

ODOLNOST SKLA SIMAX PROTI VODĚ PO TEPELNÉM ZPRACOVÁNÍ V OBLASTI TRANSFORMAČNÍHO INTERVALU

VLADIMÍR NOVOTNÝ, JAN KAVKA

Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové

Došlo 27. 9. 1984

Byla měřena odolnost skla Simax proti vodě po jeho izometrické výdržci na teplotách 460—540 °C po dobu až 2200 h. Při dlouhodobější výdržci bylo prokázáno odměšování skla za teplot až 70 °C pod dilatometrickou transformací teplotou t_g . Odolnost skla proti vodě se výrazně zhoršuje po tepelném zpracování již při teplotě 500 °C, tj. 30 °C pod t_g . Doba tepelného zpracování, po níž sklo přechází do II., III. až IV. třídy odolnosti, klesá exponenciálně s rostoucí teplotou.

ÚVOD

Boritokřemičitá skla typu Pyrex, mezi něž patří i československé sklo Simax se všeobecně vyznačují dobrou chemickou odolností. Správně utavené a vychlazené sklo Simax má odolnost proti vodě stanovenou drťovou zkouškou podle [1] přibližně v rozsahu 0,05—0,09 ml 0,01N HCl na 1 g drtě, tj. patří do I. třídy odolnosti. Brzy po zavedení výroby skla Simax se však ukázalo, že jeho chemická odolnost je silně závislá na podmínkách tavení a především na tepelném zpracování utaveného skla. Fanderlik, Schill a Volf [2] experimentálně prokázali, že se tepelným zpracováním při 550 °C odolnost skla Simax proti vodě postupně zhoršuje až do V. třídy odolnosti. Přitom první změny odolnosti pozorovali po 2 h tepelného zpracování již na teplotě 460 °C. Za příčinu pozorovaných radikálních změn označili fázovou separaci skla, přičemž tato hypotéza byla podporována především opětovným zlepšováním odolnosti fázově odměšovaného skla při jeho (dalším) tepelném zpracování na teplotě 700 °C.

Novější práce Takamoriho a Tomozawy [3]—[5] plně potvrdily, že zvýšená rychlost vyluhování řady boritokřemičitých skel včetně Pyrexu je způsobena odměšením těchto skel. Ve skle Pyrex vzniká odměšení při tepelném zpracování za teplot pod 649 °C [6]. Spodní hranice teplotního intervalu, v němž skla typu Pyrex odměšují, již není přesně určena: protože postup odměšování je při nižších teplotách značně pomalejší, záleží zde velmi na citlivosti metody použité pro indikaci odměšení a na době tepelného zpracování. V pracích [3]—[5] je jako nejnižší teplota uváděno 550 °C resp. 545 °C [6].

Pohodělá ve své diplomové práci [7] proměřila podrobně odolnost Simaxu proti vodě po tepelném zpracování v rozmezí 560—650 °C po dobu 1—6 h a pro srovnání stanovila odolnost dvou zahraničních boritokřemičitých skel (Pyrex-France a Duran) po 4 h zpracování v téměř rozmezí teplot. Výsledky ukázaly, že již po 3 hodinách zpracování na některých teplotách se odolnost proti vodě zhorší až do III. třídy. Zároveň v souladu se závěry práce [5] se projevil dvojitý protichůdný vliv teploty na velikosti vyluhování: s klesající teplotou roste rozdíl složení obou odměšených fází a tím roste i konečné rovnovážné vyloužené množství (po příslušné době tepelného zpracování); zároveň však klesá rychlost odměšování a ustavování rovnovážného složení odměšených fází, takže po stejné době tepelného zpracování může v některých

případech být vyloužené množství při nižší teplotě naopak menší. S prodloužením doby tepelného zpracování se však vyloužené množství dále zvětšuje až na konečnou rovnovážnou hodnotu.

