

Přehledný referát

STRUKTURA A VLASTNOSTI BORITÝCH A BORITO-KŘEMIČITÝCH SKEL

LADISLAV ŠAŠEK, JULIE KOVANDOVÁ, JOSEF CHMELÁŘ

Část II. Vztah mezi fyzikálními vlastnostmi boritých a borito-křemičitých skel a jejich strukturou

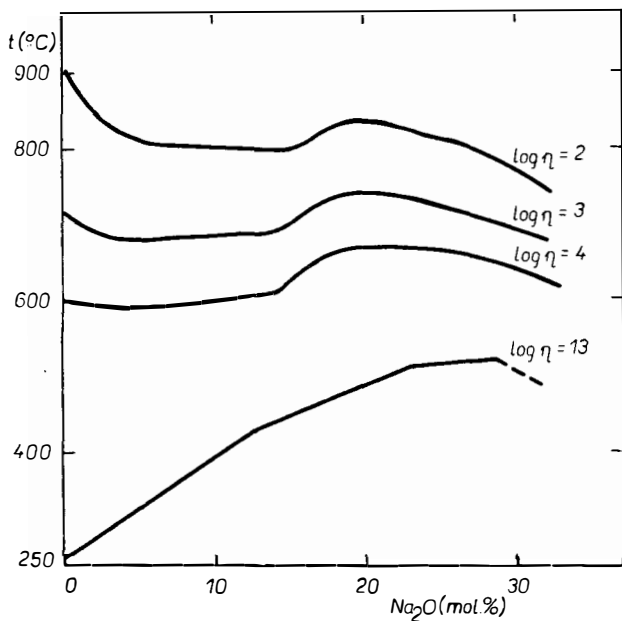
*Vysoká škola chemicko-technologická, katedra technologie silikátů
Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

ÚVOD

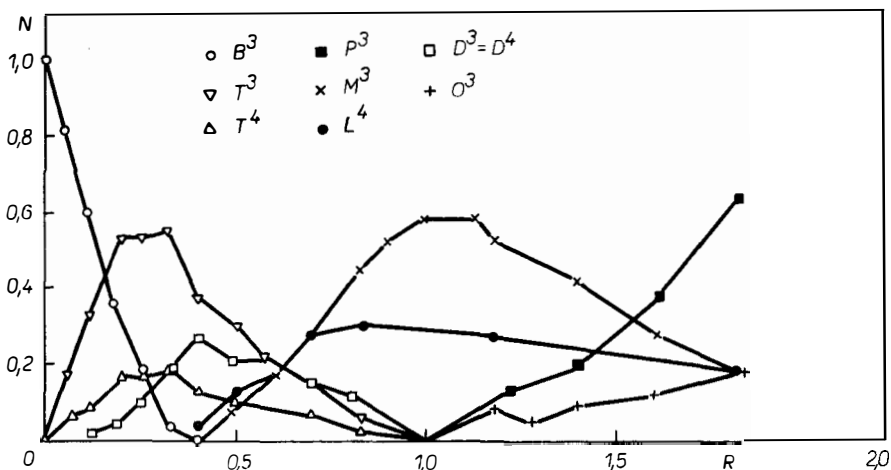
Vlastnosti boritých a borito-křemičitých skel vyplývají z jejich struktury, která značně závisí nejen na množství jednotlivých oxidů obsažených v těchto sklech, ale též na jejich poměru k oxidu boritému. B_2O_3 je nositelem výhodných vlastností borito-křemičitých skel, pro které jsou tato skla velice využívána. Při hledání náhrady B_2O_3 a zachování všech výjimečných vlastností borito-křemičitých skel je proto velmi důležité znát podstatu těchto výhodných vlastností. Bez těchto znalostí náhrada B_2O_3 za uvedených podmínek je prakticky nemožná. V předložené práci se vychází ze současných znalostí strukturního uspořádání boritých a borito-křemičitých skel a změny fyzikálně chemických vlastností, jako např. viskozita, elektrická vodivost, součinitel lineární teplotní roztažnosti, sklotvornost a metastabilní odmísení jsou vysvětlovány změnami ve strukturním uspořádání těchto skel při změně chemického složení, popř. změně vzájemného poměru mezi množstvím modifikátorů a oxidu křemičitého k B_2O_3 .

