ODMÍSENÍ V SOUSTAVÁCH Rb2O-B2O3-SiO2 A CS2O-B2O3-SiO2

JANA VOLDÁNOVÁ

Katedra technologie silikátů VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6 Došlo 2. 4. 1981

Zjišťovalo se, zda v soustavách $Rb_2O - B_2O_3 - SiO_2 a Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 docházi k odmisení podobně jako u ostatních alkalicko-borito-křemičiť jeh soustav. Odmísení bylo prokázáno snímky z elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že kritické teploty odmísení jsou nižší než u ostatních alkalicko-borito-křemičiť soustav. Rozsah odmísení je menší a je poněkud posunut k hraně <math>B_2O_3$ -SiO_2 ternárního diagramu.

ÚVOD

Studiem odmísení boritokřemičitých skel se zabývala řada autorů. Především šlo o soustavu Na₂O—B₂O₃—SiO₂. Méně prací bylo věnováno sklům ze soustav Li₂O—B₂O₃—SiO₂ a K₂O—B₂O₃—SiO₂. Do r. 1979 není známa publikace o odmísení v soustavě Rb₂O—B₂O₃—SiO₂ a Cs₂O—B₂O₃—SiO₂, a proto tento problém byl zvolen za náplň diplomové práce autorky [1]. Výtah z této diplomové práce byl přodnesen na konferenci SILICHEM 1981 v Brně [2].

PŘEHLED LITERATURY

Před vlastním studiem soustav $Rb_2O - B_2O_3 - SiO_2$ a $Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2$ bylo účelné seznámit se s odmísením binárních soustav $R_2O - B_2O_3$, kde R = Li, Na, K, Rb, Cs, resp. soustavy $B_2O_3 - SiO_2$ a dále ternárních soustav $R_2O - B_2O_3 - SiO_2$, kde R = Li, Na, K, u kterých lze předpokládat určitou analogii se studovanými soustavami.

 $R_2O-B_2O_3$: Shaw a Uhlmann [3] se zabývali metastabilním odmísením všech alkalickoboritých soustav a ve všech případech zjistili odmísení. Podle těchto autorů klesá konsolutní teplota s rostoucí atomovou hmotou, ale rozsah nemísitelnosti je u všech soustav prakticky stejný. Později jejich experimentální údaje potvrdili také teoreticky Macedo a Simmons [4], a to na základě termodynamických rovnic.

Pokud jde o binární skla ze soustavy B_2O_3 —SiO₂, nepodařilo se Charlesovi a Wagstaffovi [5] prokázat zřetelné odmísení.

 Li_2O — B_2O_3 — SiO_2 : Odmísení v této soustavě zjistili Sastry a Hummel [6]. Podrobněji se touto problematikou zabývali později Galachov a Aleksejeva [7], kteří prostudovali celou oblast metastabilního odmísení, vymezili úzkou oblast stabilního odmísení, dále stanovili kopuli metastabilního odmísení s kritickou teplotou $t_k = 995$ °C a určili příslušné složení skla (13,5 Li₂O, 19,0 B₂O₃, 67,5 SiO₂ mol %).

Na₂O—B₂O₃—SiO₂: Oblast nemísitelnosti vymezili Haller a kol. [8], Galachov a kol. [9], ale i další. Byla určena kritická teplota odmísení, která je nižší než u výše uvedeného systemu (755—770 °C oproti 995 °C), a složení při této teplotě vykazuje ve srovnání s lithnou soustavou mimo jiné i značný posun k nižším hodnotám obsahu alkalického oxidu (5 oproti 13,5 mol %). Někteří autoři předpokládají dokonce v omezené míře i tvorbu tří kapalin (Skatulla [10], Haller [8]).

