

## Přehledný referát

## ROZPUSTNOST PLYNŮ VE SKLOVINÁCH

JAROSLAV KLOUŽEK

*Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemickotechnologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

## 1. ÚVOD

Rovnováhy mezi plyny a sklovinami patří k nejdůležitějším jevům sklářské výroby. Vázané plyny ovlivňují významně nejenom čerení a tavení sklovin, ale i některé vlastnosti skel. Jejich obsah se ve sklovinách po ukončení čerení pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,1 % hmot., což představuje 20 až 200 % objemu skloviny.

Obsah jednotlivých vázaných plynů je velmi odlišný a závisí zejména na způsobu vazby plynu ve sklovině. Tato vazba může probíhat fyzikálním nebo chemickým mechanismem. Mezi těmito dvěma mezními případy vazebných mechanismů však existují přechodné stavy.

Při fyzikálním mechanismu vazby vyplňují atomy nebo molekuly plynu volné prostory ve skelné struktuře. Interakce mezi plynem a atomy skelné sítě nemá chemickou povahu. Je však třeba uvažovat van der Waalsovy vazebné síly a další interakce. Tímto způsobem jsou ve sklovině vázány vzácné plyny, dusík při oxidačních podmínkách tavení a kyslík ve sklovině bez přítomnosti polyvalentních prvků. Množství vázaného plynu je možné vyjádřit z Henryho zákona.

Chemický mechanismus vazby plynu ve sklovině je určován chemickou reakcí mezi plynem a atomy skelné sítě. Množství chemicky vázaného plynu je 1000 až 10 000krát větší než množství, které může být vázáno fyzikálně. Henryho zákon platí v tomto případě jen při velmi nízkých koncentracích plynu. Chemickým mechanismem je ve sklovině vázána voda, oxid siřový, dusík ve sklovinách tavených redukčně a kyslík za přítomnosti polyvalentních prvků.

Výsledkem rovnováhy, která se ustavuje mezi plyny a sklovinou, je dosažení rovnovážné koncentrace plynu — rozpustnosti. Tuto veličinu určují tři faktory: složení skloviny, teplota a koncentrace plynu v okolní atmosféře. Termíny rozpouštění a rozpustnost nejsou pro vazbu plynů ve sklovinách zcela správné, ale jsou v literatuře běžně používány.

Pro technologii tavení a čerení sklovin není důležitá pouze znalost rovnovážných koncentrací vázaných plynů, ale i rychlost dosažení těchto hodnot. Rychlost rozpouštění plynů je ve sklovinách řízena obvykle difúzí. Pro hodnocení rovnováhy mezi plyny a sklovinami jsou proto potřebné údaje nejenom o rovnovážných koncentracích, ale i znalost kinetiky difúze.

## 2. FYZIKÁLNÍ ROZPUSTNOST

Rozpouštění plynu v kapalině, při kterém nedochází k chemické reakci, lze popsat Henryho zákonem:

$$p_i = H_i x_i, \quad (1)$$

podle kterého je molární zlomek plynu  $x_i$  v kapalině úměrný jeho parciálnímu tlaku  $p_i$  v plynné fázi.

Hodnotu rozpustnosti lze vyjádřit také použitím Bunsenova  $\alpha$  a Ostwaldova  $\beta$  koeficientů rozpustnosti daných výrazy (2) a (3):

$$\alpha = \frac{V_g}{V_1} \cdot \frac{273,15}{T}, \quad (2)$$

kde  $V_g$  je objem plynu, který je při teplotě  $T$  a parciálním tlaku plynu 101,325 kPa rozpuštěn v objemu kapaliny  $V_1$ .

$$\beta = \frac{V_g}{V_1}, \quad (3)$$

kde  $V_g$  je objem plynu (za teploty a tlaku, při nichž je rozpustnost měřena) rozpuštěný v objemu kapaliny  $V_1$ .

### Závislost na složení skloviny

Převážná většina prací zabývajících se fyzikální rozpustností plynů ve sklovinách různého složení sledovala rozpustnost helia. Studia rozpuštění helia v taveninách samotných sklotvorných oxidů ukázala pokles rozpustnosti v řadě  $\text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{GeO}_2$  [1–4].

V binárních alkalickokřemičitých [5, 6] a alkalickoboritých [7] sklovinách byly zjištěny tyto závislosti:

- rozpustnost malých atomů plynu (He, Ne) klesá s rostoucím obsahem alkalického oxidu ve sklovině;
- rozpustnost velkých molekul dusíku na obsahu alkalického oxidu prakticky nezávisí;
- při konstantním obsahu alkalického oxidu roste rozpustnost v řadě  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ . Draselný ion tedy nejvíce rozšiřuje volné prostory ve skelné struktuře;
- směrnice přímek závislosti rozpustnosti plynů na obsahu alkalického oxidu roste s klesajícím poloměrem atomu nebo molekuly plynu a s rostoucím objemem volných prostor ve skelné struktuře. Největší hodnota směrnice je tedy v závislosti rozpustnosti helia v systému  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ .

Při sledování rozpustnosti helia v ternárním systému  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  klesá její hodnota s rostoucím obsahem oxidu hlinitého [8].