1. VISKOZITA BORITÝCH A BORITO-KŘEMIČITÝCH SKEL

Viskozita skelného B_2O_3 je velmi malá ve srovnání s alkalicko-boritými nebo borito-křemičitými skly. Struktura těchto skel je tvořena boroxolovými kruhy, které jsou složeny z planárních $[BO_3]$ trojúhelníků. Jednotlivé boroxoly jsou spojeny můstkovými kyslíky, přičemž existuje velká variabilita v úhlu můstkové B—O—B vazby [1] za vzniku vrstev. Tyto vrstvy jsou vázány vzájemně jen slabými vazbami. Při viskózním toku dochází zřejmě k přerušování těchto slabých vazeb a k posunu vrstev tvořených spojením boroxolů. Přerušování vazeb B—O při viskózním toku je méně pravděpodobné, protože tyto vazby jsou značně pevné [2] (460 kJ/mol), což souvisí s π — charakterem vazby v boroxolovém kruhu. Při přidávku modifikátoru vznikají $[BO_4]$ tetraedry, které jsou součástí tetraborátových jednotek. Vznikem tetraborátu, který je prostorovou jednotkou, se začínou spojevat boroxolové vrstvy. Při viskózním toku, jehož mechanismus souvisí s posunem vrstev boroxolů, musí docházet k přerušování pevných vazeb B—O a viskozita se zvyšuje (obr. 1, izokoma $\log \eta = 13$). Zde je nutno poznamenat, že spojení vrstev vazbou B—O je omezeno jen na určité oblasti struktury v závislosti na množství alkálií. Při nižších obsazích alkálií dochází pravděpodobně k viskóznímu toku zároveň posunem vrstev i přerušováním B—O vazeb.



Obr. 1. Závislost izokom na složení [3].



Obr. 2. Zastoupení borátových skupin ve struktuře skla.

- B^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v borazolovém kruhu
- ▽ T^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v tetraborátové jednotce
- △ T^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři v tetraborátové jednotce
- D^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v diborátové jednotce
- D^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři v diborátové jednotce; $D^3 = D^4$
- × M^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v metaborátové jednotce
- L^4 — podíl atomů bóru v koordinaci čtyři ve volné BO_4 jednotce
- P^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v pyroborátové jednotce
- + O^3 — podíl atomů bóru v koordinaci tři v ortoborátové jednotce

S rostoucím množstvím alkalického oxidu roste množství tetraborátových jednotek a při $R = 0,12$ začínají vznikat diborátové jednotky (obr. 2) ($R = \text{mol } \% \text{ Na}_2\text{O}/\text{mol } \% \text{ B}_2\text{O}_3$). Současně ubývá boroxolových jednotek, které při $R = 0,4$ zcela mizí. V soulase s představou o vzniku shluků strukturních skupin [4] je struktura skla pravděpodobně tvořena vzájemně propojenými shluky těchto jednotek. Při viskózním toku se tedy především uplatňují oblasti boroxolové struktury, které se s rostoucím množstvím alkálií neustále zmenšují ve prospěch prostorové struktury, tvořené diboráty a tetraboráty. V souvislosti se zánikem boroxolů se mění mechanismus viskózního toku, který se z původního posunu vrstev boroxolů změní postupně v přerušování B—O vazeb, souvisejících s diborátovou a tetraborátovou strukturou. Konijnendijk [5, 6] zjistil při $R = 0,25$ změnu strmosti v závislosti viskozity na složení. Původní strmý vzestup viskozity se při této hodnotě zmírnil a přešel při $R = 0,3$ do plochého maxima. Button et al. [7] měřili tutéž závislost a zjistili změnu strmosti při $R = 0,3$ a ploché maximum při $R = 0,43$. Zde je nutno poznamenat, že poloha maxima závisí na teplotě, z čehož vyplývá rozdílnost dvou výše uvedených měření, která byla prováděna při různých teplotách.

Změna strmosti souvisí pravděpodobně se změnou mechanismu viskózního toku. Při složení, ve kterém již prakticky neexistují boroxolové jednotky (obr. 2), závisí viskózní tok pouze na přesmykování vazeb B—O souvisejících s tetraboráty a diboráty. Strmý vzestup závislosti viskozity na složení souvisí s kvalitativní změnou v mechanismu viskózního toku. To znamená, že původní slabá vazba, spojující dvě vrstvy boroxolů, je nahrazena pevnou B—O vazbou, což představuje výrazné zpevnění struktury a výrazné zvýšení viskozity. Tento proces může probíhat, pokud ve struktuře skla jsou přítomny shluky boroxolových jednotek. Změna viskozitní křivky při $R = 0,4$ odpovídá stavu, kdy již neexistují boroxoly. Viskózní tok potom závisí jen na přesmykování vazeb B—O a při rostoucím obsahu alkálií dochází pouze ke kvantitativní změně, tj. k rostoucímu propojení struktury.

Po dosažení hodnoty $R = 0,5$ začínají vznikat metaborátové jednotky, struktura se narušuje a viskozita klesá. Proces pokračuje se vznikem pyroborátů a ortoborátů [2].

Závislost viskozity na složení má různý průběh při různých teplotách. Ze závislosti na obr. 1 plyne, že vzestup viskozity s přidavkem alkálií při nižších teplotách (v okolí teploty transformace a níže) je s rostoucí teplotou pozvolnější a že při přibližně 600 °C je průběh závislosti konstantní. Při teplotách nad 600 °C viskozita s přidavkem alkálií zpočátku klesá. Rovněž se posunuje poloha maxima k nižším hodnotám R a maximum se stává s rostoucí teplotou méně výrazné.

