

KRYSTALIZAČNÍ VLASTNOSTI OLOVNATÝCH SKEL

LADISLAV ŠAŠEK, NGUYEN VAN TU, MILOSLAV BARTUŠKA

Katedra technologie silikátů VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha

Došlo 15. 9. 1982

Ve sledované soustavě Na_2O — K_2O — BaO — PbO — SiO_2 se vylučují fáze sanbornit a tridymit. Vzhledem k tékání PbO a K_2O dochází ke značné povrchové krystalizaci. Krystalizační schopnost se v uvedené soustavě výrazně mění v závislosti na chemickém složení skel [1]. Pro zachování nízkých hodnot krystalizační rychlosti je důležité dodržovat určité poměry mezi obsahem oxidů (PbO a BaO) a alkalickými oxidy (Na_2O a K_2O). Hodnoty krystalizačních vlastností v uvedené soustavě nemají aditivní charakter a není proto možno tyto hodnoty získat vypočtem.

ÚVOD

Krystalizace skla je vlastnost, která může podstatně ovlivnit kvalitu sklářských výrobků. Dochází k ní většinou v oblasti viskozit, vhodných pro tvarování v rozmezí 10^3 až 10^8 dPa . s. Krystalizace při ochlazování skloviny pod teplotou liquidus nenastává okamžitě. K růstu krystalů dochází konečnou rychlostí z určitého počtu nukleí, která vykazuje při určité teplotě maximální hodnotu. Interval zpracování je nutno volit tak, aby rychlosti vzniku i nárůstu nukleí ležely mimo oblast maxima a dosahovaly velmi nízkých hodnot. Proto je z technologického hlediska nutné znát u každé vyráběné skloviny teplotu liquidus, teplotu maximální krystalizační rychlosti, teplotu maximální rychlosti nukleace a jejich ovlivnění chemickým složením skloviny včetně identifikace vylučovaných krystalických fází.

TEORETICKÁ ČÁST

Teorie krystalizace

Ve sklovině při tepelném zpracování dochází k fluktuacím teploty, koncentrace složek, tlaku apod., tzn. že v jednotlivých částech skloviny nejsou tyto veličiny zcela konstantní, nýbrž kolísají kolem určitých rovnovážných poloh. Pravděpodobnost, že v určitém místě skloviny vznikne krystalický zárodek, roste se stupněm přesycení (tj. podchlazení) a souvisí s utvářením nestabilních mezistavů. V nejjednodušším případě si lze vznik nuklea představit srážkou či spojením několika částic, které se oddělí z homogenní kapalně fáze při dalším ochlazování nukleace.

Stabilita nuklea v podchlazené sklovině závisí na dvou faktorech. Volná entalpie skloviny při přeměně na pevnou látku klesá, avšak při vzniku zárodku se současně tvoří nový povrch a tím vzrůstá povrchová energie, a tím i volná entalpie. Při tom v prvopočátku u vznikajících zárodků je povrch ve srovnání s objemem (tedy poměr povrchu k objemu) velký, takže povrchová energie převládá. S postupujícím růstem se tento poměr zmenšuje a dochází k rovnováze mezi těmito energetickými stavy. Tím je definována kritická velikost nuklea. Tvorba takového kulovitěho zárodku není samovolná, ale je doprovázena uvedenou změnou volné entalpie. Celková změna volné entalpie soustavy pro částici kulovitěho tvaru o poloměru r je dána vztahem (1)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v, \quad (1)$$

kde ΔG je celková změna volné entalpie,

σ — povrchové napětí,

ΔG_v — objemová změna volné entalpie při přechodu skloviny do krystalického stavu (rozdíl mezi objemovou volnou entalpií skloviny a krystalu), která závisí na přechlazení a je dána vztahem (2)

$$G_v = -\frac{L \Delta T}{T_L}, \quad (2)$$

kde L je latentní teplo tání,

ΔT — podchlazení ($T_L - T$),

T_L — teplota liquidus.

Oba členy rovnice (1) tvoří dvě větve kladné (kvadratické) a záporné (kubické) paraboly. Tyto větve se sčítají a vytvoří celkovou funkci, která se vyznačuje maximem (v závislosti na r). Výpočet kritického poloměru: hledáme maximum funkce (3)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 8\pi r \sigma - 4\pi r^2 \Delta G_v \quad (3)$$

a získáme

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}. \quad (4)$$

Dosazením do vztahu (1) dojdeme k vyjádření aktivační energie tvorby zárodků (5).

$$\Delta G^* = 4\pi \frac{4\sigma^3}{(\Delta G_v)^2} - \frac{4}{3} \frac{8\sigma^3}{(\Delta G_v)^2} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2}. \quad (5)$$

Tvorba shluků menších než r^* není tedy dějem samovolným. Samovolně rostou shluky o poloměru $r \geq r^*$, protože další růst je již doprovázen poklesem volné entalpie soustavy, neboť poměr P/V (povrch/objem) je již výhodný. Částice, kde $r \geq r^*$, se nazývají nuklea.

Na základě statistiky pravděpodobností tepelných fluktuací byla odvozena rovnice pro rychlost nukleace v kondenzovaných soustavách, kde je růst zárodku řízen difúzním procesem, tj. rychlostí transportu částic na rozhraní tavenina — pevná fáze.

$$N = N_0 \exp \left(-\frac{\Delta G^* + Q}{kT} \right), \quad (6)$$

kde N je rychlost tvorby zárodků (množství zárodků za s. cm^{-3}),

N_0 — frekvenční faktor,

ΔG^* — maximální volná entalpie — aktivační energie tvorby zárodků,

Q — aktivační energie difúzního procesu.

Obecně se nedá určit velikost jednotlivých složek exponentu. Obvykle se předpokládá, že hodnota Q zůstává v určitém rozsahu teplot téměř konstantní, kdežto ΔG^* se snižující teplotou snižuje. Při malém podchlazení je ΔG^* velké (protože jmenovatel zlomku pravé strany rovnice (5) je malý, tj. ΔT je nepatrné (viz rovnice (2)) a z toho plyne malá nukleační rychlost (6). S rostoucím podchlazením jmenovatel zlomku pravé strany rovnice (5) vzrůstá a hodnota ΔG^* se

zmenšuje a je srovnatelná s hodnotou Q , až konečně při velkém podchlazení se stává zcela zanedbatelná ve srovnání s hodnotou Q , která je méně závislá na teplotě. Z toho lze vyvodit, že funkce $N = f(T)$ prochází maximem. Řešení lze podat také matematicky jako např. pro r^* . Touto problematikou se zabývali Volmer, Becker, Döring, Hillig, Turnbull a další. Názorově lze tento průběh vyjádřit např. takto:

U silně podchlazených tavenin je rychlost tvorby krystalizačních zárodků velmi malá vlivem velké viskozity matečné fáze, která zabraňuje pohybu částic nutných pro vytvoření krystalizačních zárodků. Naopak za zřetelně vyšších teplot, kdy viskozita taveniny je nízká a částice se tedy mohou snadněji shlukovat, již opět nedochází ke vzniku zárodků, protože tepelnými kmity dojde k jejich rozrušení dříve, než dorostou do požadované kritické velikosti r^* , kdy jsou stabilní. Závislost počtu zárodků v závislosti na teplotě prochází tedy maximem, to znamená, že existuje optimální teplota k vylučování krystalizačních zárodků.