Všechny výše uvedené práce, jak již bylo naznačeno, se zabývaly vlivem tepelného zpracování nad transformační teplotou. Nad to původní Simax, proměřovaný v [2], neobsahoval na rozdíl od současného složení K₂O, který zpomaluje odměšování. Zůstala tedy otevřená otázka, zda se chemická odolnost boritokřemičitých skel nezačíná zhoršovat již po tepelném zpracování za teplot kolem 500 °C. Přitom tato otázka je v praxi dosti důležitá — při chlazení se tlustostěnné výrobky udržují poměrně dlouhou dobu na teplotě 520–540 °C a nelze předem vyloučit, že se fázová separace a tím i zhoršení chemické odolnosti neprojeví již po tomto tepelném zpracování. Z toho důvodu jsme se rozhodli proměřit odolnost skla Simax proti vodě po jeho izotermické výdrži na teplotách 460–540 °C po dobu od 1 do 24 až 2200 hodin. Šlo vlastně o doplnění práce [7] o oblast teplot, která připadá v úvahu při běžném chlazení simaxových výrobků, a která je tedy z výrobního hlediska značně důležitá.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K měření jsme použili bločky skla Simax z k. p. Sklárny Kavalier, závod Sázava. Průměrné složení skla bylo (v hmot. %): 79,1 % SiO₂; 13,8 % B₂O₃; 2,2 % Al₂O₃; 0,1 % CaO; 3,9 % Na₂O; 0,9 % K₂O, dilatometrická transformační teplota $t_g = 530$ °C. Tepelné zpracování vzorků jsme prováděli v laboratorní elektrické peci, a to při teplotách 460, 480, 500, 520 a 540 °C. Rozsah dob tepelného zpracování se měnil s teplotou: pro 460 a 480 °C od 24 h do 2200 resp. do 200 h, pro 500 °C a výše od 1 h do 100 h resp. do 24 h.

Odolnost proti vodě jsme měřili drťovou zkouškou při 98 °C podle ČSN 70 0531 [1]. Každý bloček jsme po tepelném zpracování rozřízali na dvě poloviny, které byly potom proměřeny nezávisle na sobě. Každá hodnota odolnosti tedy představuje aritmetický průměr ze dvou nezávislých hodnot.

VÝSLEDKY

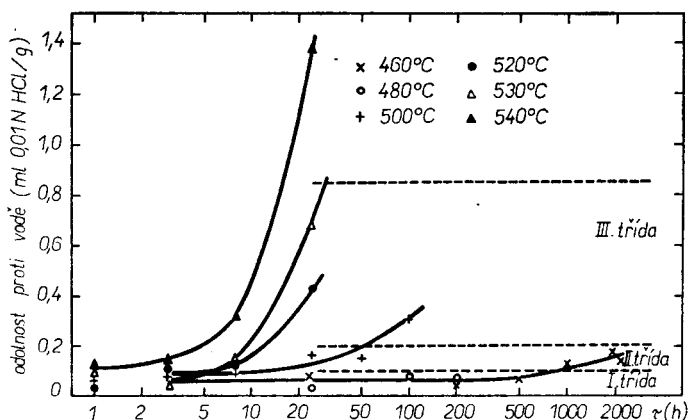
Získané odolnosti tepelně zpracovaných skel proti vodě jsou souhrnně uvedeny v tabulce I. Hodnota 0,06 v prvním sloupci je odolnost proti vodě původních nezpracovaných vzorků, vychlazených ve výrobním závodě.

Tabulka I

Odolnost proti vodě tepelně zpracovaných vzorků skla Simax v ml 0,01 N HCl na 1 g drtě.
 t — teplota výdrže, τ — doba výdrže

t [°C]	τ [h]											
	0	1	3	8	24	50	100	200	500	1000	2000	2200
460		—	—	—	0,08	—	—	0,05	0,07	0,13	0,18	0,14
480		—	—	—	0,03	—	0,08	0,07	—	—	—	—
500	0,06	0,08	0,08	0,12	0,16	0,15	0,31	—	—	—	—	—
520		0,07	0,09	0,13	0,43	—	—	—	—	—	—	—
530		0,10	0,07	0,14	0,68	—	—	—	—	—	—	—
540		0,11	0,15	0,32	1,38	—	—	—	—	—	—	—

Pro názornější představu jsou průběhy odolností v závislosti na době tepelného zpracování graficky znázorněny v semilogaritmickém měřítku na obr. 1, v jehož pravé části jsou vyneseny hranice tříd odolnosti proti vodě. Úsečka v levé dolní části obrázku představuje rozptyl odolností původních nezpracovaných vzorků.



Obr. 1. Odolnost proti vodě skla Simax po jeho tepelném zpracování po dobu τ .