Scholze [2] vysvětlil pokles viskozity za vysokých teplot termickou nestabilitou $[\text{BO}_4]$ jednotek. Tetraedry $[\text{BO}_4]$ se stávají s rostoucí teplotou nestabilní a jsou nahrazovány $[\text{BO}_3]$ trojúhelníky, na které se přes nemůstkový kyslík váže alkalický ion. Termická nestabilita $[\text{BO}_4]$ souvisí zřejmě s nestabilitou borátových strukturních jednotek. Chování viskozity do teploty transformace odpovídá strukturnímu modelu, vytvořenému pro teploty okolo 20 °C, na jehož základě byl navržen výše uvedený mechanismus viskózního toku. Nad T_g , jak prokázal Furukawa et al. [8], se strukturní uspořádání boroxolových kruhů rozpadá na trojúhelníky $[\text{BO}_3]$. Na základě uvedených předpokladů způsobí přidavek alkalického oxidu za teplot nad 600 °C vznik nemůstkových kyslíků a snížení viskozity. Tato představa však nevysvětluje existenci plochého minima a výskyt maxima v závislostech na obr. 1. Z průběhu viskozitních křivek s maximem lze

usoudit, že v této oblasti složení (v oblasti výskytu maxima) probíhají určité strukturní procesy, které jsou obdobné procesům probíhajícím při teplotách pod T_g . Můžeme tedy předpokládat, že v určité oblasti složení vznikají v taveninách skla $[\text{BO}_4]$ tetraedry a současně vznikají borátové struktury. Lze předpokládat, že přídavek alkálií zvyšuje termickou stabilitu $[\text{BO}_4]$ tetraedrů a podporuje vznik strukturního uspořádání v určité oblasti složení (oblast složení, kde se vyskytuje maximum na viskozitní křivce).

Za těchto předpokladů by mohl být vysvětlen průběh izokom za vysokých teplot. Při malém množství alkálií je tendence k tvorbě $[\text{BO}_4]$ tetraedrů potlačena vysokou teplotou a alkálie se váží na nemůstkové kyslíky $[\text{BO}_3]$ jednotek a snižují viskozitu. Při rostoucím množství alkálií se zvyšuje termická stabilita $[\text{BO}_4]$ a vzniká určité strukturní uspořádání. Ploché minimum v závislostech na obr. 1 souvisí pravděpodobně s překrytím vlivu těchto dějů (v minimu jsou děje v rovnováze). S rostoucí teplotou je třeba většího množství alkalického oxidu, aby byla termická nestálost $[\text{BO}_4]$ překonána, což se projevuje posunem minima na obr. 1 s rostoucí teplotou k vyšším hodnotám R . Maximum při R v okolí 0,15 souvisí s převládnutím vlivu vzniku $[\text{BO}_4]$ a existencí určitého strukturního uspořádání nad tvorbou $[\text{BO}_3]$ a nemůstkovým kyslíkem. Vlivem vysokých teplot je struktura borátů méně stabilní a maximum je tedy méně výrazné. Souběžné působení vzniku $[\text{BO}_3]$ s nemůstkovým kyslíkem a vzniku $[\text{BO}_4]$ se projevuje zřejmě i ve viskozitních závislostech při teplotách v blízkosti T_g . Viskozita v těchto závislostech sice s rostoucím přídavkem alkálií vzrůstá, ale strmost této závislosti je s rostoucí teplotou menší. Projevuje se zde stále výraznější vliv tvorby $[\text{BO}_3]$ s nemůstkovým kyslíkem, působící proti vlivu $[\text{BO}_4]$ tetraedrů a strukturního uspořádání do borátových jednotek. Při teplotě okolo 600 °C tento vliv převládne.

Po dosažení maxima viskozity dojde s rostoucím obsahem alkálií k poklesu viskozity, což souvisí se vznikem nemůstkově vázaných alkalických iontů na $[\text{BO}_3]$ trojúhelnících.

Viskozita alkalicko-borito-křemičitých skel je ovlivněna přídavkem SiO_2 , který viskozitu binárního skla zvyšuje. Na viskozitu těchto skel je nutno pohlížet ve smyslu strukturního modelu Krogh-Moeova [9–12]. Protože struktura borito-křemičitých skel závisí nejen na molárním poměru R , ale i na poměru K ($K = \text{mol}\% \text{SiO}_2 / \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3$), bylo provedeno měření viskozit řady osmi skel tak, aby K bylo konstantní [13]. Viskozita skel byla měřena penetrační metodou [14] v teplotním intervalu 510–540 °C. Hodnota viskozity pro strukturní analýzu byla získána extrapolací závislosti $\log \eta$ na teplotě pro 520 °C. Složení skel a odpovídající extrapolované hodnoty viskozit jsou vyneseny v tab. I. Získaná závislost $\log \eta$ na R je vynesena na obr. 3. Je-li K konstantní, je struktura funkcí R .