Homogenní nukleace se vyskytují podstatně řidčeji než heterogenní nukleace, při níž dochází ke změnám na fázovém rozhraní, např. na cizím povrchu, na stěnách nádoby, na cizích částech v kapalině (prach) atd. V těchto případech je termodynamická bariéra nižší než v homogenní tavenině. Volnou entalpii heterogenní nukleace vyjádřil Turnbull:

$$\Delta G^* = f(\theta), \quad (7)$$

kde funkce $f(\theta)$ závisí na povaze cizího povrchu a její hodnota bývá obvykle nižší než 1. θ je úhel smáčení podložky (cizího povrchu) nově vznikající fáze. Mění-li se úhel θ od 0 až do 180°, je funkce $f(\theta)$ spojitá a roste v rozmezí hodnot 0 až 1.

Vlastní krystalizace: Zatím co vylučování nukleačních zárodků probíhá za nižších teplot obvykle v transformační oblasti skla (někdy ještě pod jeho bodem měknutí) tj. při vysokých viskozitách, kdy nedochází k většímu pohybu částic (neboť ke vzniku nuklea se využívají částice z nejbližšího okolí), je třeba k vlastní krystalizaci větší pohyblivosti částic, která je umožněna nižší viskozitou taveniny za vyšších teplot. Pro každé sklo existuje optimální krystalizační teplota. Rychlost krystalizace, která je při teplotě liquidus prakticky nulová, postupně s klesající teplotou vzrůstá a prochází maximem a dále následkem rostoucí viskozity klesá až k nule.

Rozdíl teplot mezi optimem nukleace a maximální krystalizační rychlosti bývá u normálních skel obvykle několik desítek stupňů. Teplotní vzdálenost těchto maxim je pro technologii výroby skla velmi důležitá.

Metody studia krystalizace

Existuje řada metod pro studium krystalizačních vlastností skelných materiálů. Největší nebezpečí krystalizace skel je v rozmezí viskozit $\eta = 10^3$ až 10^6 dPa . s. Stanovení teploty liquidus a teploty maximální krystalizační rychlosti skla se provádí většinou gradientovou metodou [2]. Krystalizační rychlost se vypočte ze vztahu (8)

$$KR = \frac{l}{2t}, \quad (8)$$

kde l — největší rozměr krystalu v tavenině (μm),

t — doba zahřívání (min).

Tohoto vztahu je možno použít v případě sférolitů nebo volně umístěných krystalů, jež rostou z určitého místa dvěma nebo více směry. U krystalů, jež rostly pouze jedním směrem z povrchového zárodku, je nutno hodnotu maximální délky krystalů dosadit do vztahu (8) vynásobenou dvěma.

Vliv chemického složení na krystalizační vlastnosti olovnatých skel

Stabilita olovnatých tří složkových skel se zhoršuje snižováním obsahu alkálií. Hirsch [3] prováděl výzkum na pěti olovnatých sklech základního složení: 33 % PbO, 67 % SiO₂, při změně obsahu K₂O od 6 do 14 %. U těchto vzorků se vylučoval jen jeden druh krystalů, a to jen na rozhraní sklo—vzduch, nikoliv ale na povrchu uzavřených bublin. SiO₂ se vylučoval ve formě cristobalitu.

Z diagramu závislosti konstant odskelnění na obsahu K₂O dospěl autor k těmto závěrům:

1. Překročí-li obsah K₂O 11,6 %, udávaný Zschimmerovým pravidlem, klesne teplota liquidus a s ní i teplota maximální krystalizační rychlosti téměř úměrně obsahu K₂O.

2. Krystalizační rychlost se rovněž snižuje se vzrůstajícím obsahem K₂O.

V práci [4] se uvádí, že Geppet a Dietzel se zabývali otázkou, jak dalece lze snížit obsah alkálií při konstantním obsahu PbO, aniž by došlo k odskelnění. Pro studium bylo použito čtyř skel, jejichž chemické složení je uvedeno v tab. I. Pokusy se prováděly v teplotním rozsahu 750 až 1200 °C. Vyloučené krystaly byly dvojího druhu, šestihhranné destičky, resp. dendrity tvaru kapradinového vějíře. Optické konstanty ukazovaly na tridymit a cristobalit.

Tabulka I

Chemické složení pokusných skel, uvedených v práci [4] na sledování krystalizačních vlastností olovnatých skel

Označení skel	Obsah jednotlivých oxidů ve hmotnostních procentech		
	PbO	K ₂ O	SiO ₂
1	25	13,8	61,2
2	30	12,4	57,6
3	35	11,1	53,9
4	40	9,7	50,3

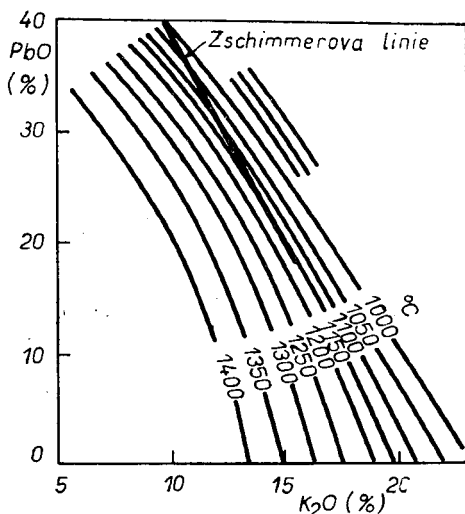
Tabulka II

Konstanty odskelnění čtyř zkoumaných skel [4]

Označení skel	Hodnoty sledovaných veličin		
	teplota liquidus (°C)	teplota maximální KR (°C)	KR _{max} (μm · min ⁻¹)
1	1230	1000	26
2	1140	965	14,5
3	1120	915	25,4
4	985	950	17,0

Autoři vypracovali pravoúhlý diagram systému K₂O—PbO—SiO₂ (obr. 1) v rozsahu technicky zajímavých skel s izotermami v rozpětí 850 až 1 400 °C. Do diagramu je zakreslena i Zschimmerova linie. Protíná izotermny mezi 1 000 až 1 150 °C. Zschimmerova linie má však širší význam mnohokrát potvrzený. Je

kompromisem, který nepředstavuje pouze optimum skel stabilních k odskelnění, ale zároveň skel s technicky vyhovující chemickou odolností. Chce-li se např. porovnat u dvou skel horní hranice odskelnění, nelze z praktického hlediska jednoduše srovnávat obě teploty, ale musí se srovnávat s ohledem na teplotu zpracování obou skel.



