

METODA VTISKU KULIČKY A JEJÍ APLIKACE PŘI HODNOCENÍ VLIVU KAPALNÝCH PROSTŘEDÍ NA PŘÍDRŽNOST SVARU SKLA

JÜRGEN DIETER SCHNAPP¹, HARALD WINDE², GÜNTER KÖHLER¹

Friedrich-Schiller-Universität, Jena

1. Section Technologie für den wissenschaftlichen Gerätebau DDR 6900 — Jena
Ernst-Thälmann-Ring 32

2. Sektion chemie, DDR — 6900 Jena, Lessingstrasse

Došlo 6. 11. 1984

K hodnocení pevnosti svaru a vlivu kapalných prostředí na proces sváření byla aplikována metoda vtisku kuličky. Po docílení Hertzova kuželového záprasku je rozpraskaný povrch opětně staven v následující tepelné operaci. Rozdíl v délce trhlin před svářením a po něm je měřítkem tvorby spoje. Závislost této hodnoty na teplotě vykazuje charakteristický průběh, jenž souvisí s desorpčními procesy. Proces svařování je možno podstatně zintenzivnit kapalným prostředím na povrchu skla. Zejména se uplatňují příznivé látky se silným vzájemným působením na povrchu (EDA — působení a vzájemné působení vodíkových můstek). Látky působící na povrch skla zlepšují pevnost svaru nejlépe v bezvodém stavu. Metodou vtisku kuličky lze zjistit optimální teplotu i tepelnou a chemickou úpravu při svařování skel bez mezivrstvy.

ÚVOD

Stanovení optimálních technologických parametrů svařování (teploty, času, vlivu okolí) běžným způsobem (např. z měření v ohybu nebo ve smyku) je velmi náročné na čas, materiál a přístroje. Pro stanovení pevnosti svaru při difúzním svařování skel stejného chemického složení byla vyvinuta a patentována metoda [1], jež umožňuje výpověď jednoduchým způsobem, při současném úspoře materiálu [2, 3, 4].

Při difúzním svařování jde o proces, při němž je dosaženo spojení dvou vzájemně přizpůsobených povrchů skel bez vzniku mezivrstvy, pod transformační teplotou. Vychází-li se z charakteristických vlastností povrchu, je možno i zde použít pojmy fyzikální sorpce a chemisorpce, jež určují specifickým způsobem vznik spoje. Stav hydratace (vazba molekul vody na ionty) a stupeň hydroxylace gelové vrstvy ovlivňují podstatně vzájemné působení molekul mezi oběma povrchy, jež mají být svařeny. Tyto jevy jsou výrazně teplotně závislé. Pro získání dokonalého spoje je snaha dosáhnout tepelně aktivovaného přechodu od fyzikální sorpce k chemisorpci s malou rovnovážnou vzdáleností. Organické kapaliny, nanesené na svařované povrchy, mohou podstatně zlepšit proces svařování a vysokou přídržnost spoje.

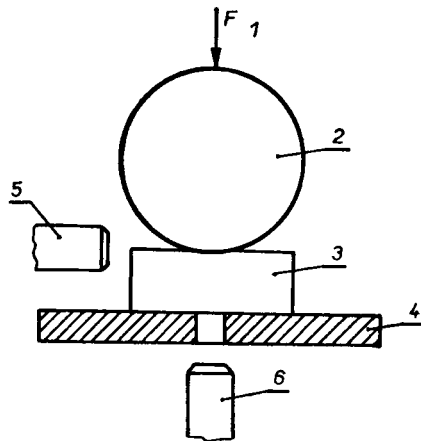
METODA

Při vtisku ocelové kuličky do povrchu skla vzniká mimo oblast kontaktní plochy, při čisté pružné deformaci, soustředná, ostře ohraničená oblast tahového napětí v povrchové vrstvě skla. Při experimentech byly použity kuličky o průměru 2,5 a 5 mm. Pokud se při souvisle rostoucím zatížení překročí lomové napětí, vznikne kruhová trhлина, která se rozšiřuje do nitra materiálu ve tvaru Hertzova kuželového

záprasku (HKB). O použití metody vtisku kuličky při zkoumání povrchu skel bylo pojednáno již v pracích [5–11].

