

KINETIKA SLINOVÁNÍ KRYSTALIZUJÍCÍCH SKEL

ZDENĚK PETRŮ

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

Došlo 18. 6. 1980

K popisu kinetiky slinování skel krystalizujících po nukleaci na rozhraní částic skla bylo použito vztahu platného pro chemické reakce I. řádu. Aktivační energie slinovacího procesu $E_s = 478 \text{ kJ mol}^{-1}$ je však menší než aktivační energie viskózního toku $E_\eta = 745 \text{ kJ mol}^{-1}$. Výrazný rozdíl aktivačních energií potvrdil, že ke krystalizaci dochází již ve stadiu zhutňování. Vyloučená krystalická fáze — anortit — ovlivňuje podmínky viskózního toku tak, že slinování probíhá pomaleji, než se očekávalo.

ÚVOD

Jedním ze směrů řešení současné problematiky speciálních konstrukčních materiálů je technické využití slinovaných zkrystalovaných skel. Jako technicky použitelné slinované skelně krystalické hmoty jsou především žádány hutně slinuté výrobky bez otevřené pórovitosti. To je zatím spojeno s určitými obtížemi. Všeobecná problematika slinovaných zkrystalovaných skel byla diskutována v [1], kde je také uveden přehled řady publikovaných prací.

Většina těchto publikovaných prací se zabývá jen kvalitativním popisem jevů v průběhu slinování práškovitých skel, krystalizujících po nukleaci na povrchu částic skla. Tyto práce, provedené pro skla různých soustav, v podstatě potvrzují pozorování, která učinil již Uei a kol. [2] pro sklo stechiometrického složení cordieritu. V práci [3] se prokázalo, že je možné docílit hutně slinuté nenasákavé materiály z výchozích skel, ve kterých po krystalizaci zůstane určitý podíl skelné fáze vhodného chemického složení.

Dosud malá pozornost se však věnovala kinetice procesu slinování krystalizujících skel. Některá pozorování provedli nedávno Lyng [4], Schiller s Wiegmannem [5] a Carruthers s Briggsem [6]. K určitým závěrům v otázce kinetiky dospěl jen Lyng [4]. U skel ze soustavy albit-anortit našel aktivační energii procesu slinování 500 kJ mol^{-1} a předpokládá, že je nižší než aktivační energie viskózního toku, odpovídajícího skla.

Předložená práce je zaměřena na studium některých otázek kinetiky slinování těchto skel, za použití modelového skla ozn. CA ze soustavy $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, krystalizujícího za vylučování anortitu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Výchozí sklo

K experimentální práci se použilo modelového skla ozn. CA, které podle syntézy obsahuje:

10,10 % hm. CaO,
14,25 % hm. MgO,

29,80 % hm. Al_2O_3 ,
45,85 % hm. SiO_2 .

V tomto skle byl za podmínek slinování zjištěn anortit jako hlavní krystalická fáze. Sklo se jeví vhodné k úvodnímu studiu kinetiky slinování proto, že krystalizační proces se zřejmě rozvíjí až v časovém období, kdy již slinováním došlo k vysokému zhutnění pórovité soustavy. Tento závěr vyplynul z porovnání křivky DTA a průběhu teplotní závislosti lineárního smrštění za dynamických podmínek slinování [7].

U skla CA byla proměřena teplotní závislost viskozity η metodikou penetrační viskozimetrie [8] v teplotním intervalu 1060 K až 1146. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce I. V teplotním intervalu 1101 až 1146 K byla teplotní závislost viskozity popsána vztahem (1)

$$\log \eta = -24,692 + 38\,898,5 \frac{1}{T} \quad (\eta: \text{dPa} \cdot \text{s}) \quad (1)$$

(korelační koeficient: 0,992).

Tabulka I
Teplotní závislost $\log \eta$ skla ozn. CA

Teplota T (K)	Viskozita η $\log \eta$ (dPa . s)
1060	12,16
1074	11,52
1084	11,47
1101	10,68
1119	10,00
1146	9,28

Slinování

Připravilo se polydisperzní práškovité sklo jako propad sítem s velikostí ok 60 μm . Měrný povrch práškovitého skla byl cca 430 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$.