Obr. 1. Pravouhý diagram technologicky zajímavé části systému $K_2O—PbO—SiO_2$ podle Gepperta Dietzela [8] se zakreslenou Zschimmerovou linií. Čísla udávají teplotu liquidus.

Olovnaté křišťály a technická skla s 30 % PbO leží ve fázovém diagramu v oblasti $K_2O \cdot PbO \cdot 4 SiO_2$. Vyznačují se velmi nízkou teplotou liquidus mezi 720 až 740 °C a malou krystalizační schopností. Krystalizace u nich nastává i v provozních poměrech zřídka. Nejčastěji se na hladině olovnaté skloviny setkáme s cristobalitem nebo tridymitem, který vznikl zvýšenou koncentrací SiO_2 vytěkáním PbO do pecní atmosféry. Krystalizační centra se uvnitř skloviny tvoří velmi zřídka. Ve vanových pecích vznikají snáze, protože tam působí různé nečistoty jako heterogenní katalyzátory nukleace. U olovnatých křišťálů nedochází k zjevné separaci na nemísitelné fáze.

White a Silverman zkoumali charakteristiky odskelnění skel v rozsahu chemického složení ve hmot. %: SiO_2 54 až 78, PbO 8 až 20, $CaO + MgO$ 2 až 10, K_2O 0 až 6, Na_2O 6 až 16. Jako krystalické fáze určili tridymit a diopsid. Skla obsahující 16 % alkálií (část Na_2O je nahrazeno K_2O) a 6 % $CaO + MgO$ krystalují jako primární fáze devitrit a neznámá sloučenina. Je-li primární fáze tridymit, snižuje náhrada SiO_2 oxidem PbO nebo $CaO + MgO$ teplotu liquidus, přičemž náhrada $CaO + MgO$ způsobuje dvojnásobné snížení teploty liquidus než náhrada za PbO . Je-li primární fáze diopsid, jsou izotermy teploty liquidus pro všechny praktické účely rovnoběžné s čarami reprezentujícími konstantní obsah $CaO \cdot MgO$. To znamená, že při náhradě SiO_2 oxidem olovnatým se nezmění nikterak výrazně teplota liquidus.

Sklon k odskelnění je u barnatých skel menší než u vapenatých a nastává až ve sklech s 18 až 20 % BaO , kdy se při pozvolném chlazení tvoří ve skle krystalické fáze dvojkřemičitanu barnatého $BaO \cdot 2 SiO_2$ [5].

Současná přítomnost dvou nebo několika oxidů MeO má vliv na krystalizační schopnost skel, glazur a smaltů. Štejnberg [6] zkoumal skla o složení (mol. %): SiO_2 67,5, Al_2O_3 5,2, Na_2O 8,5, K_2O 3,0, MeO 16,0. Autor uvádí, že optimální poměr velkých a malých kationtů Me^{2+} aktivně zvyšuje schopnost tvorby skla. Krystalizační schopnost skel se snižuje v řadě



EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků skel

Chemické složení vzorků sledovaných skel vyplynulo z rozpisu úplného faktorového pokusu [7] pro čtyři nezávisle proměnné faktory (Na_2O , K_2O , BaO a PbO). Při sledování dvou základních hladin (maximální a minimální obsah jednotlivých oxidů) je počet skel dán hodnotou $2^4 = 16$. Chemické složení měřených skel je uvedeno v tab. III. Tavení skel bylo prováděno při teplotě 1 450 °C v silitové

Tabulka III

Souborné vyhodnocení krystalizačních vlastností olovnatých skel

Číslo skla	Chemické složení v hmot. %				Teplota liquidus (°C)	Teplota $KR_{\max}$ (°C)	$KR_{\max}$ ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	Kryst. fáze
	PbO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O				
1	18	3	5	3	1435	+	+	T
2	24	3	5	3	1405	+	+	T
3	18	7	5	3	1415	+	+	T
4	18	3	10	3	1296	1195	7,6	T
5	18	3	5	5	1364	+	+	T
6	24	7	5	3	1375	+	+	T + S
7	18	7	10	3	978	950	0,2	T
8	18	3	10	5	962	840	0,15	T
9	24	3	5	5	945	890	0,18	T
10	24	3	10	3	930	890	0,17	T
11	18	7	5	5	1340	1300	59	T
12	18	7	10	5	743	650	0,01	T + S
13	24	3	10	5	740	640	0,02	T
14	24	7	5	5	844	834	0,04	S
15	24	7	10	3	818	638	0,01	S
16	24	7	10	5	796	725	0,07	S
17	20	4	8	4	1190	1110	12,6	T
18	19	5	9,5	3,5	1070	980	0,86	T
19	21	5	7,5	4	934	882	0,14	T

+ rychlost krystalizace je velká, nelze určit přesně hodnotu

T — krystalická fáze tridymit

S — krystalická fáze sanbornit $\text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$

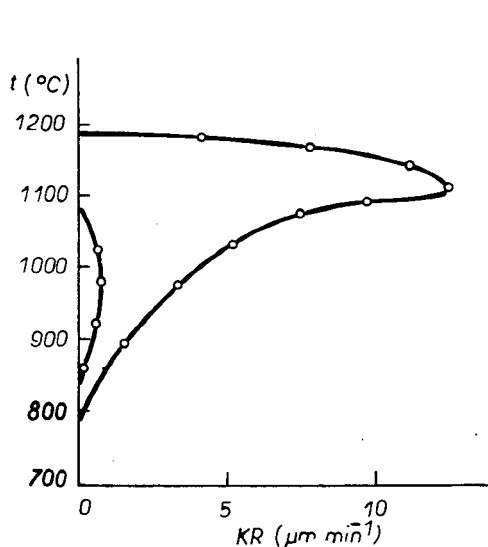
peci s automatickou regulací teploty. Skla pro sledování krystalizačních vlastností byla dále rozdrcena na velikost částic pod 0,3 mm a znovu přetavena v Pt kelfmích.

Metodika měření krystalizačních vlastností

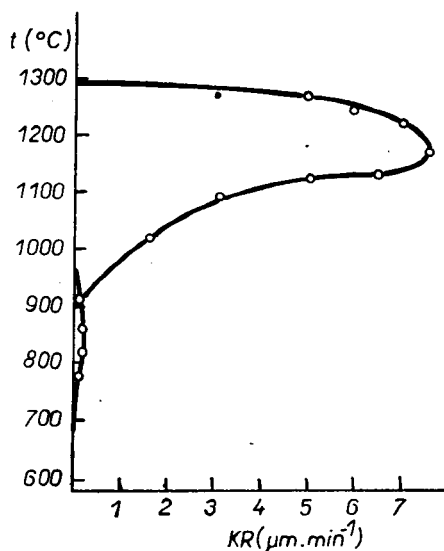
Pro stanovení teploty liquidus, teploty maximální krystalizační rychlosti a nukleační schopnosti byla použita metoda gradientová s platinovým můstkem. Vlastní vyhodnocování krystalizační rychlosti bylo prováděno mikroskopicky při 10násobném zvětšení. Určování vykrytalovaných fází bylo prováděno rovněž mikroskopem při zvětšení $400\times$.