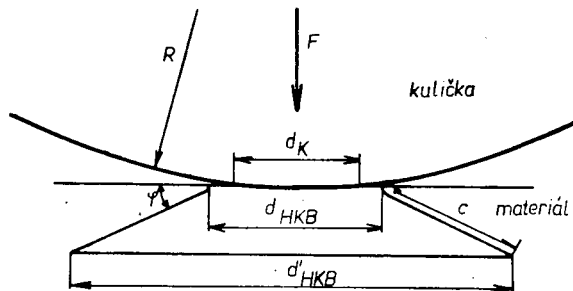
Hertzovy kuželové záprasky je možno snadno vyvolat reprodukovatelným způsobem — na rozdíl od „běžných“ typů lomů — a lze je mikroskopicky dobře vyhodnotit. Uzavírání trhlin při odlehčení je způsobeno mechanickým zatížením trhliny a adhezí hraničních ploch. „Vyhojování“, tzn. uzavírání přerušených vazeb a tím opačný průběh procesu, než vedl k lomu, je nepravděpodobné u skla při normální teplotě a ovzduší [12]. Uzavírání Hertzova kuželového záprasku, ovlivněné kohezivními silami, je ovlivněno při nízkých hodnotách F_{HKB} složením skla, dobou zatěžování a okolními podmínkami. F_{HKB} je síla působící na kuličku, jež vyvolá vznik Hertzova kuželového záprasku. Vychází-li se z různých vazebních sil, lze získat různé křivky potenciálu vzájemného působení, z nichž lze po příslušném modifikování usuzovat na přídržné síly při svařování.

Při vyhodnocování pevnosti svaru se nejprve mikroskopicky proměřuje průměr základny kužele d'_{HKB} při plynule rostoucí síle (300 N min^{-1}) až do 500 N , ortogonálně ke směru zatěžování. (obr. 1 a 2). Při konstantním úhlu kužele φ je d_{HKB} měřítkem délky trhliny c (obr. 2). Při opakovaném zatížení téhož vtisku by bylo



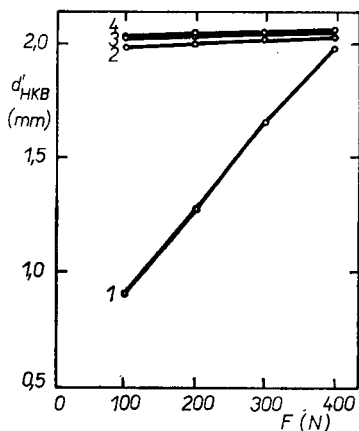
Obr. 1. Princip měření při mikroskopickém pozorování.

1 — působící síla F ; 2 — kulička; 3 — vzorek; 4 — podložka;
5 — ortogonální mikroskopické pozorování (d'_{HKB}); 6 — axiální mikroskopické pozorování ($\sim 90^\circ$), (d_{HKB} , d_K).

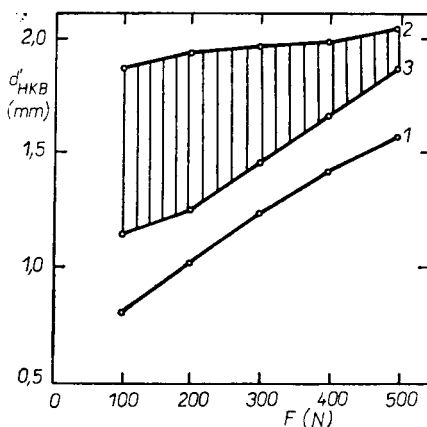


Obr. 2. Geometrické poměry u vtisku kuličky.

nutno překonat pouze pružnou deformaci a popř. „vliv fyzikální sorpce“, energie potřebné k vytvoření nových (lomových) povrchů jsou odbourány. V každém případě dochází až ke 3. zatížení za stejných podmínek k dalšímu zvětšení délky trhlinky (obr. 3). Číslování křivek na obr. 3 udává pořadí vtisků na stejném místě (1. až 4. vtisk). Protože po trojím vtisku nebyl zaznamenán další růst Hertzova kuželového záprasku, bylo možno využít tento stav jako výchozí pro příslušnou tepelnou úpravu.



Obr. 3. Závislost průměru základny kužele d'_{HKB} na působící síle F při vícenásobném zatížení (1. až 4. vtisk) na stejném místě vtisku. ($D = 5$ mm, křemenné sklo, konečná síla 400N).