DISKUSE

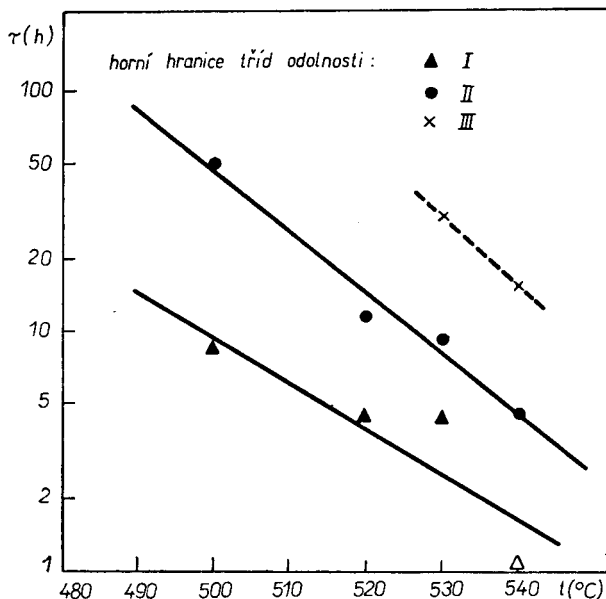
Výsledky měření ukázaly, že odolnost skla Simax proti vodě se zhoršuje po tepelném zpracování již hluboko pod transformační teplotou. Z obrázku 1 je vidět, že při teplotách 460 a 480 °C se hydrolytická odolnost až do 500 h nemění více, než činí přesnost měření; avšak po tepelném zpracování po dobu 1000 a více hodin se odolnost vzorků zhoršuje do II. třídy. Při teplotě 500 °C se vzorky dostávají do II. třídy odolnosti již po necelých 10 hodinách a po 50 h přecházejí až do III. třídy. S rostoucí teplotou se doba přechodu do III. třídy dále zkracuje až pod 10 h pro tepelné zpracování při 540 °C. Při nejvyšších dvou teplotách, tj. 530 a 540 °C, se odolnost vzorků proti vodě zhoršuje až do IV. třídy, a to po 30 h (malá extrapolace naměřených výsledků) resp. po 16 hodinách.

Ve srovnání se staršími výsledky sledování odolnosti skla Simax proti vodě [2], kdy byly při teplotě 460 °C pozorovány první změny již po 2 hodinách, je současné sklo Simax výrazně odolnější — při 460 °C se výluh začíná zvětšovat až po 500 h. Tato větší odolnost proti vodě je pravděpodobně způsobena zavedením K_2O do skla; draslík, který v původním Simaxu nebyl obsažen, výrazně zpomaluje průběh odměšování skla [2, 8].

Přesto však bylo i v současném skle Simax zjištěno zhoršování odolnosti proti vodě, a tedy odměšování po dostatečně dlouhé výdrži již na teplotě 460 °C. Z výsledků vyplývá, že sledování odolnosti proti vodě je velmi vhodnou metodou pro detekci odměšování a že je možno tento děj sledovat pomocí uvedeného měření již v samotných počátcích. Na rozdíl od obvykle publikovaných výsledků byla prokázána separace fází v boritokřemičitém skle za teplot až 70 °C pod dilatometrickou transformační teplotou.

Pro praxi je zajímavá závislost doby přechodu do vyšší třídy odolnosti proti vodě na teplotě zpracování. Tyto závislosti jsou pro přechod z I. do II., ze II. do III.

a ze III. do IV. třídy znázorněny na obr. 2. Je vidět, že v prvním přiblížení jsou tyto závislosti v semilogaritmickém měřítku přímkové, tj. logaritmus doby tepelného zpracování klesá lineárně s příslušnou teplotou. Přestože určení hranice I. třídy odolnosti (nejnižší přímka) trpí nepřesnostmi při měření malých výluhů, mohou výsledky uvedené na obr. 2 sloužit jako vodítko při posuzování možného vlivu tepelného zpracování na hydrolytickou odolnost skla.



Obr. 2. Doba τ tepelného zpracování skla Simax, potřebná pro přechod do vyšších tříd odolnosti proti vodě, v závislosti na teplotě zpracování t .