Vyhodnocení naměřených dat a diskuse výsledků

Krystalizační vlastnosti sklovin proměřované soustavy byly sledovány gradientovou metodou. Výsledky hodnocení jsou souhrnně uvedeny v tab. III. Závislosti krystalizačních rychlostí na teplotě pro sledovaná skla jsou zpracovány graficky na obr. 2 až 7. Na každém grafu jsou nakresleny závislosti krystalizačních rychlostí (KR) na teplotě pro skla obsahujících stejná množství ($\text{PbO} + \text{BaO}$) a různá množství ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Pro skla, která mají velmi vysokou krystalizační schopnost nelze provést grafické porovnání. Tato skla mají vysokou rychlost nukleace a tvoří proto zakalená skla, u kterých nelze přesně pod mikroskopem změřit rozměry krystalů.



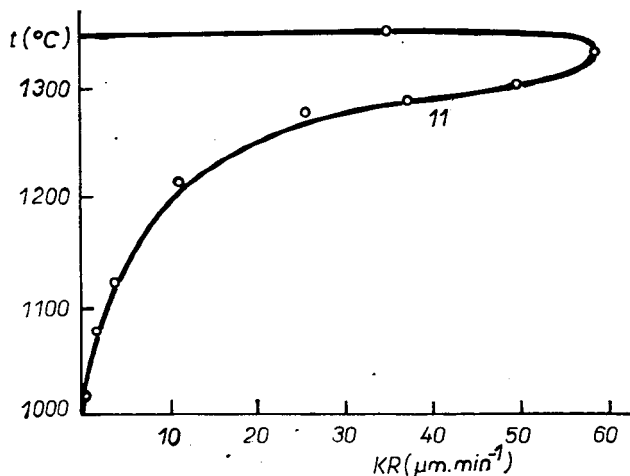
Obr. 2. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro skla 17 a 18.



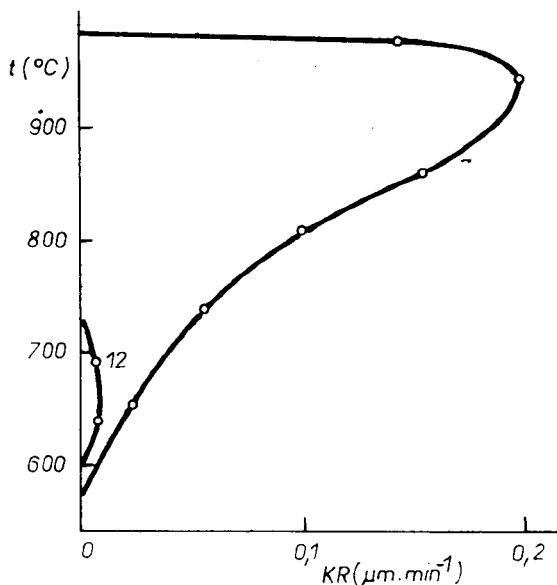
Obr. 3. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro skla 4 a 8.

Vzhledem k tomu, že ve sledované soustavě dochází k vylučování různých fází a ke značnému tékání složek při měření v gradientové peci, nemohlo být provedeno stanovení regresních rovnic pro výpočet teploty liquidus a krystalizační rychlosti z chemického složení skel (vyloučené fáze snabornit a tridymit).

Z naměřených hodnot lze konstatovat, že ve sledované soustavě se krystalizační rychlost výrazně mění v závislosti na chemickém složení skla.



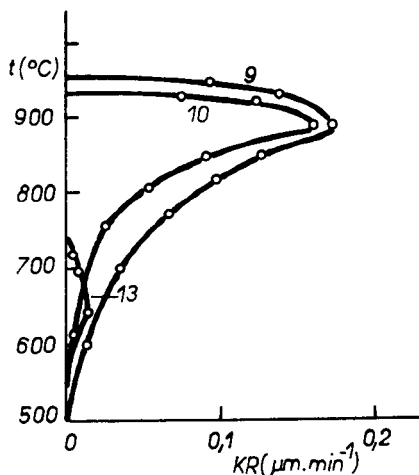
Obr. 4. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro sklo 11.



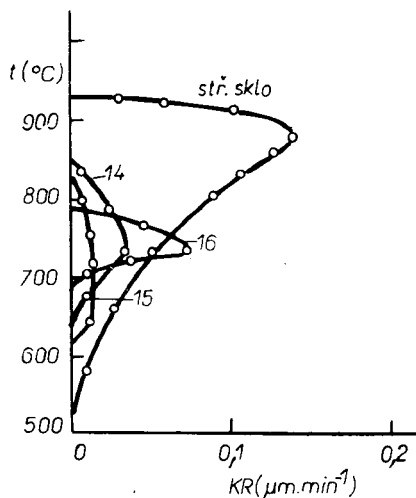
Obr. 5. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro skla 7 a 12.

Pro zachování malé krystalizační rychlosti je důležité sledovat a dodržovat určitý vztah mezi obsahem oxidů ($\text{PbO} + \text{BaO}$) a alkalickými oxidy ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Některé poměry jsou níže uvedeny:

- 18 % $\text{PbO} + 3\%$ BaO má být obsah alkálií větší než 15 %.
- 18 % $\text{PbO} + 7\%$ BaO má být obsah alkálií větší než 13 %.
- 24 % $\text{PbO} + 3\%$ BaO má být obsah alkálií větší než 10 %.
- 24 % $\text{PbO} + 7\%$ BaO má být obsah alkálií větší než 10 %.



Obr. 6. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro skla 9, 10 a 13.



Obr. 7. Závislost krystalizační rychlosti na teplotě pro skla 14, 15, 16 a sklo středové.

V této soustavě však krystalizační schopnost není vlastností aditivní. Určité množství alkálií může jak silně zvyšovat, tak i snižovat krystalizační schopnost skla, což potvrzují výsledky měření a hodnocení u ověřovacích skel 17, 18 a skla středového.

U olovnatého křišťálového skla je třeba věnovat velkou pozornost povrchové krystalizaci, způsobenétékáním složek (PbO a K_2O). Bylo stanoveno, že krystalické fáze, které se v uvedených sklech vylučují, jsou tridymit a sanbornit (obr. 8 až 21). Jejich morfologie je různá podle podmínek krystalizace.