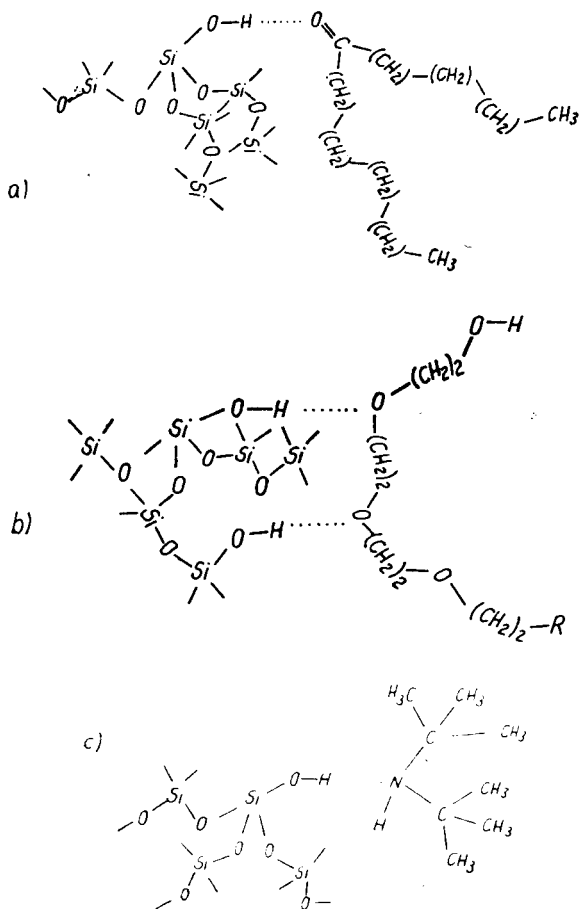
Obr. 4. Křivky závislosti d'_{HKB} na F (příklad borité korunové sklo, 500 °C, vzduch) pro vznikající Hertzův kuželový záprask (1), pro vyvolaný kuželový záprask (2) a růst trhliny po tepelném zpracování (3). Šrafovaná oblast je měřítkem přídržnosti svaru.

Průměr základny kužele d'_{HKB} se proměřuje pro každý vtisk při zatěžování 100, 200, 300, 400 a 500 N. S ohledem na rozptyl naměřených dat postačuje vyvolat popsáním způsobem 20 kuželových záprasků na jednom vzorku skla. Tyto vzorky s otisky jsou pak zahřívány v muflové peci při určité dobu při určité teplotě, a tím je napodoben proces difúzního svařování. Po tepelném zpracování se vzorek za axiálního mikroskopického pozorování nastaví tak, že je možno provést nový vtisk na původním místě. Způsob zatěžování a proměřování je stejný jako před tepelným zpracováním vzorku. Při vzniku ideálního spoje (tj. dosažení pevnosti základního materiálu) jsou křivky závislosti d'_{HKB} na F u tepelně zpracovaného materiálu (3) a u výchozího materiálu (1) identické (obr. 4). V reálném případě leží křivka 3 většinou mezi 2 a 1. Vzdálenost mezi křivkami 3 a 2 ($\Delta d'_{HKB}$) je měřítkem vzniklých vazebních sil (obr. 4). Protože původní délky trhlin mohou být snadno ovlivněny objemem vzorku, je účelné vyjádřit i rozdíl hodnot $d'_{HKB,3} - d'_{HKB,1}$ a podíl $\Delta d'_{HKB} / (d'_{HKB,3} - d'_{HKB,1})$. Dále je možno stanovit relativní energie lomu z průběhu závislosti d'_{HKB} na F . V případě svařovaných ploch, jež jsou s ohledem na lokální vazební poměry heterogenní, je možno stanovit integrální hodnotu Γ/Γ_0 z průběhu křivky závislosti d'_{HKB} na $F^{2/3}$, za příslušných omezujících podmínek. Jak odvodil Roesler [13] pro homogenní sklo, je možno povrchovou energii vyjádřit z průměru základny kužele d'_{HKB} a z působící síly F pomocí vztahu $F^2 \cdot d'_{HKB}^{-3} = \Gamma \cdot f(E, \nu)$.

Není-li jednoznačně známa funkce $f(E, \nu)$, jež zahrnuje modul pružnosti E a Poissonovu konstantu ν , je možno vypočítat relativní povrchovou energii z podílu Γ/Γ_0 , kde Γ_0 je vztažná veličina.

FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ ZÁKLADY

Na povrchu silikátových skel se nalézají hydroxylové skupiny (OH — skupiny), jež působí jako donory protonů a mohou tvořit s akceptory protonů vazby vodíkových můstků. Při lomu silikátových skel dochází ke vzniku center donorů nebo akceptorů elektronů. Výsledkem je pak vzájemné EDA-působení. Příklady zmíněného vzájemného působení jsou znázorněny na obr. 5. Toto vzájemné působení



Obr. 5. Příklady vzájemného působení povrchu skla

a — s ketonem,

b — s polyglykoaterem (v molekule je několik center protonových akceptorů, jež se dostávají do vzájemného působení se stericky příznivě položenými skupinami Si—OH),

c — s aminem.