 $K_2O-B_2O_3$ -SiO₂: Při patentování skla "Vycor" vymezili Hood a Nordberg [11] oblast vyluhovatelnosti skla ze soustavy $K_2O-B_2O_3$ -SiO₂. Studiem odmísení v této soustavě se zabýval Voldán [12], který vymezil izotermu odmísení při 550 °C a stanovil kritickou teplotu kopule odmísení, která je opět nižší než u obou zmíněných systémů (600 ± 5 °C). Kromě toho provedl srovnání oblastí odmísení soustav $R_2O-B_2O_3$ -SiO₂, kde R = Li, Na, K, a zjistil některé zákonitosti o vlivu uvedených alkalických iontů na rozsah a kritickou teplotu odmísení.

VOLBA OBLASTI SLOŽENÍ SKEL

Jak již bylo naznačeno dříve, není v literatuře zmínky o odmísení v soustavách $Rb_2O-B_2O_3-SiO_2$ a $Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$. Proto byly využity znalosti v analogických soustavách $R_2O-B_2O_3-SiO_2$, kde R = Li, Na, K. Z nich bylo možno usuzovat, že odmísení by se mohlo projevit v úzké oblasti ternárního diagramu studovaných soustav u hrany $B_2O_3-SiO_2$. K upřesnění rozsahu této oblasti a příslušných teplot odmísení bylo použito grafu závislosti kritické teploty odmísení t_k

Tabulka I

Složení skel

č. skla	Mol. %			Hmot. %				
	SiO2	B ₂ O ₃	R ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	R ₂ O		
a) rubidná skla								
	50	20	9	53 44	40.93	5.63		
4	56	49	2	50.49	43.89	5.62		
9	53	45	2	47 59	46.82	5.59		
7	50	48	2	44.71	49.73	5,56		
14	69	28	3	62.29	29,29	8,42		
15^{-1}	67	30	3	60,31	31,29	8,40		
10	65	32	3	58,34	33,28	8,38		
12	61	36	3	54,44	37,23	8,33		
11	57	40	3	50,58	41,13	8,28		
16	53	44	3	46,77	44,99	8,24		
1	49	48	3	43,00	48,81	8,19		
13	45	52	3	39,27	52,58	8,15		
17	41	56	3	35,58	56,32	8,10		
8	62	34	4	54,46	34,61	10,93		
5	59	37	4	51,61	37,50	10,89		
6	56	40	4	48,78	40,38	10,84		
9	53	43	4	45,98	43,22	10,80		
b) cesná skla								
23	59	40	1	53,62	42,12	4,26		
26	47	52	1	41,99	53,82	4,19		
21	61	37	2	53,86	37,86	8,28		
22	57	41	2	50,05	41,71	8,24		
27	45	53	2	38,86	53,04	8,10		
24	58	39	3	49,46	38,54	12,00		
25	51	46	3	43,08	45,03	11,89		

a celkové plochy odmísení na iontovém poloměru alkálií, rep. Dietzelově síle pole z práce [12]. Na základě takto získaných údajů byla zvolena oblast, ve které byla navržena řada složení skel (tab. I, v níž jsou skla seřazena podle rostoucího obsahu R_2O).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použité suroviny

K přípravě kmene bylo použito těchto surovin:

1. písek Dörentrup, jemnozrnný,

- 2. kyselina boritá p. a., která byla žíháním při 1000 °C převedena na B₂O₃,
- 3. uhličitan rubidný, čistý, o vlhkosti 0,5 %,
- 4. uhličitan cesný, čistý, o vlhkosti 8,5 %,

Suroviny 2. až 4. jsou výrobky n. p. Lachema Brno.

Tavení kmene a kvalita získaných skel

Při tavení kmenů byly využity zkušenosti z práce Mukerjiho [13], který zjistil značné ztráty těkáním u cesných skel a doporučuje způsoby jejich potlačení. Rovněž bylo přihlédnuto k práci Simpsona [14], který získal řadu poznatků při tavení skel systému $Bb_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Tavilo se v platinových kelímcích s platinovým víčkem, které bylo použito vzhledem k silnému těkání B_2O_3 a alkálií, a to počínaje sklem č. 5. Navážky kmene byly přibližně 100 g. Kmen byl nejprve slinován zahříváním na kahanu a potom taven v silitové peci při 1450 °C po dobu 4 h. Tato doba byla u vysoce křemičitých skel prodloužena až na 6 h. V průběhu tavení byla sklovina pravidelně míchána. Utavená skla byla čirá, vesměs bezbarvá. V některých případech se nepodařilo dosáhnout zcela homogenních skel. Některá skla obsahovala šlíry. S rostoucím podílem SiO₂ se zvyšovala viskozita, takže skla s obsahem SiO₂ přes 60 % se jen velmi obtížně vylévala z kelímku. Skla s vysokým obsahem B_2O_3 a alkalického oxidu byla silně hygroskopická a bylo je nutno uchovávat v exsikátoru.