Z práškovitého skla se po 5%ním zvlhčení lisovaly vzorky tlakem asi 10 MPa a slinovaly za statických teplotních podmínek při zvolených teplotách a časových výdržích.

Výsledky měření

Průběh slinovacích zkoušek ukázal, že při teplotách pod 1093 K nedochází k výraznějšímu slinování ani při delších časových výdržích. Zvyšováním teploty se slinování podle předpokladu urychluje, takže od teplot vyšších než 1148 K se dosahuje očekávaného vysokého zhutnění při poměrně kratších časových výdržích (tj. pod 1800 s). U vzorků z intervalu teplot 1093 až 1148 K se proměřila objemová hmotnost (tab. II, obr. 1).

Tabulka II

Změna objemové hmotnosti ρ_t v závislosti na teplotních a časových podmínkách slinování

Teplota T (K)	Čas t (s)	Obj. hmotnost $\rho_t \cdot 10^{-3}$ (kg m ⁻³)	$(\rho_s - \rho_t) \cdot 10^{-3}$ (kg m ⁻³)
1093	1800	1,56	1,14
	3600	1,70	1,00
	5400	1,75	0,95
	7200	1,85	0,85
1103	1800	1,64	1,06
	3600	1,80	0,90
	5400	1,97	0,73
	7200	2,14	0,56
1113	1800	1,71	0,99
	3600	1,92	0,78
	5400	2,11	0,59
	7200	2,26	0,44
1123	1800	1,81	0,89
	3600	2,04	0,66
	5400	2,24	0,46
	7200	2,33	0,37
1133	1800	1,93	0,77
	3600	2,22	0,48
	5400	2,43	0,27
	7200	2,55	0,15
1148	1800	2,39	0,31
	3600	2,63	0,07

V souvislosti s diskusí výsledků byla u celé řady slinovaných vzorků provedena rtg prášková difrakční analýza a studium struktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Při studiu slinovaných skel rastrovacím elektronovým mikroskopem se zjistilo, že ke vzniku krystalizačních zárodků zřejmě došlo na zaniklých rozhraních mezi jednotlivými částicemi skla po vytvoření styčných můstků, zatímco krystalizace od povrchu otevřených nebo uzavřených pórů byla méně četná.

DISKUSE

Na základě dřívějších experimentálních prací [9] se zjistilo, že kinetika slinování práškovitých skel může být formálně popsána vztahem (2):

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{(\rho_s - \rho_0)}{(\rho_s - \rho_t)}, \quad (2)$$

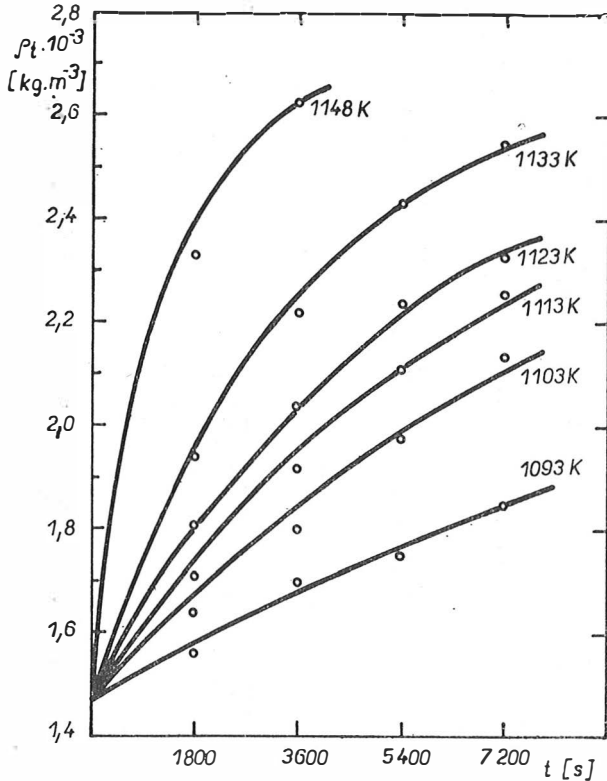
kde k je rychlostní konstanta slinování s^{-1} ,

t — čas s ,

ρ_0 — objemová hmotnost výlisku z práškovitého skla $kg\ m^{-3}$,

ρ_s — hustota výchozího skla $kg\ m^{-3}$,

ρ_t — objemová hmotnost slinovaného skla po čase t $kg\ m^{-3}$.