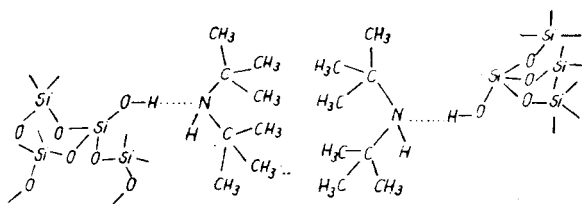
vede ke snížení povrchové energie, a tím ke snížení mechanických parametrů (mikrotvrdost H_M , lomová houževnatost K_{IC} resp. G_{IC} , povrchová energie Γ , rychlost šíření lomu v_B [14]). V závislosti na chemické struktuře je možno zaznamenat výraznou změnu energie. Intenzita této změny při vzájemném EDA-působení a při vzájemném působení vodíkových můstků plyne z následující řady [14], při čemž jsou příspěvky energie při EDA-působení podstatně vyšší:

aminy > eter > ketony > nitrily > aromatické > alifatické	
	uhlovodíky uhlovodíky
silné vzájemné působení	slabé vzájemné působení

Voda má mezi kapalnými látkami zvláštní postavení, s ohledem na působení na povrch skla:

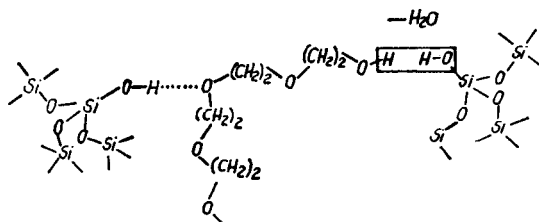
- Voda se může uplatnit jako donor i akceptor protonů.
- Molekula vody je malá, vysoce pohyblivá, a může proto proniknout přednostně k čelu trhliny.
- Voda ovlivňuje rozrušení silikátové sítě štěpením siloxanových můstků za vzniku silanolových skupin.

Zvýšení pevnosti při působení kapalin je možno vysvětlit na základě strukturních jevů a z nich plynoucích vazebních poměrů. Molekuly vázané na povrchu skla, např. vazbami vodíkových můstků, mohou vytvářet mezimolekulární vazby se sousedními funkčními skupinami. Na obr. 6 je znázorněna vazba, jež tímto způsobem



Obr. 6. Příklad vzájemného působení dvou povrchů skla v důsledku alkylových skupin z isobutylaminu, adsorbovaného na povrchu.

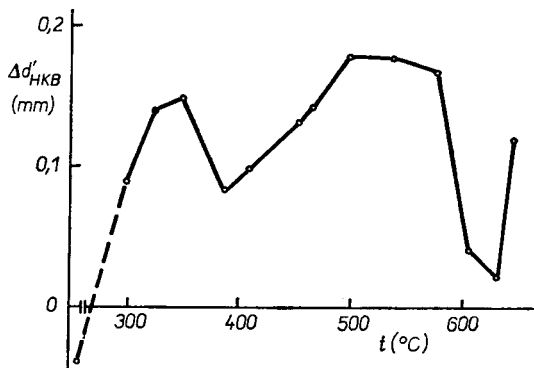
vznikla a jež je srovnatelná s van der Waalovým vzájemným působením sousedních skupin organických polymerů. Vznik této vazby je uveden pro dvě povrchové oblasti skla, ležící proti sobě. Koncové OH-skupiny, např. polyglykolu, jsou mimoto schopné reagovat s dosud volnými SiOH-skupinami za uvolňování H_2O , a tím vzniká zakotvení pomocí vazby v hlavní valenci. Obr. 7 znázorňuje příslušný příklad.



Obr. 7. Příklad reakce polyglykolu s dosud volnými skupinami SiOH za uvolňování H_2O . Tímto mechanismem vzniká zakotvení prostřednictvím hlavních valenčních vazeb.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Experimentální výsledky, získané na optickém borito-korunovém skle na vzduchu a znázorněné závislosti $\Delta d'_{\text{HKB}}$ na teplotě, prokázaly, že nepříznivé podmínky pro svařování jsou v oblasti teplot 350–450 °C a 580–650 °C (obr. 8). Zejména vhodným se jeví interval 480 až 580 °C. Transformační teplota leží při 560 °C, takže poslední zvýšení hodnoty $\Delta d'_{\text{HKB}}$ je možno připsat již počínajícímu stavování. Variační



Obr. 8. Křivka teplotní závislosti $\Delta d'_{\text{HKB}}$ pro borité korunové sklo (500 N), měření na vzduchu.