Chemický rozbor skel

V důsledku silného těkání B_2O_3 a alkalických oxidů bylo třeba u některých skel provést chemický rozbor. SiO₂ byl stanoven podle ČSN 70 0621, část 1, B_2O_3 podle ČSN 70 0623, část 2. Rb₂O a Cs₂O byly stanoveny vážkově po převedení na sírany.

Výsledky chemických rozborů jsou shrnuty v tab. II. Chemická analýza ukázala, že přes použití víčka při tavení docházelo v některých případech k značnému těkání B_2O_3 a alkalických oxidů.

Metoda studia odmísení

Ke studiu odmísení byla použitá elektronová mikroskopie. Odmísení se projeví při dlouhodobém tepelném zpracování v určité oblasti teplot zákalem. K nalezení tohoto teplotního intervalu se osvědčilo použití gradientové pece.

Tabulka II Výsledky chemické analýzy podle ČSN

ř. alala	Slo	Calleon						
C. SKIR	SiO2	B ₂ O ₃	R ₂ O	Ceikem				
a) rubidná skla								
3	56,21	37,22	5,94	99,47				
15	62,65	29,50	7,45	99,60				
1	46,58	43,01	10,10	99,69				
6	48,13	43,12	8,20	99,45				
9	49,78	37,94	12,46	100,14				
b) cesná skla								
23	52,77	43,56	3,20	99,53				
26	41,30	54,78	3,42	99,50				
21	53,41	41,52	4,91	99,84				
22	53,77	41,14	4,69	99,60				
27	38,41	54,72	6,81	99,94				
24	49,42	39,78	10,43	99,63				
25	45,13	46,53	8,36	100,02				

Určení teplotního intervalu odmísení v gradientové peci

Byly provedeny předběžné zkoušky, z nichž vyplynulo, že k vyvolání zřetelného zákalu je u rubidných skel potřebná doba přes 60 h, u cesných skel kolem 100 h.

Teplotní spád pece byl přibližně 600 °C (rozmezí teplot 800–200 °C, tj. cca 40 °C/1 cm). Teplota v peci byla registrována digitálním voltmetrem Meratronic V 541, na který byl připojen posuvný Pt-PtRh termočlánek.

Téměř u všech skel byla zjištěna oblast vzniku zákalu, jehož horní teplotu bylo možno odečíst s dostatečnou přesností (\pm 5 °C), protože hranice zákalu byla poměrně zřetelná, zatímco dolní hranice zákalu byla difúzní, takže odečtení má menší přesnost (\pm 10 °C). Výsledky jsou shrnuty v tab. III.

Z tab. III vyplývá, že u rubidných skel leží horní hranice odmísení v závislosti na obsahu SiO₂ mezi složením skel č. 14 a 15, tj. mezi 69 a 67 mol % SiO₂. U cesných skel neodmísila skla č. 23, 26 a 27. Z nich první dvě patrně proto, že leží příliš blízko hrany B_2O_3 —SiO₂ ternárního diagramu, takže se svým složením, a tedy i vlastnostmi velmi blíží binárním sklům B_2O_3 —SiO₂. Jak vyplývá z práce Charlese a Wagstaffa [5], nevykazují tato skla odnúsení. Sklo č. 27 naopak leží zřejmě již mimo dolní hranici odnúsení. Uvedené složení tedy vymezuje nejnižší koncentraci SiO₂ pro dolní hranici odmísení.

