÝSLEDKY A DISKUSE

Zjistili jsme, že maximální entalpický efekt vzniká při temperování těsně pod teplotou T_a , což je u B_2O_3 483 K. Už při teplotě o 10 K vyšší nebo nižší je entalpický efekt podstatně menší (obr. 2). Dále jsme zjistili, že optimální doba

temperování je 3 dny (72 h), delší doba nemá na další růst efektu vliv. Právě tak nemá vliv na tento efekt rychlost ochlazování během vzniku skla z taveniny.

Kvantitativní hodnotu efektu jsme zjišťovali planimetrováním plochy vrcholu pomocí metody podle tečen [10]. Hodnota efektu je relativně velmi malá, je nutno užít vzorku o poměrně velké hmotě a velkého zesílení diferenciálního termoelektrického napětí při měření. Tím se zdůrazňují parazitní a vedlejší efekty a snižuje se přesnost měření. Následkem toho dochází i k výrazné nerovnoběžnosti základní stopy záznamu před a po oblasti T_g , což rovněž snižuje



Obr. 2. DTA — křivky pro různě temperované vzorky B_2O_3 ; A — B_2O_3 prudce ochlazen mezi dvěma měděnými deskami, B — stejný vzorek jako v případě A, ale již po jednom DTA — měření, C — B_2O_3 temperovaný 3 dny při teplotě 483 K, D — B_2O_3 temperovaný 3 dny při teplotě 503 K, E — B_2O_3 temperovaný 3 dny při teplotě 483 K (standard DTA — měření byl vzorek B_2O_3 jako v případě A).

věrohodnost naměřených hodnot. Užili jsme proto jako standardního vzorku ampulku s B_2O_3 , na které bylo předtím provedeno měření DTA a která vychladla za standardních podmínek (5 K/min), kdežto vzorek byl temperován 3 dny při 483 K. Získaný záznam měl tvar běžného vrcholu s téměř rovnou základní čarou, tedy vyhodnotitelnou bez problémů. Přeměna je I. řádu, tedy naměřená hodnota $\Delta H_{T_g} = +4,31$ J/mol, čemuž odpovídá $\Delta S_{T_g} = +0,84$ J/K mol. Je to hodnota velmi malá, zhruba o tři řády menší, než je hodnota pro krystalizaci resp. tání běžných skelných materiálů, která činí obvykle několik kJ/mol.

Všechna tato měření byla prováděna za standardních podmínek, jak jsme výše uvedli (rychlost ohřevu je 5 K/min, navážka $2 \cdot 10^{-2}$ mol B_2O_3). Je pozoruhodné, že i při jiných rychlostech ohřevu byly naměřeny hodnoty srovnatelné a nelišily se více než o 10 % naměřené hodnoty. Toto zjištění je v určitém rozporu s výsledky některých jiných badatelů, kteří však nevystihli podstatný vliv temperování při teplotě těsně pod oblastí T_g . Při různých rychlostech ohřevu během měření DTA pak dochází k odlišné velkému stupni vytemperování nestejně dlouhým pobytem vzorku v této kritické oblasti, a tím i k různým naměřeným hodnotám.

ZÁVĚR

Endotermická povaha vrcholu v oblasti skelné transformace svědčí o tom, že se zvyšuje entropie, tj. snižuje uspořádanost. Vede nás to k předpokladu, že při temperování těsně pod oblastí T_g dochází k přemístění strukturních elementů skla do stabilnějších poloh, a tím i k přiblížení k „ideální struktuře skla“. Je to v soulasu i s obecně známým jevem zpevnění struktury skla tímto temperováním, jak jsme již výše uvedli. Tento jev jsme pozorovali a naměřili i na dalších druzích anorganických sklech (As_2S_3 , $Ge_{39}S_{61}$, As_2Te_3 , Se), tedy u skel, která vznikají velmi snadno i velmi nesnadno. Tento jev (endotermický efekt) byl tedy pozorován na sklech organických i anorganických, kyslíkatých i bezkyslíkatých, s vysokou i nízkou tendencí ke tvorbě skla, jde tedy o jev obecný, charakteristický pro skelný stav, jak podobně platí i pro skelnou transformační oblast u všech skel [11]. Nepozorovali jsme však, že by na velikost endotermického efektu měla vliv rychlost ochlazování ani jakékoliv jiné tepelné zpracování před temperováním na kritickou teplotu těsně pod oblastí transformace. Jev (ednotermický efekt) nevzniká, jsou-li ve skle přítomny, byť i ve velmi malé míře krystalické částice, což je v souladu s výše uvedeným předpokladem o zdokonalování struktury skla tímto temperováním.

Literatura

- [1] Roy R.: *J. Non-Cryst. Solids* 3, 33 (1970).
- [2] Winter A.: *Verres et Refr.* [2], 88 (1963).
- [3] Winter A.: *J. Amer. Cer. Soc.* 26, 198 (1943).
- [4] Hrubý A.: *Czech. J. Phys. B* 22, 1189 (1972).
- [5] Bachmann K. J. et al.: *J. of Electronic Mat.* 4, 635 (1975).
- [6] Mc Millan J. A.: *J. Chem. Phys.* 42, 3497 (1965).
- [7] Filipovič V. N., Kalinina A. M.: *Stekloobraznoje sostojanije* [3], 38, Moskva (1965).
- [8] Hentze G.: *Thermochimica acta* 15, 139 (1976).
- [9] Moynihan C. T. et al.: *J. of Phys. Chem.* 78, 2673 (1974).

- [10] Urbánek P., Hrubý A.: Sborník: *Metody standardizace a kalibrace v termické analýze*, vyd. Dům techniky, Ústí n. L. 1976.
 [11] Fanderlík M.: *Struktura skla*. Hutní sklářská příručka, Řada VII, svazek č. 20, SNTL, Praha 1971.