koeficient všech naměřených dat je v průměru 6% a je tedy velmi nízký. Méně vhodné podmínky pro svařování v oblasti mezi 350 a 480 °C je možno pravděpodobně vysvětlit procesem desorpce vody, adsorbované na povrchu skla. Průběh desorpce je diskontinuální následkem rozdílných vazebních poměrů adsorbované vody. S rostoucí teplotou se objevují intervaly, v nichž je rozdílný podíl desorbované vody [15]. Do 300 °C je nejprve desorbována molekulárně adsorbovaná voda a je rozrušena gelová vrstva. V rostoucím podílu vznikají volné OH-skupiny, jež vzájemně nepůsobí. Následkem tohoto zvýšení počtu míst, kde se projeví narušené struktury, se snižuje i soudržnost. Voda v gelové vrstvě má tedy dvojí funkci. Na jedné straně umožňuje vznik vazeb vodíkovými můstky v důsledku své funkce donora a akceptora protonů, a tím je podporována soudržnost. Na druhé straně působí desorpce vody rozrušení gelové vrstvy, a tím pokles soudržnosti. V uvedeném teplotním intervalu je zřejmě vznik těchto strukturně narušených míst velmi početný, a to následkem vysokého podílu vody desorbované v tomto intervalu. Nižší hodnoty $\Delta d'_{\text{HKB}}$ v intervalu mezi 580 až 650 °C jsou zřejmě podmíněny těmito vysokými podíly desorpce. Průběh závislosti $\Delta d'_{\text{HKB}}$ na teplotě je v kvalitativní korelaci s rozdílnými podíly tepelně desorbované vody. [15].

Desorpce je ovlivněna podstatně historií skla a závisí na jeho složení. Bohužel nelze v současné době zkoumat poměry v trhlině Hertzova kuželového záprasku přímou metodou.

Vycházejí z dřívějších výsledků, jež se týkaly tvorby a růstu trhliny v přítomnosti povrchově aktivních látek [14], bylo sledováno, zda tyto látky zlepšují podmínky pro svařování. Ukazuje se, že pomocí tepelně aktivovaných procesů je možno vytvořit nové vazební možnosti, které jsou významné pro přidrženost. Přitom opět mají zvláštní úlohu povrchové OH-skupiny.

Z kapalných látek byly použity:

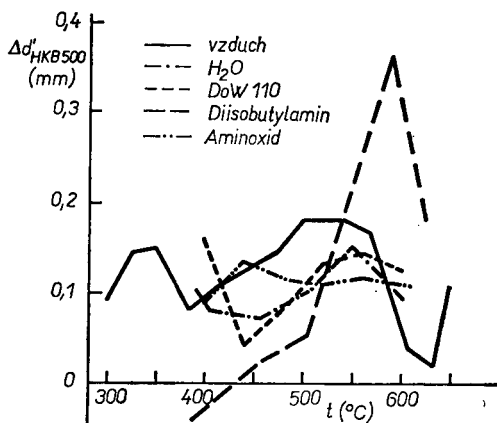
- diisobutylamin
- vodný roztok aminoxidu s delším řetězcem
- vodný roztok směsi alkoxaminu $R-O-CH-CH_2-NH_2$



a aromatického polyglykoletaru $R-C_6H_5-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ (DoW)

— voda jako srovnávací látka.

Hodnoty naměřené přídržnosti spoje (d'_{HKB}) pro AO, DoW a H_2O jsou nižší než hodnoty stanovené pouze na vzduchu a teplotní závislosti d'_{HKB} leží pod křivkou, odpovídající měření na vzduchu. Maximální hodnoty byly opět zjištěny mezi 480 a 550 °C (obr. 9).



Obr. 9. Křivky teplotní závislosti $\Delta d'_{HKB}$ pro borité korunové sklo při působení různých kapalin, $D = 2,5$ mm.

Naproti tomu za přítomnosti diisobutylaminu dochází ke strmému, plynulému nárůstu přídržnosti od oblasti šíření trhliny (< 430 °C) k vysokým hodnotám pevnosti spoje (550–630 °C). Hodnoty leží významně nad hodnotami naměřenými na vzduchu. Horší působení roztoků AO a DoW při svařování je zřejmě podmíněno přítomností vody. V případě DoW a samotné vody lze konstatovat posunutí minima o 60 K ve srovnání s křivkou, odpovídající měření na vzduchu. Je to následkem vlivu H_2O v roztoku DoW a vody samotné; příčinou jsou změněné energetické podmínky.

Pro vhodnou modifikaci povrchu skla adsorpcí s cílem zlepšit přídržnost svaru je nutno zřejmě používat bezvodé organické kapaliny.