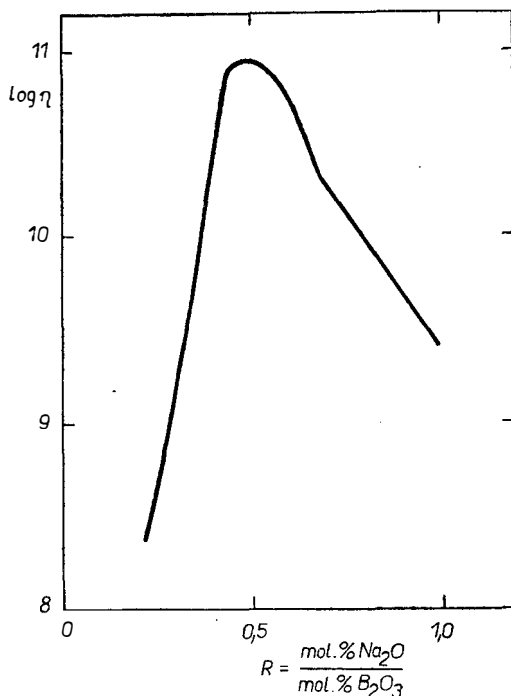
Přídavek SiO_2 k alkalicko-boritému sklu v případě, že R je menší než 0,5, způsobí zvýšení viskozity [5, 6]. V této oblasti složení je struktura skla tvořena shluky borátových jednotek, spojených se shluky sčelného SiO_2 . Mřížka SiO_2 není narušena alkáliemi, a proto má vysokou odolnost proti viskóznímu toku. Je pravděpodobné, že shluky $[\text{SiO}_4]$ tvoří propojenou kostru tetraedrů a zpevňují tak strukturu skla. Při rostoucím množství alkálií roste podíl tetraedrů $[\text{BO}_4]$ a struktura se chová jako binární borité sklo zředěné SiO_2 . Při viskózním toku se uplatňuje souběžně vliv borité mřížky a křemičité mřížky. Roste-li R , roste viskozita v souvislosti se změnami borité struktury. Roste-li množství $[\text{BO}_4]$ tetraedrů, roste množství můstkových vazeb, spojujících $[\text{BO}_4]$ a $[\text{SiO}_4]$ tetraedry. Toto vazebné spojení se dle Beremžanova et al. [15] projeví zpevněním vazby

Si—O, takže dochází k pevnějšímu spojení shluků skelného SiO₂ a borátových jednotek. Zpevnění spojení má zřejmě rovněž vliv na zvýšení viskozity. Tento vzrůst je patrný z obr. 3. Posunutí maxima směrem k nižším hodnotám R ($R = 0,46$) souvisí pravděpodobně s teplotní závislostí struktury. Přestože získaná viskozitní závislost byla měřena při teplotách nad T_g , lze předpokládat, že strukturální chování skloviny ještě odpovídá změnám, které probíhají při

Tabulka I

Složení skel, molární poměry R a K a extrapolované viskozity při 520 °C, vyjádřené jako $\log \eta$ (η (Pa . s))

Sklo	mol % Na ₂ O—B ₂ O ₃ —SiO ₂			R	K	$\log \eta_{520^\circ\text{C}}$
1	10	45	45	0,222	1	8,38
2	14	43	43	0,326	1	9,48
3	18	41	41	0,439	1	10,90
4	20	40	40	0,500	1	10,94
5	22	39	39	0,564	1	10,82
6	23	38	38	0,600	1	10,76
7	25	37,5	37,5	0,667	1	10,34
8	30	35	35	1,000	1	9,38



Obr. 3. Závislost $\log \eta$ (η (Pa . s)) na složení při teplotě 520 °C pro alkalicko-borito-křemičitá skla, ve kterých hodnota K byla rovna jedné. Závislost dosahuje maxima při $R = 0,46$ [13].

teplotách pod T_g . Viskozita borito-křemičitých skel klesá při složení, kde R je větší než 0,5, což souvisí s narušováním celistvosti křemičité mřížky $[\text{BO}_4]$ tetraedry a tvorbou reedmergneritových skupin (reedmergneritové skupiny, poprvé pozorované v minerálu reedmergneritu [16], jsou tvořeny jedním $[\text{BO}_4]$ tetraedrem, můstkovými kyslíky spojeným se čtyřmi $[\text{SiO}_4]$ tetraedry). Toto narušení se projeví mírným poklesem viskozity. Při dalším přidavku alkálií vznikají nemůstkové kyslíky na $[\text{SiO}_4]$ tetraedrech a dále se rozpadají velká uskupení reedmergneritů za vzniku pyroborátů a $[\text{SiO}_4]$ tetraedrů s nemůstkovými kyslíky. Rovněž dochází k rozpadu diborátových skupin za vzniku jednotek s nemůstkovými kyslíky. Toto celkové uvolnění struktury se projeví prudkým poklesem viskozity (obr. 3).