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ СТЕКЛЯННОЙ B_2O_3

Арношт Грубы, Бедржих Штепанек

Институт твердого тела ЧСАН, Прага

Исследовали с помощью ДТА эндотермический эффект, появляющийся на стеклянных материалах нагреванием непосредственно ниже области стекловидной трансформации. Для измерения применяли B_2O_3 чистотой 99,99 II, которую еще очистили погревом во вакууме при температуре 573 K.

Было установлено, что нагреванием при температуре ниже T_a (т. е. для B_2O_3 483 K) возникает максимальный энтальпический эффект. Нагреванием до температуры на 10 K выше или ниже эффект существенно меньше. Оптимальное время нагревания 72 часа, более длительное время не оказывает влияния на дальнейший рост. Точно также на этот эффект не имеет никакого влияния скорость охлаждения в течение образования стекла из расплава (рис. 2).

Качественную оценку эффекта устанавливали планиметрированием поверхности пика с помощью метода согласно касательным. Измеренные данные $\Delta H_T = +4,31$ дж/мол, которым отвечает $\Delta S_{T_g} = +0,84$ дж/к. мол. Это величина весьма мала, в общем на три порядка ниже величины для кристаллизации и плавления обычных стеклянных материалов.

Эндотермический характер пика в области стекловидной трансформации является свидетельством того, что происходит повышение энтропии, т. е. понижение упорядоченности и можно предполагать, что при нагревании непосредственно ниже области T_g происходит перемещение структурных элементов стекла в более стабильные положения, а в результате того приближение к „идеальной структуре стекла“.

Это явление заметили даже на органических, неорганических, кислородных и бескислородных стеклах с высоким или низким стремлением к стеклообразованию. Следовательно, это явление общее, характерное для стекловидного состояния. Однако не заметили, что на величину эффекта не оказывают влияния ни скорость охлаждения, ни любая термическая обработка перед нагреванием до критической температуры непосредственно до области трансформации. Кроме того явление (эндотермический эффект) не появляется, если в стекле присутствуют, хотя бы в ничтожном количестве, кристаллические частицы.

Рис. 1. Схематическое изображение стекловидной трансформации при измерении ДТА: T_a — температура начала стекловидной трансформации, T_b — температура конца стекловидной трансформации, T_g — температура максимума превращения при стекловидной трансформации (точка перегиба на кривой ΔT , τ — время продолжения стекловидной трансформации, T — температура, t — время, ΔT — дифференциальная температура.

Рис. 2. ДТА — кривые для разным способом нагревания пробы B_2O_3 ; А — B_2O_3 , резко охлажденная между двумя плитами, В — та же проба, как в случае А, но уже после одного ДТА измерения, С — B_2O_3 , нагреваемая 3 дня при температуре 483 K, D — B_2O_3 , нагреваемая 3 дня при температуре 503 K, E — B_2O_3 , нагреваемая 3 дня при температуре 483 K (стандартом ДТА измерения послужила проба B_2O_3 как в случае А).

THE INFLUENCE OF ANNEALING ON THE TRANSITION REGION OF GLASSY B_2O_3

Arnošt Hrubý, Bedřich Štěpánek

Institute of Solid State Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

The endothermic effect arising in vitreous materials by annealing closely below the vitreous transformation was studied by means of DTA. The experiments were carried out with B_2O_3 of 99.99 % purity re-purified by annealing and evacuating at 573 K.

Annealing below the T_a temperature (i.e. for B_2O_3 483 K) was found to bring about the maximum enthalpic effect. Heating to a temperature higher or lower by 10 K results in a substantially less intensive effect. The optimum time of tempering is 72 hours and longer periods of time have no influence on further growth of the effects. The rate of cooling in the course of formation of glass from the melt has likewise no influence on this effect (Fig. 2.)

The qualitative evaluation of the effect was carried out planimetrically by measuring the peak area using the tangent method. The respective data are $\Delta H_{T_g} = +4.31$ J/mole, to which corresponds $\Delta S_{T_g} = +0.84$ J/Kmole. This value is very small, roughly lower by three orders than that for crystallization or melting of current vitreous materials. The endothermic nature of the peak in the glassy transformation region indicates that the entropy is increased, i.e. the arrangement is reduced and it is possible to assume that during annealing closely below the T_g region the structural elements migrate into more stable positions and thus approach the „ideal structure of glass“.

This effect was also observed on organic glasses, inorganic, oxide as well as non-oxide ones with both high and low tendency to glass formation. The phenomenon can therefore be considered as a general one characteristic for the vitreous state. However, neither the rate of cooling nor any other heat treatment preceding the annealing down to the critical temperature closely below the transformation region were found to have any influence on the intensity of the effect, and the endothermic effect also does not take place if even very small amounts of crystalline particles are present in the glass.

Fig. 1. Schematic representation of the vitreous transformation during DTA measurement; T_a — temperature of beginning vitreous transformation, T_b — temperature of the end of vitreous transformation, T_g — temperature of transformation maximum during vitreous transformation (inflexion point on ΔT curve), τ — the time of duration of vitreous transformation, T — temperature, t — time, ΔT — differential temperature.

Fig. 2. DTA curves for variously annealed B_2O_3 samples; *A* — B_2O_3 quenched rapidly between two copper plates, *B* — the same sample as in case *A* but after one DTA measurement, *C* — B_2O_3 annealed for 3 days at 483 K, *D* — B_2O_3 annealed for 3 days at 503 K, *E* — B_2O_3 annealed for 3 days at 483 K (B_2O_3 sample was used as DTA standard as in the case of *A*).