ZÁVĚR

Metoda vtisku kuličky se velmi dobře hodí ke stanovení podkladů, na jejichž základě je možno optimalizovat teplotu, čas, tepelnou a chemickou úpravu při difúzním svařování skla. Plochy trhlín v Hertzově kuželovém záprasku umožňují po geometrické stránce velmi dobré vyhodnocení. Optimální parametry svařování zjištěné v této práci se mohou posunout v určitých mezích v reálných podmínkách (např. vlivem drsnosti povrchu).

Literatura

- [1] Schnapp J. D., Köhler G.: DDR-Patent WP G01N/232466/4 (1981).
- [2] Schnapp J. D., Köhler G., Scharlock U.: *Schweißtechnik* 32, 492 (1982).
- [3] Schnapp J. D., Köhler G.: Vortrag, VI. Symp. „Verformung und Bruch“, Magdeburg, 1982.
- [4] Schnapp J. D., Köhler G., Scharlock, U.: Vortrag, Jenaer Ingenieurtag „Fügen von Glas Keramik und Metall“, Jena 1982.
- [5] Schnapp J. D., Spauszus S.: Vortrag, 8. Glastechnikertagung der DDR, Dresden 1974
- [6] Schnapp J. D., Spauszus S.: 6. Internat. Baustoff- und Silikattagung, Weimar 1976 Tagungsberichte.
- [7] Schnapp J. D., Horn G.: 7. Internat. Baustoff- und Silikattagung, Weimar 1979, Tagungsberichte.
- [8] Schnapp J. D.: *Wiss. Zeitschr. der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Math.-Nat R. 30*, 915 (1981).
- [9] Schnapp J. D., Reddersen O., Pompe W., Kirchhoff G., Six H.— J.: *Silikattechnik* 27 313 (1976).
- [10] Schnapp J. D.: *Wiss. Beitr. der IHS Zwickau* 300, (1982).
- [11] Schnapp J. D., Winde H.: Vortrag, Fachtagung „Zerkleinerung und Tribochemie“ Freiberg 1981.
- [12] Wiederhorn S. M., Townsend P. R.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 53, 486 (1970).
- [13] Roesler F. C.: *Proc. Phys. Soc.* B69, 981 (1956).
- [14] Schnapp J. D., Winde H., Blobel H., Glatzel M.: *Silikáty* 28, 209 (1984).
- [15] Dunken H. H.: *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980.

СПОСОБ ВДАВЛИВАНИЯ ШАРИКА КАК МЕТОД ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ СРЕД
НА ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ СТЕКОЛ

Юрген Дитер Шнапп, Харальд Винде и Гюнтер Келер

*Университет им. Фридриха Шиллера, секция технологии и секция химии
ГДР -6900- г. Йена*

С целью определения прочности соединения при притирании поверхностей стёкол без промежуточных слоёв с успехом может применяться способ вдавливания шарика. С помощью этого метода можно исследовать влияние жидких сред на прочность соединения. Предпосылкой прочного соединения является термически активированный переход от состояния физисорбции к хемисорбции.

При вдавливании стального шарика в поверхность стекла возникают так называемые конические изломы Герца. Такие изломы воспроизводимы и легко измеримы. Поверхности этих изломов служат поверхностями, подлежащими соединению. Схемы опытной установки и геометрия условий опыта изображены на рис. 1 и 2. Базовый диаметр конуса измеряется в зависимости от действующей силы F (100—500 N) (рис. 3 до и после тепловой обработки в интервале 300—600 °C. Полученная разность $\Delta d'_{\text{НКЕ}}$ (заштрихованная область) является мерой качества соединения между коническими поверхностями излома (рис. 4).

Было установлено, что различные жидкие органические среды влияют на процесс соединения. Эффективность этого процесса зависит от молекулярного взаимодействия применяемых сред с поверхностью (рис. 5 и 7). На рис. 6 показано образование межмолекулярных связей между обеими коническими поверхностями излома. При этом молекула воды играет особую роль вследствие своего физико-химического действия. С одной стороны, молекула воды обладает способностью образования водородных связей из-за своего протоногенного и протонофильного действия, с другой стороны структура гелевого слоя стекла легко разрушается по причине десорбции воды (особенно при более высоких температурах) и, следовательно, прочность соединения уменьшается. Процессы десорбции очевидно вызывают типичную зависимость величин $\Delta d'_{\text{НКЕ}}$ от температуры, которая изображена на рис. 8. В результате этого существуют температурные интервалы с более или менее благоприятными условиями соединения. Действие органических сред в водных растворах (напр. в случае ПАВ) в большой степени зависит от реакции воды (напр. окись амина $R_3N^{\oplus}-O^{\ominus}$, раствор DoW, рис. 9)

Безводные поверхностно-активные среды могут эффективно использоваться для улучшения прочности соединения.