Studium elektronovým mikroskopem

Vzhledem k silné hygroskopičnosti studovaných skel bylo nutno vycházet vždy z čerstvých lomných ploch, z nichž po krátkém leptání roztokem HF byly sejmuty jednostupňové repliky. Z nich byly potom pořízeny snímky transmisním elektronovým mikroskopem Tesla BS 242 při zvětšení 7900×. Celkové zvětšení pořízených snímků je 31 600×.

SKIECH							
č. skla	Počet hodin	Teplotní rozsah odmísení (°C)					
a) rubidná skla							
3 4 2	70 70 70	$523 - 462 \\ 505 - 419 \\ 521 - 426$					
$7 \\ 14 \\ 15 \\ 10$	67 70 70 70	427377 neodmísilo 530480 548473					
12 11 16	70 70 70	535 - 435 520435 504 - 429 420 - 447					
13 17 8	70 70 70 70	$\begin{array}{r} 480 - 447 \\ 513 - 470 \\ 492 - 388 \\ 563 - 468 \end{array}$					
5 6 9	70 70 72	551-479 548-462 509-411					
b) cesná skla							
$ \begin{array}{c} 23 \\ 26 \\ 21 \\ 22 \\ 27 \\ 24 \\ 25 \end{array} $	96 100 96 96 100 100 100	neodmísilo neodmísilo 490—413 480—436 neodmísilo 486—414 460—410					
	1	1					

Tabulka III

Zjištěné rozsahy odmísení v jednotlivých sklech

Morfologie odmísení

Na obr. 1. je typický vývoj izolovaných kapek z oblasti nižších teplot odmísení (cca 450 °C), které se na vzorku vizuálně projevuje pouze jemnou opalescencí (sklo č. 1). Pouze u některých kapek je patrné, že vznikly spojením dvou kapek. Velikost kapek je 0,1-0,2 µm.

Obr. 2 ukazuje texturu téhož odmíseného skla z oblasti vyšších teplot (cca 480 °C), kdy byl zákal zřetelnější. Kapky jsou spojeny ve větší útvary velikosti až přes l μm.

Öbr. 3 zachycuje pokročilé stádium odmísení skla č. 5 při teplotě cca 490 °C. Odmísené kapičky patrně rostly a navzájem se propojovaly ve větší útvary. Na snímku tvoří již téměř spojitou fázi ve spojité matrix. Velikost elementárních kapiček je maximálně 0,1 μm, propojené odmísené útvary dosahují velikosti 0,2 až 0,5 μm.

Obr. 4 ukazuje vývoj odmísení vzorku skla č. 6, který je ve stádiu počínajícího spojování izolovaných kapiček o velikosti maximálně 0,15 μm.

Další dva obrázky (obr. 5 a 6) zachycují texturu odmísených cesných skel č. 24 a 25. V obou případech jde o pokročilý stupeň odmísení. Jejich textura se poněkud liší od textury odmísených rubidných skel.

DISKUSE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Cílem práce bylo zjistit, zda v soustavách $Rb_2O - B_2O_3 - SiO_2$ a $Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2$ dochází k předpokládanému odmísení. Tento předpoklad se potvrdil a současně se ukázalo, že odmísení je analogické jako u ostatních alkalicko-borito-křemičitých soustav. Oblast odmísení se skutečně nachází v blízkosti hrany $B_2O_3 - SiO_2$ příslušných ternárních diagramů.

Podle práce [12] se má se zvětšujícím se iontovým poloměrem alkálií zmenšovat oblast odmísení a snižovat konsolutní teplota kopule odmísení. Nebyl sice proveden dostatečný počet pokusů, aby mohla být stanovena velikost oblasti odmísení v rámci ternárního diagramu, ale u rubidné soustavy můžeme předpokládat s velkou pravděpodobností hranici odmísení s maximálním podílem SiO₂ pod 69 mol % (tedy mezi složením skel č. 14 a 15) oproti 88 % u analogického sodného a 72 % u draselného systému. U cesného systému leží hranice minimálního obsahu zřejmě nad 45 mol % SiO₂ (tedy nad složením skla č. 27) oproti 20 % SiO₂ u sodné a 40 % u draselné soustavy.