ZÁVĚR

Byla proměřena odolnost skla Simax proti vodě po jeho tepelném zpracování při teplotách $460 \div 540$ °C. Ukázalo se, že při teplotách do 480 °C se odolnost proti vodě začíná zhoršovat zhruba po 500 h tepelného zpracování. S rostoucí teplotou se zhoršování odolnosti zrychluje, při 540 °C přechází sklo Simax do IV. třídy odolnosti již po 16 hodinách a do II. třídy přibližně po 1 hodině tepelného zpracování. Doba tepelného zpracování, po níž sklo přechází do vyšší třídy odolnosti proti vodě, klesá exponenciálně s rostoucí teplotou.

Při dlouhodobější výdrži bylo prokázáno odměšování skla Simax za teplot až 70 °C pod dilatometrickou transformační teplotou. Odolnost skla proti vodě se výrazněji zhoršuje při tepelném zpracování na teplotě již zhruba 30 °C pod t_g . Toto chování boritokřemičitých skel je třeba v praxi respektovat, např. při návrzích dlouhodobého chlazení tlustostěnných výrobků.

Literatura

- [1] ČSN 70 05 31 Stanovení odolnosti skla proti vodě při 98 °C. Drťová zkouška. 1973.
- [2] Fanderlík M., Schill F., Volf M. B.: Věda a výzkum v průmyslu sklářském 5, 61 (1958).
- [3] Tomozawa M., Takamori T.: J. Am. Ceram. Soc. 60, 301 (1977).
- [4] Tomozawa M.: J. Am. Ceram. Soc. 61, 440 (1978).
- [5] Takamori T., Tomozawa M.: J. Am. Ceram. Soc. 61, 509 (1978).
- [6] Simmons J. H. aj.: NBS Technical Note 792, Nat. Bureau of Standards, September 1973.
- [7] Pohořelá Z.: Odměšování skla Simax při tepelném zpracování. Diplomová práce, VŠCHT, Praha 1980.
- [8] Voldán J.: Informativní přehled SVÚS 1974, č. 1.

ВОДОСТОЙКОСТЬ СТЕКЛА SIMAX ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
В ТРАНСФОРМАЦИОННОМ ИНТЕРВАЛЕ

Владимир Новотны, Ян Кавка

*Государственный научно-исследовательский институт стекла,
501 92 Градец Кралове*

Измеряли водостойкость боросиликатного стекла Simax испытанием боем согласно ČSN 70 0531 (отвечает ISO R 719) после его термической выдержке при температурах 460—540 °C во время до 2200 часов. Было доказано, что водостойкость ухудшается после термической обработки уже губоко ниже температуры трансформации. При температурах 460 и 480 °C переходит стекло во второй класс гидролитической стойкости (больше чем 0,1 мл 0,01 N HCl на 1 г боя) приблизительно после 1000 часов термической обработки. Скорость ухудшения стойкости растет экспоненциально с повышающейся температурой обработки: при обработке при 500 °C переходит стекло приблизительно после 10 часов во второй класс и после 50 часов в третий класс (больше чем 0,2 мл 0,01 N HCl на 1 г боя). После обработки при 530 и 540 °C переходит стекло в четвертый класс гидролитической стойкости (больше чем 0,85 мл 0,01 N HCl (r)), а именно после 30 или 16 часов. Причиной ухудшения стойкости, как видно, является фазовое разделение стекла, которое при приводимых температурах до 70 °C ниже дилатометрической трансформационной температуры определяется другими методами весьма затруднительно. Установленное ухудшение гидролитической стойкости боросиликатных стекол приходится на практике учитывать например при проектировании длительного охлаждения толстостенных изделий.

Рис. 1. Водостойкость стекла Simax после его термической обработки во время τ .

Рис. 2. Время τ термической обработки стекла Simax, необходимое для перехода в более высокие классы водостойкости, в зависимости от температуры обработки t .