Метод вдавливания шарика с успехом можно применять для основных исследований с целью оптимизации температуры и времени, а также термической и химической предварительной обработки при притирании стёкол без промежуточных слоёв.

Рис. 1. Схема принципа измерения для визуального микроскопического наблюдения (аксиальный и ортогональный вид наблюдения): 1 — действующая сила F , 2 — шарик, 3 — проба, 4 — подкладка, 5 — ортогональное микроскопическое наблюдение ($d_{\text{НКВ}}$), 6 — аксиальное микроскопическое наблюдение ($\sim 90^\circ$) ($d_{\text{НКВ}}$, $d_{\text{К}}$).

Рис. 2. Геометрия условий опыта вдавливания шарика.

Рис. 3. Зависимость базового диаметра конуса излома Герца $d'_{\text{НКВ}}$ от действующей силы F при многократной нагрузке (1—4 вдавливание) на том же самом месте вдавливания ($D = 5$ мм, кварцевое стекло, конечная нагрузка 400 Н).

Рис. 4. Кривые $d_{\text{НКВ}}/F$ (пример: борный крон, 500°C , 5 ч, воздух) для возникающего излома Герца (1), для развёрнутого излома Герца (2) и для роста трещин после тепловой обработки (3). (Заштрихованная область обозначает меру прочности соединения).

Рис. 5. Примеры взаимодействия поверхности стекла

а) с кетоном,

б) с полигликольным эфиром (в молекуле существуют различные протоно-акцепторные центры, взаимодействующие со стерически благоприятно расположенными группами $\text{Si}(\text{OH})$),

с) с амином.

Рис. 6. Пример взаимодействия двух областей поверхности стекла с помощью алкильных групп изобутламина, адсорбированный на поверхности стекла.

Рис. 7. Пример реакции гидроксильной группы полигликольного эфира с ещё свободными поверхностными группами SiOH с выделением воды. При этом образуется главная валентная связь с поверхностью.

Рис. 8. Кривая $\Delta d'_{\text{НКВ}}/T$ для борного крона (нагрузка 500 Н; воздух).

Рис. 9. Зависимость $\Delta d'_{\text{НКВ}}$ от T для борного крона при действии различных жидких сред, стекло BK, $D = 2,5$ мм.

THE BALL INDENTATION TEST, A METHOD FOR DETERMINING THE EFFECT OF FLUID MEDIA ON THE STRENGTH OF GLASS JOINTS

Jürgen Dieter Schnapp, Harald Winde*, Günther Köhler

Friedrich-Schiller Universität Jena

*) Sektionen Technologie und Chemie, GDR 6900 — Jena

The ball indentation method is used to determine the strength of fused joints between glass surfaces free of intermediate fusion layers. This method allows the influence of fluid media on the joint strength to be investigated in a simple way.

Thermally activated transition from physisorption to chemisorption is a necessary prerequisite for producing a satisfactory glass-to-glass joint. A steel ball forced into the glass surface produces Hertzian conical cracks which can be readily measured.

The experimental arrangement is shown schematically in Figs. 1 and 2. The diameter of the cone base, $d_{\text{НКВ}}$, is measured in dependence on force F (100 ... 500 N) before and after heat treatment ($300 \dots 600^\circ\text{C}$) (Fig. 3). The difference, $\Delta d'_{\text{НКВ}}$ (hatched area) is a measure of the bond formed between the surfaces (Fig. 4).

Suitable organic fluids are used to promote the joining process. Their effect is based on exchange phenomena (Figs. 5 and 7). Formation of a bond between the surfaces is illustrated by Fig. 6. Owing to its physico-chemical effects, water holds a special position in this respect. On the one hand, it promotes the formation of hydrogen bridges by its proton-donor-acceptor function, but on the other, the structure of the gel layer can be destroyed as a result of desorption, thus reducing the bond strength.

The desorption processes are obviously responsible for the typical dependence of the $d'_{\text{НКВ}}$ values on temperature when measuring in air (Fig. 8). The study shows that there are certain temperature ranges in which satisfactory joining conditions occur, and ranges providing less satisfactory conditions for joining. The effect of organic media in aqueous solutions can be

readily determined by the reaction of water (AO, DoW in Fig. 9). Anhydrous surface-active media show a favourable effect on improving the joint strength.

In basic research, the ball indentation method is useful for optimizing the temperature, the time as well as the thermal and chemical pretreatments in the joining of glass without the use of intermediate layers.