2. ELEKTRICKÁ VODIVOST BORITÝCH A BORITO-KŘEMIČITÝCH SKEL

Na elektrické vodivosti se podílejí tři základní faktory [2]:

- množství nosičů náboje (v uvažovaných sklech jde o alkalické ionty),
- pevnost vazby nosiče ve struktuře,
- podmínky transportu alkalického iontu.

Mechanismus elektrické vodivosti je závislý na teplotě. Jak bylo uvedeno v kap. 1, závisí struktura skla na teplotě a při teplotách pod T_g se sklo chová jako při teplotách kolem 20 °C. V oblasti nad T_g do zhruba 600 °C se sklo chová analogicky jako při teplotách pod T_g , i když je struktura narušena. Nad teplotou 600 °C je stabilita $[\text{BO}_4]$ značně narušena a vliv strukturního uspořádání se projeví velmi slabě. Z těchto důvodů je diskutována elektrická vodivost binárních skel ve dvou teplotních oblastech.

Oblast teplot v blízkosti teploty transformace

V práci Konijnendijka [5] byl stanoven následující průběh vodivosti v závislosti na složení. S prvními přidavky alkálií vodivost roste vlivem zvýšení koncentrace nosičů náboje. Při přidavku alkálií 5–10 mol% Na_2O ($R = 0,05$ až 0,11) byla v závislosti zjištěna prodleva. Z kvantitativní analýzy struktury alkalicko-boritých skel na obr. 2 je vidět, že v této oblasti je struktura tvořena pouze boroxolovými a tetraborátovými jednotkami. Vlivem přidavku alkalického oxidu roste propojenost struktury, která zřejmě ovlivňuje negativně transport iontů a působí proti vlivu rostoucí koncentrace nosičů náboje, zvyšující vodivost. Vzrůst vodivosti byl zazamenán po překročení hodnoty 10 mol% Na_2O ($R = 0,11$). Z obr. 2 je vidět, že při této hodnotě vznikají první diborátové jednotky. Přestože propojenost struktury roste, nestačí ovlivnit faktory, zvyšující vodivost. Roste jednak koncentrace nosičů náboje a jednak se zřejmě uplatňuje sousedství $[\text{BO}_4]$ tetraedrů, které má za následek snadnější uvolnění Na^+ iontu. Uvolnění struktury, doprovázející vznik alkalických iontů, vázaných na nemůstkové kyslíky, které vytvoří polární prostředí (polární prostředí usnadňuje transport Na^+ [2]), a rostoucí koncentrace nosičů náboje vedou ke zvyšování vodivosti v oblastech s R větším než 0,5.

Oblast vysokých teplot

Závislost vodivosti na složení při teplotě 1 000 °C, zjištěná v práci [17], vykazuje prudký vzestup vodivosti v oblasti 0 až 10 mol. % Na_2O ($R = 0$ –0,11). Při 10 mol% Na_2O byl zjištěn zlom, po jehož překročení vodivost rostla s menší strmostí než v předchozí oblasti a závislost vykazovala lineární průběh.

Toto chování lze vysvětlit na základě závěrů z kap. 1. Vznik nemůstkových kyslíků, které vážou Na^+ ionty, se projevuje jako polární prostředí, které usnadňuje transport iontů. Vzestupu vodivosti rovněž odpovídá předpoklad malé spjitosti struktury. Při 10 mol % Na_2O je předpokládán vznik prvních $[\text{BO}_4]$ tetraedrů a s tím související existence určitého borátového uspořádání. Přítomnost rozsáhlejší spojitě struktury by měla znamenat určitou překážku při transportu Na^+ iontů. Této skutečnosti odpovídá změněná směrnicí závislosti. Maximum, které se objevilo na viskozitních křivkách, není při změně vodivosti se složením patrné, což může souviset s menší citlivostí mechanismu vodivosti k poměrně slabému vlivu $[\text{BO}_4]$. Vodivost mírně vzrůstá s rostoucím přídatkem alkálií a je ovlivněna hlavně rostoucí koncentrací nosičů náboje. Existence strukturního uspořádání se projevuje jako zábrana v transportu iontů, ale strukturní změny (např. vliv koncentrace $[\text{BO}_4]$) již vodivost neovlivní.

Z měření vodivosti alkalicko-borito-křemičitých skel za nízkých teplot [19] vyplývá, že vodivost roste s přídatkem alkálií v intervalu $R = 0,5$ až $R = 3/2 + 3/4K$, což je v souladu s předpokládanými strukturními změnami. Vztahy mezi veličinami R a K pro $K < 8$ stanovili Dell et al. [20] na základě studia uvedených skel metodou NMR. Podrobné vysvětlení těchto vztahů je uvedeno v první části práce [21]. V intervalu $R = 0,5$ až $R = 1/2 + 1/16K$ roste vodivost narušením celistvosti skelné mřížky SiO_2 . Všechny Na_2O , přidány nad hodnotu $R = 0,5$ reaguje s některými diborátovými skupinami za tvorby skupin reedmergeritových, až je všechen SiO_2 na tuto přeměnu využit. V oblasti $R = 1/2 + 1/16K$ až $R = 1/2 + 1/4K$ roste vodivost v soulase s výskytem alkalických iontů, vázaných na $[\text{SiO}_4]$ tetraedry, tzn. s existencí polárního prostředí, které usnadňuje transport Na^+ iontů. V oblasti, kde $R > 1/2 + 1/4K$, je zvyšování vodivosti podpořeno tvorbou nemůstkových kyslíků na $[\text{BO}_4]$, které vážou alkalické ionty a rozšiřují tak oblast polárního prostředí. Ve všech uvedených oblastech je vzrůst vodivosti podporován rostoucím množstvím nosičů náboje. Z naměřených závislostí bylo rovněž zjištěno, že skla, která obsahují stejné typy struktur v rozdílných poměrech, mají rozdílnou vodivost. Lze tedy předpokládat, že se na vodivosti podílí mimo vlivu typu struktury i vliv kvantitativního zastoupení jednotlivých struktur ve skle.