Obr. 1. Závislost objemové hmotnosti na časových a teplotních podmínkách slinování.

Analogických vztahů při studiu slinování práškovitých skel používá Ivensen [10] a Žagar [11].

Předpokládejme tedy, že vztah (2) v prvním přiblížení platí i pro kinetiku slinování krystalizujícího skla.

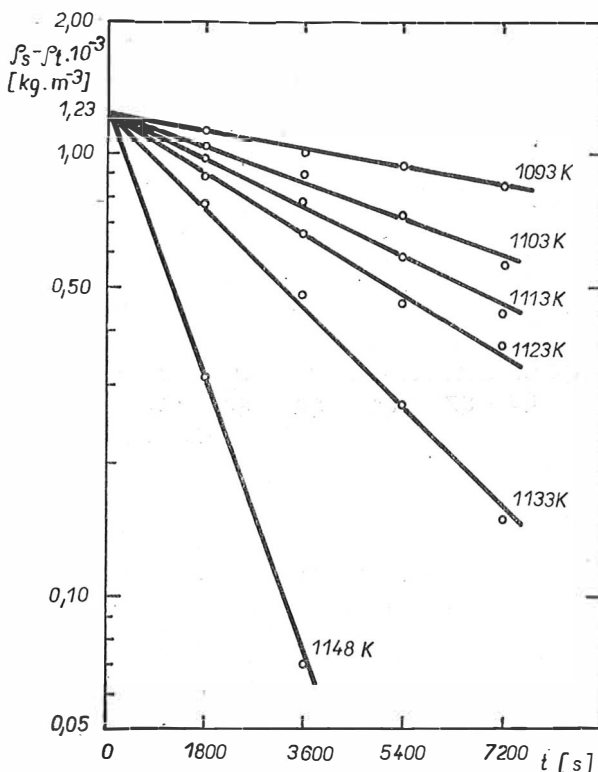
Pro studované sklo CA se zjistilo:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 1,47 \cdot 10^3 && kg\ m^{-3}, \\ \rho_s &= 2,70 \cdot 10^3 && kg\ m^{-3}, \\ \rho_s - \rho_0 &= 1,23 \cdot 10^3 && kg\ m^{-3}. \end{aligned}$$

Z experimentálních hodnot ρ_t a hodnoty ρ_s se zjistily $(\rho_s - \rho_t)$ (tab. II). Z grafického znázornění (obr. 2) je zřejmé, že hodnoty $\log(\rho_s - \rho_t)$ pro jednotlivé experimen-

tální teploty naznačují lineární závislost na čase t , a tudíž umožňují použít vztahu (2) k popisu kinetiky slinování studovaného krystalizujícího skla ČA.

Z údajů tabulky II se metodou nejmenších čtverců vyhodnotily hodnoty rychlostní konstanty slinování k pro jednotlivé experimentální teploty. Z obr. 2 je zřejmé,



Obr. 2. Závislost $\log(\rho_s - \rho_t)$ na časových a teplotních podmínkách slinování.

že přímky vycházejí ze stejného počátku $t = 0$, $(\rho_s - \rho_0) = 1,23 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Pro tento případ lze vztah pro vyhodnocení k metodou nejmenších čtverců upravit do tvaru (3)