ZÁVĚR

Krystalizace ovlivňuje viskozitu sklovin, která zpětně působí na rychlost nárůstu vzniklých krystalizačních zárodků (viz teplotní průběh krystalizace středového skla). Z hlediska provozu je nutno věnovat u sledované soustavy velkou pozornost i povrchové krystalizaci a krystalizaci na fázovém rozhraní skloviny a cizí pevné fáze. Hodnocení krystalizačních vlastností skla musí být prováděno nejen na základě stanovení krystalizační rychlosti, ale i na základě znalosti rychlosti tvorby krystalizačních zárodků. U skla č. 16 probíhá krystalizace v úzkém teplotním intervalu a s menším počtem krystalizačních zárodků než u skel 14 a 15. Pro technologii zpracování se proto jeví sklo 16 výhodnějším. Sanbornit ($\text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) se tvoří většinou u skel obsahujících 24 % PbO a 7 % BaO a dále u skel majících nízkou teplotu liquidus (pod 850 °C). Krystalizační schopnost sklovin této soustavy je velmi odlišná (od skloviny, ze které lze dostat sklo jen rychlým ochlazením až do skloviny, ve které vzniknou krystaly až po dlouhodobém temperování pod teplotou liquidus — 100 h).

Krystalizační schopnost sledované soustavy skel závisí hlavně na množství alkálií a na celkovém množství $\text{PbO} + \text{BaO}$. Krystalické fáze jsou tridymit a sanbornit. Sanbornit krystalizuje většinou jen u skel, která obsahují 7 % BaO . Existuje

určitá hranice pro množství alkálií, překročí-li se toto množství, výrazně se ovlivní krystalizační schopnost sklovin. Další zvyšování množství alkálií ovlivní krystalizační vlastnosti již jen nepatrně. Pozornost musí být věnována také povrchové krystalizaci, způsobené ochuzováním povrchu sklovin o těkavé složky.

Literatura

- [1] Šašek L., Bartuška M., VuVanThong: *Silikáty* 17, 207 (1973).
- [2] Šašek L. a kol.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [3] Hirsch W.: *Glastechn. Ber.* 10, 625 (1932).
- [4] Sridhar R., Jeffes J. H. E.: *Inst. Mining and Metall* 76, 44 (1967).
- [5] Kotšmid F.: *Suroviny*. Hutní sklářská příručka. SNTL, Praha 1974.
- [6] Štejnberg Ju. G.: *Stroncievyje glazury*. Strojizdat, Moskva 1967.
- [7] Šašek L.: *Silikáty* 15, 209 (1971).
- [8] Geppert R., Dietzel A.: *Sprechsaal* 67, 591 (1934).
- [9] White J. F., Silverman W. B.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 27, 81 (1944).

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

Ладислав Шашек, Нгуен Ван Ту, Милослав Бартушка

*кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт,
166 28 Прага*

Кристаллизацию исследовали в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ с помощью градиентного метода по Сильверману. Было установлено, что кристаллизация оказывает влияние на вязкость стекломассы, которая обратно оказывает влияние на скорость роста образовавшихся кристаллизационных зародышей. Далее у всех рассматриваемых стекол установили кристаллизацию на поверхности, которая повышается влиянием понижения содержания летучих компонентов на поверхности стекломассы. Выделяющимися фазами являются санборнит ($\text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) и тридимит. Санборнит преимущественно образуется у стекол, имеющих низкую температуру ликвидус (ниже 850°C) и содержащих 24 % PbO и 7 % BaO . Далее было установлено, что кристаллизационная способность рассматриваемой системы стекол зависит главным образом от количества щелочей и от общего содержания $\text{PbO} + \text{BaO}$.

Рис. 1. Прямоугольная диаграмма с технологической точки зрения интересной части системы $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ по Гепперту и Дичеллу с нанесенной на ней линией Шиммера. Цифры обозначают температуру ликвидус.

Рис. 2. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекол 17 и 18.

Рис. 3. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекол 4 и 8.

Рис. 4. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекла 11.

Рис. 5. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекол 7 и 12.

Рис. 6. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекол 9, 10 и 11.

Рис. 7. Зависимость кристаллизационной скорости от температуры для стекол 14, 15, 16 и для центрального стекла.

Рис. 8. Кристаллизация тридимита в стекле № 1 при температуре 1410°C .

Рис. 9. Кристаллизация тридимита и санборнита в стекле № 6 при температуре 1360°C .

Рис. 10. Кристаллизация тридимита в стекле № 10 при температуре 885°C .

Рис. 11. Кристаллизация тридимита в стекле № 11 при температуре 1298°C .

Рис. 12. Поверхностная кристаллизация санборнита в стекле № 14 при температуре 820°C .

Рис. 13. Кристаллизация тридимита в стекле № 17 при температуре 1080°C .

Рис. 14. Кристаллизация санборнита в стекле № 16 при температуре 724°C .

Рис. 15. Кристаллизация санборнита в стекле № 16 при температуре 724°C , перекрещенные николи.

Рис. 16. Кристаллизация тридимита в центральном стекле при температуре 660°C .

Рис. 17. Кристаллизация тридимита в центральном стекле при температуре 720°C .

- Рис. 18. Кристаллизация тридимита в центральном стекле при температуре 827 °C.
 Рис. 19. Кристаллизация тридимита в центральном стекле при температуре 900 °C.
 Рис. 20. Кристаллизация тридимита в центральном стекле при температуре 912 °C.
 Рис. 21. Кристаллизация тридимита в стекле № 17 при температуре 1 210 °C, кристаллизация на разделе платина-стекло.

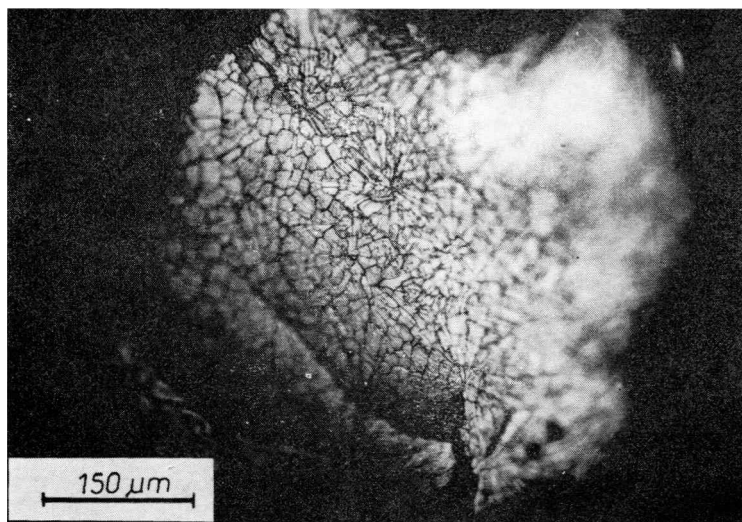
CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF LEAD GLASSES