3. KOEFICIENT TEPLOTNÍ ROZTAŽNOSTI

Teplotní roztažnost boritých a alkalicko-boritých skel je dle Konijnendijka [5] a Scholzeho [2] způsobena anharmonickými vibracemi, které jsou typické pro asymetrické skupiny. Naopak koherentnost mřížky způsobuje nižší teplotní roztažnost.

Ze závislosti koeficientu teplotní roztažnosti α na obsahu Na_2O v binárních alkalicko-boritých sklech vyplývá, že s přídatkem alkálií dochází zpočátku k poklesu α až do přídatku 16 mol % Na_2O ($R = 0,17$). Vysoká hodnota α skelného B_2O_3 souvisí s možností kmitání skupin, což je umožněno převážně dvojrozměrným zesílením struktury [2]. Snížení koeficientu roztažnosti s přídatkem alkálií může souviset se zpevněním mřížky vstupem tetraborátu. Struktura při malém množství Na_2O ($R = 0,05$) je tvořena jednotnou mřížkou boroxolů (80%), spojených tetraboráty (20%) (obr. 2). Každý přírůstek Na_2O v oblasti R od 0 do 0,05 se projevuje výrazně ve zpevnění struktury, a tedy v poklesu α . Postupné zmenšování strmosti závislosti [5] a její přechod do minima může souviset s rostoucím množstvím tetraborátu a vznikem diborátu, které společně vytvářejí komplikované

asymetrické struktury. Vibrace těchto skupin jsou zřejmě anharmonické, což podle autorů [2], [5] způsobuje růst α . S ubýváním boroxolových jednotek se projevují více vlivy asymetrických struktur a α roste. Na vzrůstu α při vyšších hodnotách R (větších než 0,5) se podílí jednak účinek vzniku nemůstkových kyslíků a jednak účinek uvolnění struktury.

V alkalicko-borito-křemičitých sklech se projevuje vliv přítomnosti mřížky skelného SiO_2 nižším koeficientem α než u binárních boritých skel. Při přidavku alkálií se projeví účinek borité mřížky ve snížení α . Protože alkalické ionty v oblasti, kde R je menší než 0,5, nereagují s křemičitou mřížkou, projeví se v závislosti α na R jen změna struktury borité mřížky. V souladu s touto skutečností se minimum závislosti na R u borito-křemičitých skel objevuje při $R = 0,17$, stejně jako u binárních boritých skel [5]. Pokles α s prvními přidavky alkálií není tak strmý u borito-křemičitých skel jako u binárních alkalicko-boritých skel zřejmě proto, že síť boroxolů již byla při $R = 0$ zpevněna $[\text{SiO}_4]$ tetraedry. Potom se zapojení tetraborátu do struktury (při R větším než 0) neprojeví tak významně jako v případě alkalicko-boritých skel.

4. VZTAH STRUKTURY K SKLOTVORNOSTI

Alkalicko-boritá skla

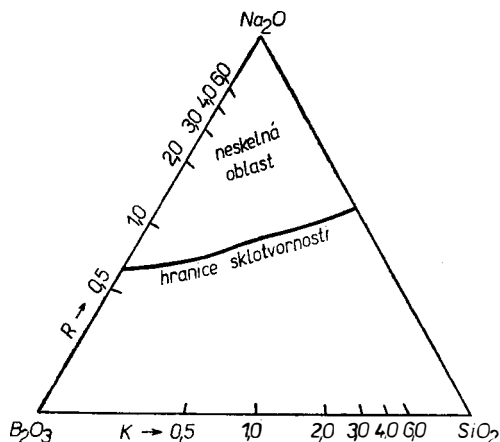
Oblast sklotvornosti těchto skel je od 0 do 38 mol% Na_2O ($R = 0,613$). Z obr. 2 vyplývá, že při této hodnotě R je struktura tvořena borátovými jednotkami v následujícím množství:

tetraboráty	26 %
volné $[\text{BO}_4]$ jednotky	19 %
diboráty	36 %
metaboráty	19 %

V druhé oblasti sklotvornosti mezi 66,5 a 71,5 mol% Na_2O ($R = 1,99$ až 2,51) je struktura tvořena převážně pyroboráty a ortoboráty.