Fig. 1. *The measuring principle for visual microscopical (axial and orthogonal) observation. 1 — acting force, 2 — ball, 3 — specimen, 4 — pad, 5 — orthogonal microscopical examination (d'_{HKB}), 6 — axial microscopical observation ($\sim 90^\circ$) (d_{HKB}, d_k).*

Fig. 2. *Geometrical conditions of ball indentation*

Fig. 3. *Diameter of the cone base, d'_{HKB} vs. force F on repeated loading 1st—4th indentation of the same spot ($D = 5$ mm, silica glass, ultimate load: 400 N)*

Fig. 4. *The $d'_{\text{HKB}} - F$ curves (example: borosilicate crown glass, 500 °C, 5 h, air) of the originating Hertzian conical crack [1], the developed Hertzian conical crack [2] and the crack growth after heat treatment [3] (The hatched area is a measure of the joint strength.)*

Fig. 5. *Examples of the exchange effect between the glass surface and*

a) *keton*

b) *polyglycol ether (its molecule contains several centres of proton acceptors which undergo exchange reaction with sterically favourably situated Si—OH groups)*

c) *amine.*

Fig. 6. *Example of an exchange effect between two glass surfaces and alkyl groups of isobutyl amine adsorbed on the surface.*

Fig. 7. *An example of the reaction of a polyglycol alcohol with the still free SiOH groups under the conditions of H₂O desorption. This effect is responsible for anchoring by means of valency bonds.*

Fig. 8. *$\Delta d'_{\text{HKB}} - T$ curve for a borosilicate crown glass 500 N in air.*

Fig. 9. *$\Delta d'_{\text{HKB}} - T$ curves for a borosilicate crown glass after treatment with various media BK glass, $D = 2.5$ mm.*

PROCESS MINERALOGY OF CERAMIC MATERIALS (Procesní mineralogie keramických materiálů). Red. W. Baumgart, A. C. Dunham, G. Ch. Amstutz. 230 str., 82 obr., 33 tab., cena 48,— DM. Vydal Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1984.

Pojem „Ceramic materials“ je autory použit v mimořádně širokém pojetí, neboť zahrnuje nejen celou oblast uživatelské, technické a žárovzdorné keramiky a skla, ale též anorganická pojiva — prakticky tedy celou oblast anorganických nekovových materiálů. Nedotčena zůstala pouze problematika anorganických povlaků, materiálů pro nukleární techniku, zeolitů a historické a prehistorické keramiky. Určité rozpaky vyvolává pojetí výkladu, — v názvu označeném jako „procesní mineralogie“. V úvodu pak autoři upřesňují, že výklad je podán především z hlediska aplikace metod moderní mineralogie v oblasti anorganických nekovových materiálů. Takový přístup by jistě mohl být přínosem, kdyby důsledně respektoval nejen popis stavu materiálů, ale i analýzu vztahů mezi mineralogickým složením a vlastnostmi materiálů na jedné straně a mezi mineralogickým složením a procesy, vedoucími k tomu složení, na straně druhé. Znamenalo by to uplatnit i přístup z pohledu fyzikálně chemického, který se bohužel z knihy jaksi vytratil. Lze proto jen z části souhlasit s výrokem autorů, že kniha poslouží jak ve výuce, tak ve výzkumu, a to zejména tam, kde jde o aplikace anorganických nekovových materiálů. Výstižněji je možno knihu doporučit jako informativní příručku pro nechemiky, pokud potřebují získat základní znalosti o výrobě, vlastnostech a aplikaci uvedených materiálů.

Knihy je rozdělena podle základních druhů materiálů, což samo o sobě již vede k potlačení jednotlivých fyzikálních a fyzikálně chemických aspektů ve výkladu. Mimoto se nepodařilo zachovat zcela jednotné zpracování kapitol, s ohledem na početnější autorský kolektiv, a to ani z hlediska rozsahu, ani z hlediska teoretické úrovně výkladu. Za nejzdařilejší je možno označit kapitoly o grafitu a parakrystalickém uhlíku (autor E. Wege), o polovodičích (U. Keppler a J. Estel), o tvrdých materiálech (W. Baumgart) a o keramických pigmentech (H. J. Krause), jež bývají v obdobných příručkách často opomíjeny.

Kapitoly o silikátové keramice a o oxidové keramice zpracoval K. H. Schüller, kapitoly o skle, o žárovzdorných materiálech a o syntetických anorganických vláknech W. Baumgart, stať o anorganických pojivech D. Knöfel a zcela krátkou informaci o vyhledávání ložisek a úpravě surovin napsal G. C. Amstutz.

Knihy poslouží tedy především svými informacemi o složení, vlastnostech a aplikaci anorganických nekovových materiálů spíše pracovníkům mimo uvedený materiálový obor.

Bartuška