Ladislav Šašek, Nguyen Van Tu, Miloslav Bartuška

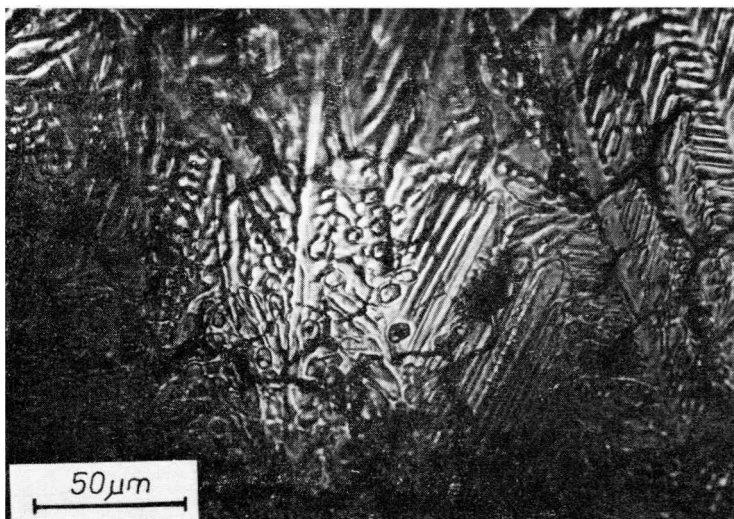
Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

The crystallization was examined in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ by the gradient method after Silvermann. Crystallization was found to affect the viscosity of glass, and this in turn influences the rate of growth of the arising crystallization nuclei. All the glasses followed were found to be subject to surface crystallization which is promoted by the loss of volatile components from the surface of glass melts. The precipitating phases are sanbornite ($\text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) and tridymite. Sanbornite is mostly formed in glasses having a low liquidus temperature (below 850 °C) and containing 24 % PbO and 7 % BaO . The crystallization ability of the given system of glasses was further found to depend above all on the content of alkalies and on the total content of $\text{PbO} + \text{BaO}$.

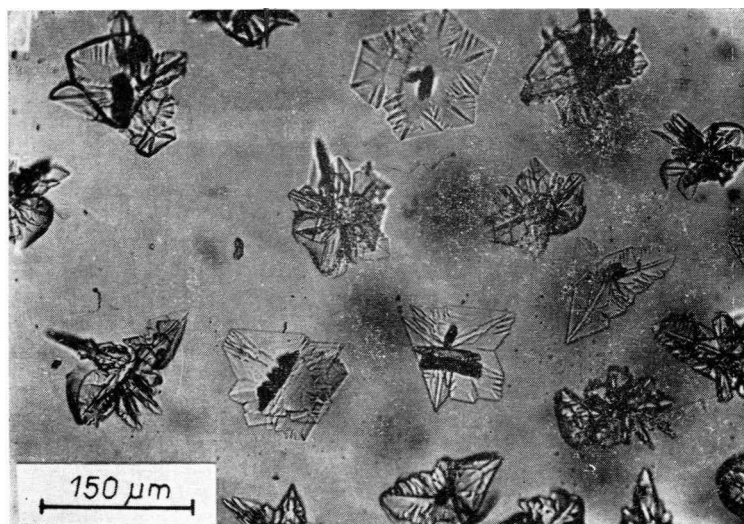
- Fig. 1. Rectangular diagram of the technologically interesting part of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ after Geppert and Dietzel⁸ with Zschimmer's line drawn in. The numbers specify the liquidus temperature.
- Fig. 2. Dependence of crystallization rate on temperature for glasses 17 and 18.
- Fig. 3. Dependence of crystallization rate on temperature for glasses 4 and 8.
- Fig. 4. Dependence of crystallization rate on temperature for glass 11.
- Fig. 5. Dependence of crystallization rate on temperature for glasses 7 and 12.
- Fig. 6. Dependence of crystallization rate on temperature for glasses 9, 10 and 13.
- Fig. 7. Dependence of crystallization rate on temperature for glasses 14, 15, 16 and the median glass.
- Fig. 8. Crystallization of tridymite in glass No. 1 at 1 410 °C.
- Fig. 9. Crystallization of tridymite and sanbornite in glass No. 6 at 1 360 °C.
- Fig. 10. Crystallization of tridymite in glass No. 10 at 885 °C.
- Fig. 11. Crystallization of tridymite in glass No. 11 at 1 298 °C.
- Fig. 12. Surface crystallization of sanbornite in glass No. 14 at 820 °C.
- Fig. 13. Crystallization of tridymite in glass No. 17 at 1 080 °C.
- Fig. 14. Crystallization of sanbornite in glass No. 16 at 724 °C.
- Fig. 15. Crystallization of sanbornite in glass No. 16 at 724 °C, crossed nicols.
- Fig. 16. Crystallization of tridymite in median glass at 660 °C.
- Fig. 17. Crystallization of tridymite in median glass at 720 °C.
- Fig. 18. Crystallization of tridymite in median glass at 827 °C.
- Fig. 19. Crystallization of tridymite in median glass at 900 °C.
- Fig. 20. Crystallization of tridymite in median glass at 912 °C.
- Fig. 21. Crystallization of tridymite in glass No. 17 at 1 210 °C, crystallization at the platinum-glass interface.



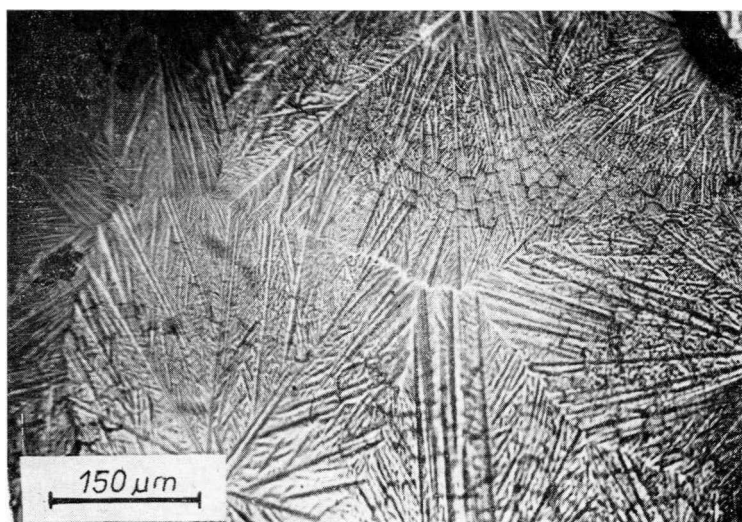
Obr. 8. Krystalizace tridymitu skla č. 1 při teplotě 1 110 °C.