Alkalicko-borito-křemičitá skla

Na obr. 4 je vyznačena hranice sklotvornosti v soustavě $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [20] (bylo nataveno 35 skel při teplotě 1300 °C po dobu 45 min a tavenina rychle zchlazena vylitím na kovovou desku). Bylo zjištěno, že hodnoty R , odpovídající hranici sklotvornosti pro různá K , leží v intervalu $R = 1/2 + 1/4K$ až $R = 2 + K$. S tím, jak roste hodnota R v intervalu $R = 1/2 + 1/4K$ až $R = 2 + K$, roste ve struktuře skla zastoupení skupin, které mají na nemůstkových kyslicích vázány alkalické ionty (metaborát, pyroborát, ortoborát, $[\text{SiO}_4]$ tetraedry s nemůstkovými kyslíky). Souběžně probíhá rozbíjení velkých strukturních skupin jako reedmergnerit a diborát. S rostoucím K se hranice odsklenní posouvá ke strukturám, které existují v blízkosti bodu $R = 2 + K$. Možné vysvětlení spočívá v existenci spojitě křemičité kostry $[\text{SiO}_4]$ tetraedrů se dvěma vazbami $-\text{ONa}$. Tato kostra může obklopovat skupiny, které nemají můstkové kyslíky (metaborát, pyroborát a ortoborát), jimiž by se mohly tyto skupiny vzájemně vázat. Vznik skupin tohoto typu v binárních sklech způsobuje odsklenní zřejmě následkem neschopnosti polymerace. Rozsáhlá křemičitá kostra může způsobovat oddělení těchto skupin a tak znemožňovat krystalizaci.



Obr. 4. Hranice sklotvornosti v ternárním alkalicko-borito-křemičitém skle [20].

5. METASTABILNÍ ODMÍSENÍ VE SKLECH TYPU VYCOR

Pro sklo typu Vycor o složení [21] 94 hmot. % SiO_2 , 5 hmot. % B_2O_3 a 0,5 hmot. % Na_2O byly vypočteny molární poměry $R = 0,113$ a $K = 21,78$. Ze strukturního modelu vyplývá, že se přídavek alkálií spotřebuje pouze na vytvoření $[\text{BO}_4]$ tetraedrů, které jsou součástí tetraborátových jednotek. Při hodnotě $R = 0,113$ je struktura tvořena tetraborátovými jednotkami (40 %) a boroxolovými jednotkami (60 %). Takto strukturně uspořádaná boritá mřížka prostupuje souvislou kostrou, tvořenou shluky SiO_2 , se kterou je můstkovými vazbami spojena. Nejde tedy o fázově oddělené oblasti, ale o propojenou strukturu bez fázových rozhraní. Z poměru zastoupení borátových skupin vyplývá, že většina vazeb typu B—O—Si bude tvořena spojením $[\text{BO}_3]$ trojúhelníků s $[\text{SiO}_4]$ tetraedry. Z práce Beremžanova et al. [15] vyplývá, že toto spojení oslabuje vazbu kyslík—křemík. Z uvedených předpokladů lze usuzovat, že vzájemným spojením borité a křemičité mřížky skla Vycor se oslabí B—O—Si vazby. Při zahřátí na teplotu nad T_g dochází zřejmě k přerušování oslabených Si—O vazeb a ke vzniku fázového rozhraní mezi boritou a křemičitou mřížkou. Lze předpokládat, že tepelná energie, dodaná zahřátím nad T_g , postačuje k přerušování můstkových spojení B—O—Si a ke vzniku fázového rozhraní.

Literatura

- [1] Bray P. J.: *Borate Glasses*, str. 321. Plenum Press, New York 1978.
- [2] Scholze H.: *Glas*. 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin 1977.
- [3] Drahoňovský M.: Diplomová práce, KTS VŠCHT Praha 1978.
- [4] White W. B., Brawe S. A., Furukawa T., McCarthy G. J.: *Borate Glasses*, str. 281. Plenum Press, New York 1978.
- [5] Konijnendijk W. L.: Philips Res. Repts. Suppl. 1 (1975).
- [6] Konijnendijk W. L., Stevels J. M.: Verres et Réfract. 30, 821 (1976).
- [7] Button D. P., Tandon R., King C., Veléz M. H., Tuller H. L., Uhlmann D. R.: J. Non-Cryst. Solids 49, 129 (1982).
- [8] Furukawa T., White W. B.: J. Am. Ceram. Soc. 64, 443 (1981).
- [9] Krogh-Moe J.: Phys. Chem. Glasses 6, 46 (1965).
- [10] Krogh-Moe J.: Phys. Chem. Glasses 3, 101 (1962).
- [11] Krogh-Moe J.: Phys. Chem. Glasses 1, 26 (1960).