Při použití grafu závislosti konsolutní teploty t_k na iontovém poloměru a jeho rozšíření pro Rb a Cs (obr. 7) by kritická teplota pro soustavu Rb₂O—B₂O₃—SiO₂ měla být cca 560 °C. Experimentálně byla nalezena maximální teplota odmísení u skla č. 8, která činí 563 °C, což je v dobré shodě s předpokladem, a složení skla č. 8 leží zřejmě v blízkosti složení s kritickou teplotou odmísení.



Obr. 7. Závislost kritické teploty odmísení t_k na iontovém poloměru akalických iontů R.

U cesného systemu byla t_k extrapolována na 510 °C. Experimentálně byla pak určena nejvyšší teplota odmísení 490 °C. Vzhledem k malému počtu vzorků se sotva lze domnívat, že bylo dosaženo blízkosti konsolutní teploty.

Průběh závislosti konsolutní teploty $t_{\rm k}$ na Dietzelově díle pole Z/a^2 je podle práce [12] u soustav Li₂O—B₂O₃—SiO₂, Na₂O—B₂O₃—SiO₂ a K₂O—B₂O₃—SiO₂ lineární. Tato závislost zůstala prakticky lineární i po vynesení nejvyšších naměřených teplot v obou studovaných soustavách (obr. 8), což svědčí o blízkosti těchto nejvyšších zjištěných teplot konsolutním teplotám.



Obr. 8. Závislost kritické teploty odmísení t_{k} na Dietzelově síle pole alkalických iontů $Z|a^{2}$.

Poznámka

Po odevzdání této práce do tisku autorka zjistila, že stejnou problematikou se v poslední době zabývali také Galachov a kol. [15], kteří dospěli prakticky k stejným výsledkům. Poněkud vyšší hodnotu konsolutní teploty $t_{\rm k}$ u cesných skel (520 °C) lze vysvětlit mnohem delší dobou tepelného zpracování (až 570 °C).

LITERATURA

- [1] Voldánová J.: Odměšování boritých skel. Diplomová práce KTS VŠCHT, Praha 1979.
- [2] Voldánová J.: Ve sberníku: V. SILICHEM, ČS VTS Brno, 1981, s. 198-202.
- [3] Shaw R. R., Uhlmann D. R.: J. Amer. Ceram. Soc. 51, 377 (1968).
- [4] Macedo P. B., Simmons J. H.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 78A, 53 (1974).
- [5] Charles R. J., Wagstaff F. E.: J. Amer. Ceram. Soc. 51, 16 (1968).
- [6] Sastry B. S. R., Humel F. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 42, 81 (1959).
- [7] Galachov F. Ja., Aleksejeva O. S.: Izv. AN SSSR, Něorg. Matěr. 4, 2161 (1968).
- [8] Haller W., Blackburn H. D., Wagstaff F. E., Charles R. J.: J. Amer. Ceram. Soc. 53, 34 (1970).
- [9] Galachev F. Ja., Aleksejeva O. S.: Likvacionnyje javlenije v stěklach. Leningrad, Izd. Nauka, 1969, s. 64-67.

- [10] Skatulla W., Vogel. W., Wessel H.: Silikattechnik 9, 51, (1958).
- [11] Hood H. F., Nordberg M. E.: US patent 2, 106. 744.
- [12] Voldán J.: Proc. II of 11th Internat. Congress on Glass, ČS VTS, Praha 1977, s. 57—67.
 [13] Mukerji J.: Trans. Indian Cer. Soc. 30, 57 (1971).
- [14] Simpson H. E.: Glass Ind. 42, 189, 222 (1961).
- [15] Galachov F. Ja., Averjanov V. I., Vavilonova V. T., Arešev M. P. Fiz. chim. stěkla 7, 38 (1981).