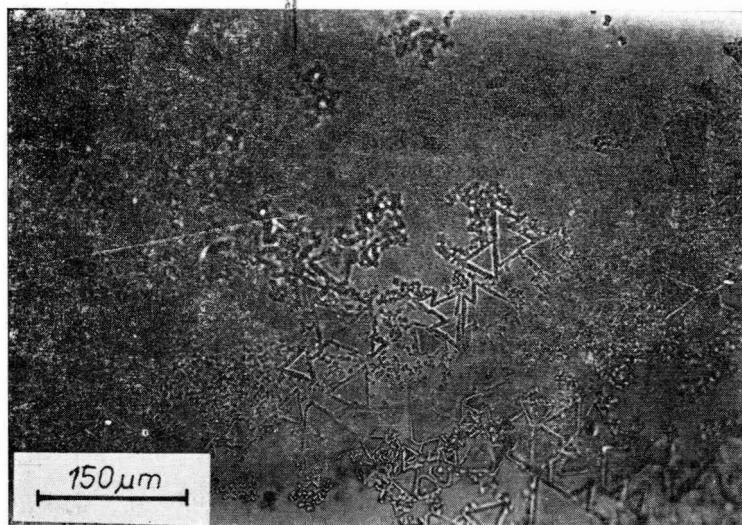
Obr. 9. Krystalizace tridymitu a sanbornitu skla č. 6 při teplotě 1 360 °C.



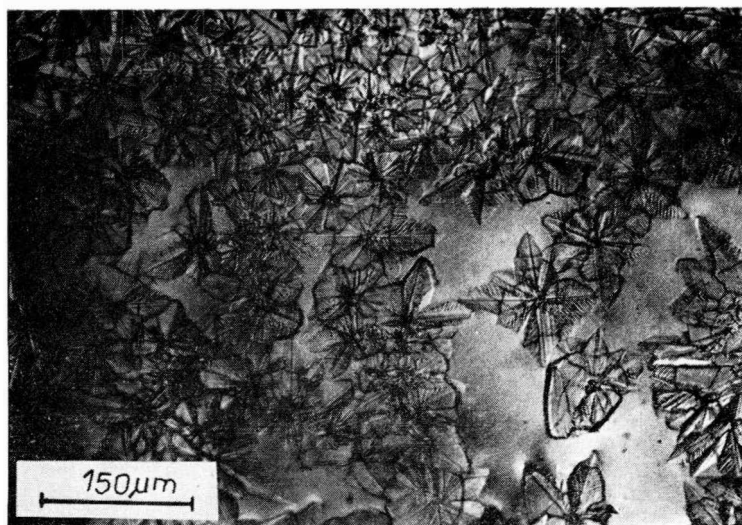
Obr. 10. Krystalizace tridymitu ve sklé č. 10 při teplotě 885 °C.



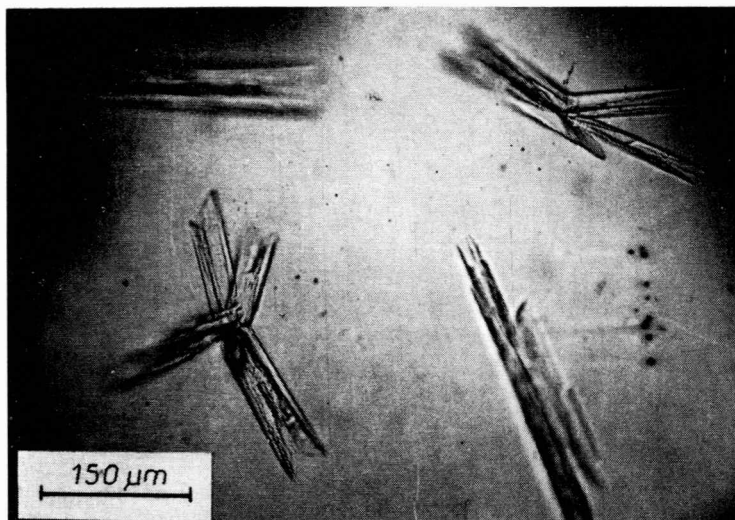
Obr. 11. Krystalizace tridymitu ve sklé č. 11 při teplotě 298 °C.



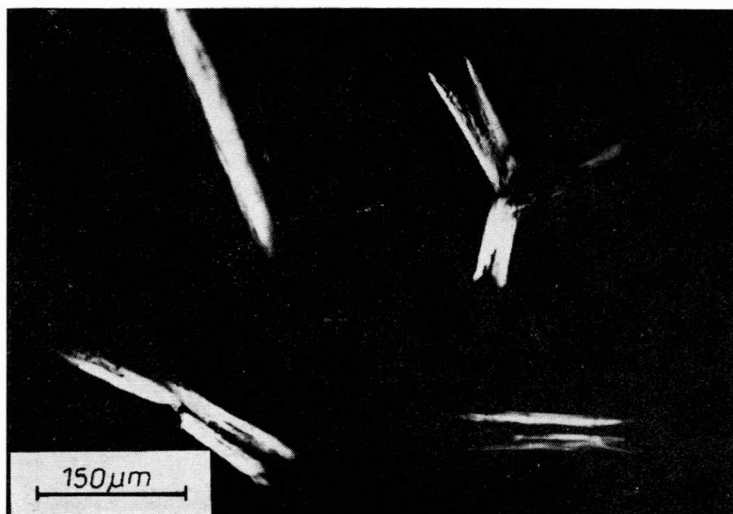
Obr. 12. Povrchová krystalizace sanbornitu ve skle č. 14 při teplotě 820 °C.



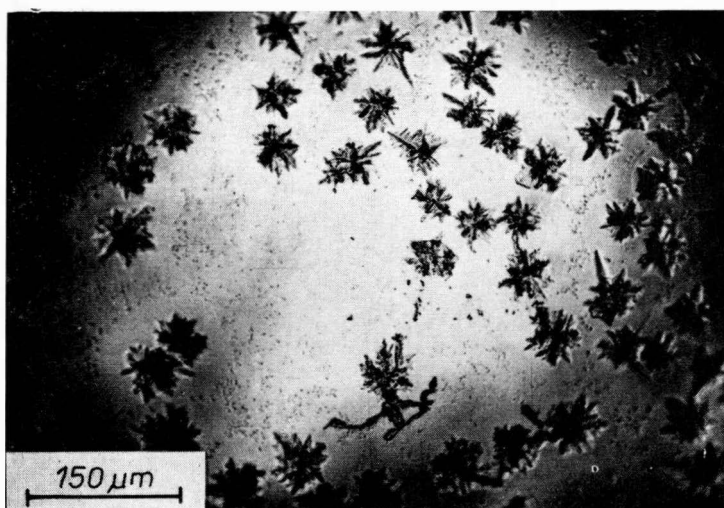
Obr. 13. Krystalizace tridymitu ve skle č. 17 při teplotě 1 080 °C.