THE RESISTANCE OF SIMAX GLASS TO WATER FOLLOWING
HEAT TREATMENT IN THE TRANSFORMATION INTERVAL

Vladimír Novotný, Jan Kavka

State Glass Research Institute, 501 92 Hradec Králové

The resistance of the Simax borosilicate glass to water was determined by the ground glass test to ČSN 70 0531 (corresponds to ISO R 719) following its isothermal holding at 460 to 540 °C for periods of up to 2200 hours. The resistance to water was shown to deteriorate as a result of heat treatment already far below the transformation temperature. At temperatures of 460 and 480 °C, the glass passes into class II of hydrolytic durability (more than 0.1 ml of 0.01N HCl per 1 g of ground glass) after about 1000 hours of heat treatment. The rate of decrease in durability increases exponentially with increasing heat treatment temperature: on heat treatment at 500 °C, the glass passes into class II within less than 10 hours, and into class III after 50 hours (more than 0.2 ml of 0.01N HCl per 1 g of ground glass). Following heat treatment at 530 and 540 °C, the glass passes down to class IV of hydrolytic durability (more than 0.85 ml of 0.01N HCl per 1 g of ground glass), after 30 and 16 hours respectively.

This deterioration of durability is obviously due to phase separation of the glass, which can be assessed with utmost difficulty at the above temperatures which are up to 70 °C below the dilatometric transformation temperature. This decreased hydrolytic durability of borosilicate glasses should be taken into account in practice e.g. when designing long-term annealing of thick-walled ware.

Fig. 1. Resistance to water of Simax glass after its heat treatment for period τ .

Fig. 2. Time τ of heat treatment of Simax glass, required for transition to higher hydrolytic classes, in terms of heat treatment temperature t .

BIOCHEMIE A ANORGANICKÁ CHEMIE jsou často pokládány za zcela odlišné vědní obory. Je však již dlouho známo, že živé buňky dovedou akumulovat, chemicky modifikovat a využívat ionty kovů k syntéze enzymů. Krystalické minerály mohou být deponovány nebo asimilovány specializovanými buňkami za tvorby kostí nebo skořápek. Kostí jsou patrně nejlepším příkladem živé tkáně, v níž se buněčná protoplazma a anorganický materiál integrují v konstrukční matici.

Ještě užší souvislost živých organismů a anorganických minerálů naznačuje hypotéza Prof. A. Weisse (Angew. Chemie 1981, č. 10), podle níž mikrokrystalky jílových minerálů mohly hrát základní roli při růstu a reprodukci prvních živých organismů na zemi. Naznačuje to schopnost některých krystalických silikátů katalyzovat specificky některé chemické reakce a reprodukovat vlastní strukturu. V této souvislosti se připomíná zejména úloha montmorillonitů jako specifických katalyzátorů anorganických i organických a polymeračních reakcí. Je možné, že první buňky využívaly částice minerálů k syntéze látek potřebných pro růst buněk a pro zakódování genetické stavby buňky. Ve zmíněném článku je demonstrováno, že anorganické minerály mohly být prekurzory RNA a DNA tím, že do své struktury zakódovaly první genetické informace. Podle uvedeného autora by mohly být primitivní organismy, využívající anorganických krystalů, chybějícím článkem v teoriích o vzniku života. (Chemistry International 1982, č. 6, str. 5—7).

Hlaváč

Keramika a sklo pro speciální technické aplikace je oborem, ve kterém zaujímá světové prvenství Japonsko. Přičítá se to rozsáhlejšímu a lépe organizovanému výzkumu, který klade větší důraz na chemické aspekty než jinde. V USA se hovoří o „keramické horečce“, jež se z Japonska přenesla i do USA a některých evropských států, které chtějí udržet krok s rozvojem této oblasti. V Japonsku se předpovídá růst objemu výroby moderní keramiky z hodnoty 150 v r. 1980 na 3600—4000 mld. jenů v r. 1990. Uvádí se, že japonské chemické průmyslové společnosti, dosud orientované na organické materiály, vstupují nově do oblasti keramiky a skel pro speciální účely (podle Cer. Bull. 63, 1984, č. 9).

Hlaváč

Růst výroby moderní technické keramiky (advanced ceramics) v USA do r. 2000 se odhaduje takto (v mil. dol.):

Použití	rok 1980	rok 2000
Elektronika	534	3485
Obráběcí nástroje	45	960
Otěruvzdorné součástky	20	540
Motory	0	840
Jiné	2	70
celkem	601	5895

V průměru se tedy předpokládá téměř desetinásobný růst objemu výroby; nejdynamičtější nárůst je u keramiky pro mechanické aplikace (podle Cer. Bull. 63, 1984, č. 9).

Hlaváč