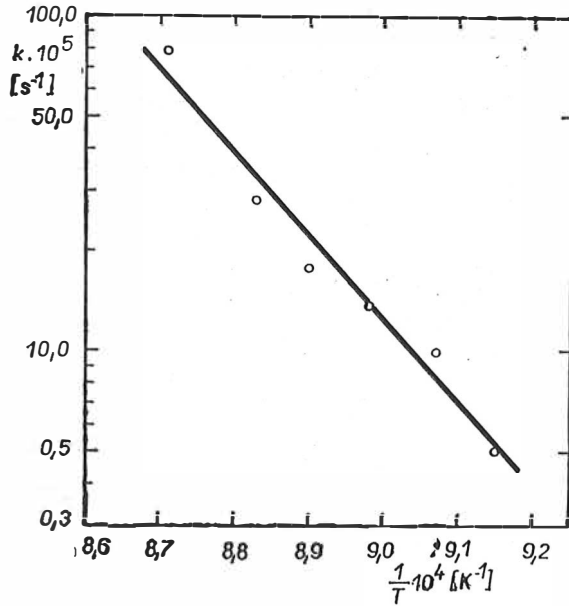
$$k = 2,303 \frac{[\log(\rho_s - \rho_0)] [\sum t] - \sum [t \log(\rho_s - \rho_t)]}{\sum t^2} \quad (3)$$

Podle tohoto vztahu zjištěné hodnoty rychlostní konstanty slinování uvádí tab. III.

Závislost $\log k$ na $1/T$ podle obr. 3 budeme v prvním přiblížení považovat za lineární, a tudíž tuto teplotní závislost rychlostní konstanty slinování popíšeme Arrheniovým vztahem.

Z experimentálních hodnot se zjistilo:

$$\log k = 18,555 - 24\,959,8 \frac{1}{T} \quad (4)$$

Obr. 3. Teplotní závislost rychlostní konstanty slinování k .

Tabulka III

Teplotní závislost rychlostní konstanty slinování k

Teplota T (K)	Rychlostní konstanta slinování $k \cdot 10^5$ (s^{-1})
1093	5,080
1103	10,159
1113	13,785
1123	17,267
1133	28,363
1148	79,008

(korelační koeficient 0,966)
a dále aktivační energie slinování

$$\bar{E}_s = 478 \quad \text{kJ mol}^{-1} \quad (5)$$

pro teplotní interval od 1093 do 1148 K.
Jde o hodnotu velmi blízkou k hodnotě 500 kJ mol^{-1} uváděnou Lyngem [4].

Ve stejném teplotním intervalu se zjistila ze vztahu (1) aktivační energie viskózního toku

$$E_{\eta} = 745 \quad \text{kJ mol}^{-1}. \quad (6)$$

Diskutujeme příčinu rozdílných hodnot E_s a E_{η} : pro nekystalizující skla je známo, že aktivační energie slinování skel je rovna aktivační energii viskózního toku.

Je-li tedy

$$E_s = E_{\eta}, \quad (7)$$

je zřejmé, že na základě vztahů

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (8)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \quad (9)$$

platí jednoduchá závislost rychlostní konstanty na viskozitě

$$k\eta = k_0\eta_0, \quad (10)$$

resp.

$$k\eta = C. \quad (11)$$

Hodnotu konstanty C lze tedy zjistit [9]:

a) z hodnot frekvenčních faktorů k_0 a η_0 .

Tento postup se již dříve ukázal jako nepřesný, vzhledem k malé přesnosti hodnot k_0 a η_0 , získaných extrapolací;

b) podstatně přesnější je výpočet z hodnot rychlostní konstanty k a viskozity η pro jednotlivé experimentální teploty.

Vztahu (11) $k\eta = C$ využijeme při diskusi rozdílu E_{η} a E_s při slinování skla CA. Údaje pro tuto diskusi jsou shrnuty v tabulce IV.

Z údajů tabulky IV je patrné, že zvyšováním slinovací teploty postupně klesá

Tabulka IV
Změna C v závislosti na teplotě T

Teplota T K	Rychlostní konstanta $k \cdot 10^5$ s^{-1}	Viskozita *) $\eta \cdot 10^{-15}$ dPa s	C $k\eta \cdot 10^{-5}$
1093	5,08	7,89	40,1
1103	10,16	3,75	38,1
1113	13,79	1,81	25,0
1123	17,27	0,88	15,2
1133	28,36	0,44	12,5
1148	79,01	0,16	12,6

* vypočteno podle vztahu (1)

hodnota $C = k\eta$, což tedy znamená, že rychlost slinování je v oblasti vyšších teplot zřejmě pomalejší, než by odpovídalo viskóznímu toku.