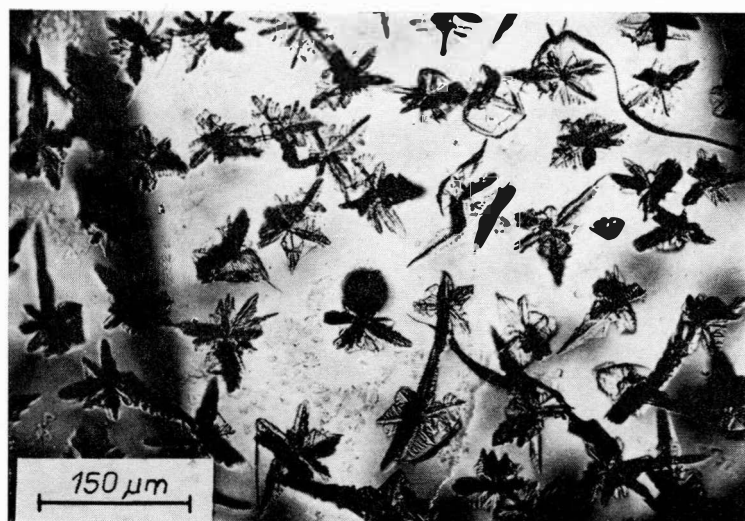
Obr. 14. Krystalizace sanbornitu ve skle č. 16 při teplotě 724 °C.



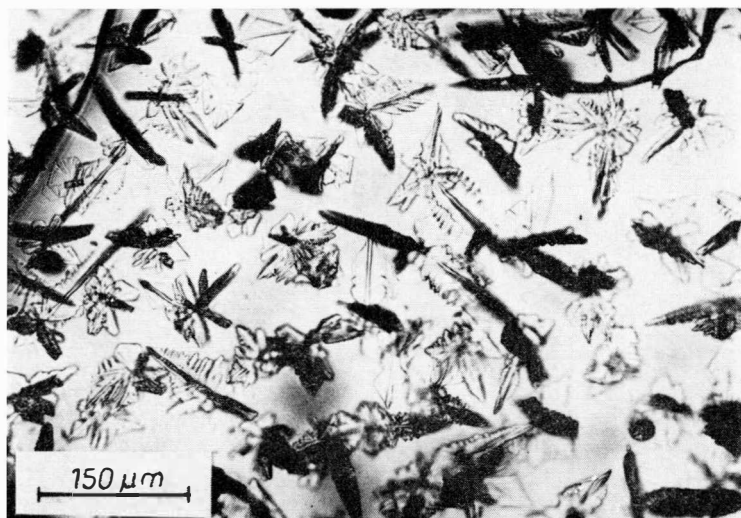
Obr. 15. Krystalizace sanbornitu ve skle č. 16 při teplotě 724 °C, × nikoly.



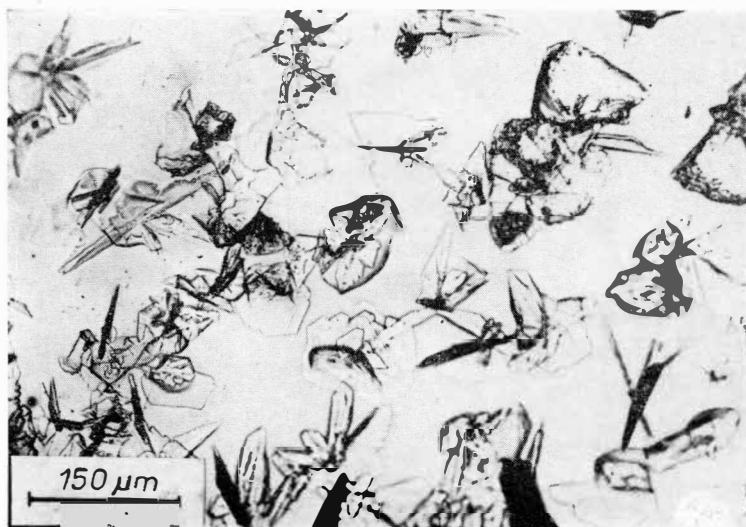
Obr. 16. Krystalizace tridymitu ve středovém skle při teplotě 660 °C.



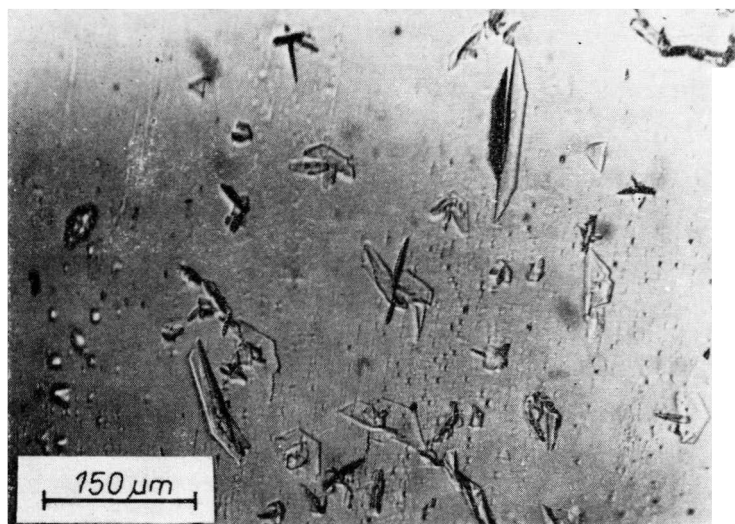
Obr. 17. Krystalizace tridymitu ve středovém skle při teplotě 720 °C.



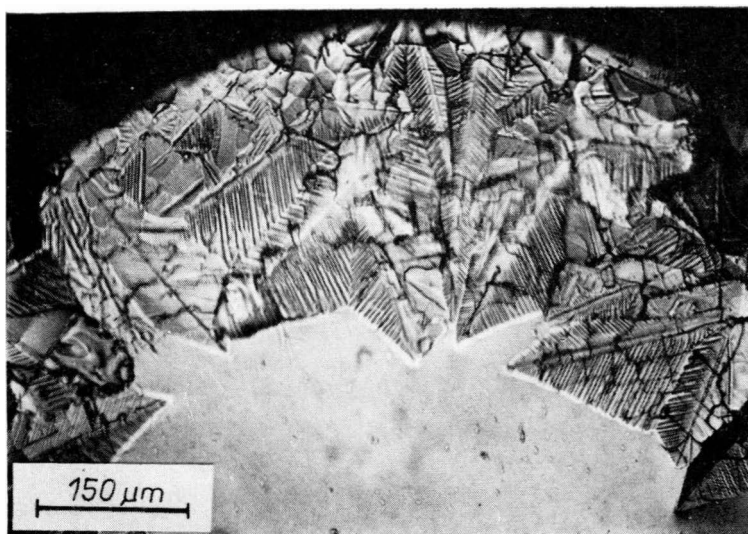
Obr. 18. Krystalizace tridymitu ve středovém skle při teplotě 827 °C.



Obr. 19. Krystalizace tridymitu ve středovém skle při 900 °C.



Obr. 20. Krystalizace tridymitu ve středovém skle při teplotě 912 °C.



Obr. 21. Krystalizace tridymitu ve skle č. 17 při teplotě 1 210 °C, krystalizace na rozhraní platina—sklo.