- [12] Krogh-Moe J.: *Arkiv Kemi* 12, 475 (1958).
- [13] Chmelař J.: Diplomová práce, KTS VŠCHT Praha 1984.
- [14] Šašek L. a kol.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*, str. 191. SNTL, Praha 1981.
- [15] Beremžanov B. A., Dilmuchabeton E. E., Lygin V. I., Serazetbinov A. D., Šalumov B. Z.: *Fiz. Chim. Stěkla* 7, 726 (1981).
- [16] Jellison G. E., Bray P. J.: *J. Non-Cryst. Solids* 29, 187 (1978).
- [17] Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Yun Y. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 33, 39 (1980).
- [18] Hrzůz M.: Diplomová práce, KTS VŠCHT Praha 1984.
- [19] Bajgar P.: Diplomová práce, KTS VŠCHT Praha 1984.
- [20] Dell W. J., Bray P. J., Xiao S. Z.: *J. Non-Cryst. Solids* 58, 1 (1983).
- [21] Šašek L., Kovandová J., Chmelař J.: *Silikáty* (v tisku).
- [22] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*, str. 140. SNTL, Praha 1981.

BORIDOVANIE OCELÍ je účinnou metódou zvýšenia ich povrchovej tvrdosti, oteruvzdornosti a odolnosti voči oxidácii až do teploty 1 200 °C. Tento spôsob povrchovej úpravy ocelových nástrojov a foriem zvyšuje niekoľkonásobne ich životnosť, čo sa využíva aj v sklárskom priemysle. Metódy boridovania oceli možno rozdeliť do dvoch skupín:

(i) termochemické boridovanie, ktoré sa realizuje v práškových, pastových resp. taveninových zmesiach (zriedkavo aj v plynnej fáze), (ii) elektrolytické boridovanie v prostredí taveninových elektrolytov. V oboch prípadoch sa často využívajú taveniny na báze $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, alebo fluoridov alkalických kovov obsahujúcich ako aktívnu zložku KBF_4 . Pri elektrolytickom boridovaní sa elementárny bór vylučuje na katódicky polarizovanej súčiastke, zatiaľ čo pri termochemickom boridovaní bór vzniká reakciou $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ s vhodným redukčným činidlom (SiC , B_4C).

O realizácii boridovania a možnostiach jeho uplatnenia poskytnú informácie pracovníci Ústavu anorganickej chémie CCHV SAV.

P. Fellner

KERAMIKA S VYSOKOU PEVNOSTOU A ODOLNOSTOU VOČI OTERU NA BÁZE OXIDU ZIRKONIČITÉHO ČIASTOČNE STABILIZOVANÉHO OXIDOM YTRITÝM sa dá vyrobiť z práškov, ktoré vyvinula a uviedla na trh japonská firma Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd. Proces výroby práškov zahŕňa hydrolyzu zmiešaných roztokov $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ a YCl_3 , azeotropnú destiláciu, sušenie, kalcináciu, mletie a rozprašovanie sušenie. Práškové produkty sa vyznačujú homogénnou distribúciou stabilizačnej prísady a vysokým merným povrchom 12–15 m^2g^{-1} (Bulletin No. Z-010, Z-035, Z-051). Už pri 1 300 °C možno spekaním týchto práškov získať keramiky s pórovitosťou pod 5%, ktorá sa dá úplne zhutniť horúcim izostatickým lisovaním (1 400 až 1 600 °C, 150 MPa, 0,5 h). Výsledný materiál má pevnosť v ohybe vyššiu ako 1 500 MPa (Tsukuma K., Shimada M., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 310 (1985)). Unikátne hodnoty pevnosti v ohybe — 2 400 MPa dosahuje keramika vyrobená zrejme podobnou technológiou z prášku zloženia (v hmotn. %): ZrO_2 — 75,2, Y_2O_3 — 4,2, Al_2O_3 — 20,0, SiO_2 — 0,01, Fe_2O_3 — 0,005, Na_2O — 0,007, str. žih. — 0,6% (Bulletin No. Z-025).

V. Figusch

DEKONTAMINÁCIA ŠKODLIVÝCH ODPADOV OBSAHUJÚCICH DIOXIN (dibenzo-p-dioxin) je vážnym problémom chemického priemyslu. Zatiaľ najúčinnejším spôsobom ich likvidácie je spaľovanie. Novú účinnú a ekonomicky výhodnú metódu dekontaminácie dioxinu navrhli americkí vedci Boyd a Mortland z Univerzity Michigan. Metóda využíva katalytické vlastnosti smektitov (ílových minerálov zo skupiny montmorillonitu, beidelitu, nontronitu) obsahujúcich v medzivrstvovom priestore Cu (II). V prostredí *n*-hexánu, v ktorom sa dioxin rozpúšťa nastáva interakcia Cu (II) s organickou molekulou za vzniku Cu (I) a organického radikálu. Radikály dioxinu buď polymerizujú, alebo môžu ľahko reagovať s inou zlúčeninou pri tvorbe menej toxických produktov. (*Nature* 316, 1985, 532).

I. Horváth