Hodnota konstanty C pro teploty 1093 a 1103 K je velmi blízká:

$$\begin{aligned} C_{1093} &= 40,1 \cdot 10^5, \\ C_{1103} &= 38,1 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Střední hodnotu $C_s = 39,1 \cdot 10^5$ využijeme k výpočtu předpokládaných rychlostních konstant slinování k_p

$$k_p = \frac{39,1 \cdot 10^5}{\eta} \quad (12)$$

v celém teplotním intervalu slinování za použití hodnot viskozity vypočtených podle vztahu (1).

Experimentálně zjištěné k (z tab. III) a vypočtené k_p podle (12) jsou porovnány v tabulce V.

Tabulka V

Vliv krystalizace na zmenšení rychlostní konstanty slinování k

Teplota T K	Rychlostní konstanta	
	experimen- tální $k \cdot 10^5$ s^{-1}	vypočtená $k_p \cdot 10^5$ s^{-1}
1093	5,08	4,95
1103	10,16	10,43
1113	13,79	21,60
1123	17,27	44,43
1133	28,36	88,86
1148	79,01	244,37

Z údajů tabulky V vyplývá, že se od teploty 1113 K zpomaluje rychlost slinování. Příčinu tohoto jevu je tedy nutno spatřovat v krystalizaci, ke které zřejmě dochází již ve stadiu zhutňování.

Rastrovací elektronová mikroskopie a rtg prášková difrakční analýza vzorků slinovaných při 1093 K a 1103 K neprokázala, že by při těchto teplotách docházelo ke krystalizaci, a tudíž nedochází k výraznější změně viskozitních poměrů, takže je hodnota C pro obě tyto teploty velmi blízká.

Aktivační energie slinování E_s v oblasti teplot 1093 až 1103 K byla zjištěna 695 kJ mol⁻¹, což je hodnota blízká se aktivační energie viskózního toku skla CA.

V oblasti teplot 1113 až 1123 K hodnota aktivační energie slinování klesá až na 234 kJ mol⁻¹. V této oblasti teplot začíná krystalizační proces, a to v závislosti na časové výdrž. Podle rtg analýzy i REM se při teplotě 1113 K objevuje anortit při časové výdrž 7200 s, zatímco při teplotě 1123 K se tato fáze objevuje již od výdrže 5400 s.

Rastrovací elektronová mikroskopie i rtg analýza vzorků slinovaných při teplotě 1133 K a vyšších prokázala vysoký stupeň krystalizace. Aktivační energie E_s v oblasti teplot 1133 až 1148 K opět vzrostla na 738 kJ mol⁻¹, tj. na hodnotu blízkou E_η .

Toto pozorování je v souladu se známými údaji o změně viskozitních poměrů při řízené objemové krystalizaci. Podle měření Kozlovského a kol. u skel ze soustavy CaO—Al₂O₃—SiO₂ [12]:

a) V určité oblasti teplot vede časová výdrž při konstantní teplotě ke zvýšení viskozity až o 3 řády.

b) Teplotní závislost zdánlivé viskozity prochází maximem.

c) Aktivační energie nejprve poklesne a po započetí krystalizace znovu vzrůstá.

Zdánlivá viskozita soustavy a její teplotní závislost při krystalizaci pak tedy závisí:

a) na zvětšení podílu krystalické fáze;

b) na zmenšení podílu zbývající taveniny;

c) na změně viskozity taveniny při změně jejího chemického složení po vyloučení krystalické fáze.

Lze předpokládat, že se uplatňuje i tvar a velikost vyloučených krystalů.

ZÁVĚR

Ke studiu kinetiky slinování krystalizujících skel se použilo skla ze soustavy CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂, které svým složením bylo vzdáleno stechiometrickému složení anortitu, a tudíž mělo sníženou krystalizační rychlost. Lze předpokládat, že u skel bližších stechiometrickému složení, tj. v případě vyšších krystalizačních rychlostí, bude slinovací proces probíhat podle složitějších vztahů, než je vztah pro reakce 1. řádu.