SEPARATION IN THE SYSTEMS Rb,O--B,O3-SiO2 AND Cs2O-B2O3-SiO2

Jana Voldánová

Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, Prague

The study was concerned with establishing whether separation occurs in the systems Rb₂O- B_2O_3 —SiO₂ and Cs_2O — B_2O_3 —SiO₂ similarly to the other alkali borosilicate systems. In the systems in question separation was actually proved by electron micrographs. The critical separation temperatures were found to be lower than those of the other alkali borosilicate systems. The extent of separation is smaller and somewhat shifted towards the edge of the B_2O_3 —SiO₂ ternary diagram.

- Fig. 1. Separation of No. 1 glass at 450 °C characterized by development of isolated droplets, TEM.
- Fig. 2. Texture of No 1 separated glass at 480 °C showing initial stages of joining the separated droplets into larger formations, TEM.
- Fig. 3. Progressed stage of separation in No. 5 glass at 490 °C. The separated droplets are mutually joined into an almost continuous network, TEM.
- Fig. 4. Separated spherical formations in No. 6 glass, TEM.
- Fig. 5. More procressed stage of separation in No. 25 glass containing 3 mole % Cs20, TEM.
- Fig. 6. Texture of No. 24 separated glass likewise containing 3 mole % Cs2O, TEM.
- Fig. 7. Critical temperature of separation tk vs. ionic radius of alkali metal ion, R.
- Fig. 8. Critical temperature of separation $t_{\rm b}$ vs. Dietzel's field strength of alkali metal ions Z/a^2 .

PACCHOEHNE B CUCTEMAX Rb20-B2O3-SiO2 U CS20-B2O3-SiO2

Яна Волданова

кафедра технологии силикатов Химико-технологического института.] Прага

В предлагаемой работе исследуется, проходит ли в системах Rb2O-B2O3-SiO2 и Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ расслоение подобно как у щелочноборосиликатных систем. У рассматриваемых систем расслоение было доказано съемками, полученными посредством электронного микроскопа. Было установленно, что критические температуры рассло-ения ниже по сравнению с остальными щелочноборосиликатными системами. Область расслоения меньше и несколько смещается к грани B₂O₃-SiO₂ тернарной диаграммы.

- Рис. 1. Расслоение стекла № 1 при 450 °C, характеризованное образованием изолированных капель. ТЭМ.
- Рис. 2. Текстура расслоенного стекла № 1 при 480 °С, отличающаяся начинающимся соединением расслоенных капель в большеие скопления ТЭМ.
- Рис. 3. Высокая стадия расслоения стекла № 5 при температуре 490 °С. Расслоенные капли, взаимосвязянные в почти непрерымую решетку. ТЭМ. Рис. 4. Расслоенные пространственные формации стекла № 6. ТЭМ.
- Рис. 5. Высокая стадия расслоения стекла № 25, содержащего 3 мол % Сs20. ТЭМ. Рис. 6. Текстура расслоенного стекла № 24, содержащего также 3 мол % Сs20. ТЭМ.
- Рис. 7. Зависимость критической температуры расслоения t_k от ионного параметра щелочных ионов R.
- Рис. 8. Зависимость критической температуры расслоения 🗛 от силы поля Дицеля щелочных ионов Z/a².



Obr. 1. Odmísení skla č. 1 při 450 °C charakterizované vývojem izolovaných kapek. Zvětšeno 31 600 \times .



Obr. 2. Textura odmíseného skla č. 1 při 480 °C vyznačující se spojováním odmísených kapek ve větší útvary. Zvětšeno 31 600×.



Obr. 3. Pokročilé stádium odmísení u skla č. 5 při teplotě 490 °C. Odmísené kapky jsou navzájem propojeny v téměř spojitou sít. Zvětšeno 31 600×.



Obr. 4. Odmísené kulovité útvary u skla č. 6. Zvětšeno 31 600 \times .



Obr. 5. Pokročilejší stádium odmísení skla č. 25 obsahujícího 3 mol % Cs2O. Zvětšeno 31 600 \times .



Obr. 6. Textura odmíseného skla č. 24 obsahujícího rovněž 3 mol % Cs2O. Zvětšení 31 600 \times .