Literatura

- [1] Petrů Z.: Informativní přehled SVÚS, 21, [3] 1 (1978).
- [2] Uei I., Inoue K., Fukui M.: J. Ceram. Assoc. Jap., 74, 325 (1966).
- [3] Petrů Z.: XI. Conference on the Silicate Industry S. 85, Budapest 1973.
- [4] Lyng S.: Glastechnisk Tidskr. 32 [4] 78 (1977).
- [5] Schiller W., Wiegmann J.: Silikatechnik, 29, 276 (1978).
- [6] Carruthers T. G., Briggs J.: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 76, 82 (1977).
- [7] Petrů Z., Rychlý R.: Seminář: Termická analýza při výzkumu silikátových a oxidových materiálů. Karlovy Vary 29.—30. 4. 1980.
- [8] Exnar P., Hrubá M., Uhlíř J., Voldán J.: Silikáty, 24, 169 (1980).
- [9] Petrů Z.: Silicates ind., 36, 247 (1971).
- [10] Iyensen V. A.: Porošková matallurgija 88 [4] 20 (1970).
- [11] Žagar L.: Sci. Sintering 7, 35 (1975).
- [12] Kozlovskij V. S., Pavluškin N. M., Sentjurin G. G., Sarkisov P. D.: Trudy MCHTI [55] 90 (1067).

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХ СТЕКОЛ

Зденек Петру

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралове

Проводили исследование кинетики спекания стекол, кристаллизующих после образования зародышей на разделе частиц стекла. Для экспериментальной работы использовали стекло из системы CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂, из которого при условиях спекания

выделяется анортит. У стекла измеряли с помощью пенетрационной вискозиметрии температурную зависимость вязкости. Для спекания применяли полидисперсионное порошковое стекло, полученное как подгрозхотный продукт с размером ячейки сита 60 μm .

Для описания кинетики спекания применяли отношение, действующее для химических реакций первого порядка. Однако установленная энергия активации спекания $E_s = 478$ кдж. мол⁻¹ меньше, чем энергия активации вязкого течения $E_\eta = 745$ кдж. мол⁻¹. Резкое различие энергии активации доказывает, что кристаллизация начинается уже в стадии уплотнения. Выделенная кристаллическая фаза оказывает влияние на условия вязкого течения таким образом, что спекание протекает медленнее, чем предполагается. Из рассмотрения результатов следует, что в определенной области температур энергия активации спекания проходит через минимум.

Рис. 1. Зависимость объемного веса от временных и температурных условий спекания.

Рис. 2. Зависимость $\log(\rho_s - \rho_t)$ от временных и температурных условий спекания.

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости спекания k .

THE SINTERING KINETICS OF CRYSTALLIZING GLASSES

Zdeněk Petrů

State Glass Research Institute, Hradec Králové

A study was made of the sintering kinetics on glasses crystallizing after nucleation at the grain particle boundaries. The experimental work was carried out on glasses from the system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, from which anorthite will precipitate under sintering conditions. The temperature dependence of viscosity was measured on the glass by the penetration viscosimetry method. Polydisperse powdered glass obtained as an undersize from a sieve with 60 μm openings was used for the sintering.

The sintering kinetics was described by the relationship holding for the 1st order chemical reactions. The established activation energy of the sintering process $E_\eta = 478$ kJ mole⁻¹, however, is lower than that of the viscous flow $E_\eta = 745$ kJ mole⁻¹. The distinct difference between the activation energies has confirmed that the crystallization is already taking place in the solidification stage. The crystalline phase being precipitated affects the conditions of viscous flow so that the sintering proceeds at a lower rate than expected. A discussion of the results revealed that the activation energy of sintering passes through a minimum in a certain temperature region.

Fig. 1. Apparent density vs. the time and temperature conditions of sintering.

Fig. 2. $\log(\rho_s - \rho_t)$ vs. the time and temperature conditions of sintering.

Fig. 3. The temperature dependence of the sintering rate constant k .