### Závislost na teplotě

Studiem fyzikální rozpustnosti helia a dusíku v sodnovápenatém skle (16 % hmot.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 % hmot.  $\text{CaO}$ , 74 % hmot.  $\text{SiO}_2$ ) při tlaku 101,3 kPa v teplotním intervalu 1 200 až 1 480 °C [5, 6] bylo zjištěno, že

- hodnota rozpustnosti klesá při konstantní teplotě s rostoucí velikostí atomů nebo molekul plynu;
- s rostoucí teplotou se hodnota rozpustnosti všech plynů zvětšuje;
- směrnice teplotní závislosti rozpustnosti roste s velikostí atomů nebo molekul plynu, s rostoucím obsahem alkalického oxidu a s velikostí alkalického iontu.

### Závislost na tlaku

Platnost Henryho zákona pro fyzikální rozpustnost plynů ve sklovinách byla prokázána ve velkém rozmezí tlaků [9–11]. Téměř lineární závislost rozpustnosti na tlaku byla získána u helia a argonu až do hodnoty tlaku 300 MPa. Odchylky

pozorované při vyšších tlacích jsou zřejmě způsobeny stlačitelností plynů. Při vysokých tlacích byly zjištěny příslušně velké hodnoty fyzikální rozpustnosti, např. při tlaku 400 MPa a teplotě 750 °C 8 % mol. argonu v boritém skle [9].

### 3. CHEMICKÁ ROZPUSTNOST

Analýzy plynů vázaných ve sklech různého složení ukázaly, že uvolněná plynná kvanta vody, oxidu uhličitého, sírového a kyslíku přesahují značně hodnoty, které by bylo možné vysvětlit pouhou fyzikální rozpustností. Proto se již dříve předpokládala chemická rozpustnost těchto plynů [12–15]. Ze studia struktury sklovin a vlastností jednotlivých plynů vyplynulo, že jejich rozpouštění je řízeno chemickými reakcemi. Při těchto reakcích dochází k přeměně molekulárního stavu chemicky rozpustných plynů ve sklovině na stav iontový, případně k tvorbě chemických sloučenin. Reakce řídicí chemické rozpouštění plynů ve sklovinách probíhají beze změny nebo se změnou oxidačního stavu reagujících látek. Při reakcích beze změny oxidačního stavu reaguje molekula plynu s kyslíkovým iontem ve sklovině. Tímto způsobem se rozpouští voda, oxid uhličitý a sírový. Reakce, při kterých dochází ke změně oxidačního stavu, řídí rozpouštění kyslíku a dusíku.

Pro aktivitu kyslíkových iontů ve sklovině, která ovlivňuje rozpustnost plynů v obou typech reakcí, bývá často používán termín bazicita skloviny.

#### 3.1. Rozpustnost vody

Vodní pára představuje téměř u všech typů skel podstatnou část celkového objemu rozpuštěných plynů. Velké množství vody vázané ve skle lze vysvětlit vlhkostí zakládaného sklářského kmene, přítomností vodní páry ve spalínách v pecním prostoru a poměrně vysokými hodnotami její rozpustnosti.

#### Mechanismus rozpouštění

Rozpouštění vody ve sklovinách lze popsat obecnou iontovou rovnicí:



s rovnovážnou konstantou:

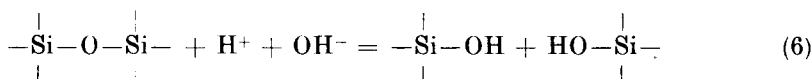
$$K = \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{O}^{2-}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5)$$

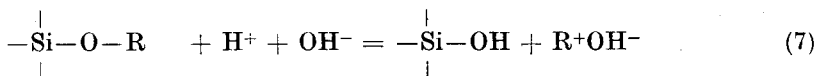
kde  $a_{\text{OH}^-}$  rovnovážná aktivita OH iontů ve sklovině,

$a_{\text{O}^{2-}}$  rovnovážná aktivita kyslíkových iontů ve sklovině

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  rovnovážný parciální tlak vodní páry v okolní atmosféře.

Z rovnice (4) vyplývá, že reakcí jedné molekuly vodní páry se ve sklovině vytvoří dvě OH skupiny. Mechanismus uvedené reakce studovali Franz a Kelen [16] v křemenné a alkalickokřemičité sklovině. Zjistili, že voda difunduje do skloviny po disociaci na ionty  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ . Vzniklý proton se váže na můstkový ( $\text{SiO}_2$  sklovina) nebo nemůstkový ( $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  sklovina) kyslík podle rovnic (6) a (7):





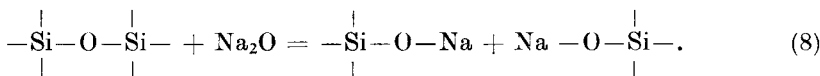
Podle předpokladu Doremuse [17] voda do skloviny difunduje v molekulárním stavu a teprve potom proběhne její reakce se skelnou sítí.

Voda absorbuje záření v infračervené oblasti spektra, a proto se stala nejrozšířenější metodou studia struktury její vazby ve skle infračervená spektroskopie. Z rozborů spekter skel o různém složení byla prokázána vazba vody ve formě OH skupin. Obsah vody v těchto sklech nepřevyšil 0,1 % hmot. Koncem 70. let však byly připraveny skelné materiály s vysokým obsahem vody (3 až 30 % hmot.) [18–20], v kterých byla zjištěna přítomnost OH skupin, ale i molekulární vody. Přehled absorpčních pásů příslušejících různým druhům vazby vody ve skle je uveden v tabulce I.

Tabulka I  
Absorpční pásy vody ve skle

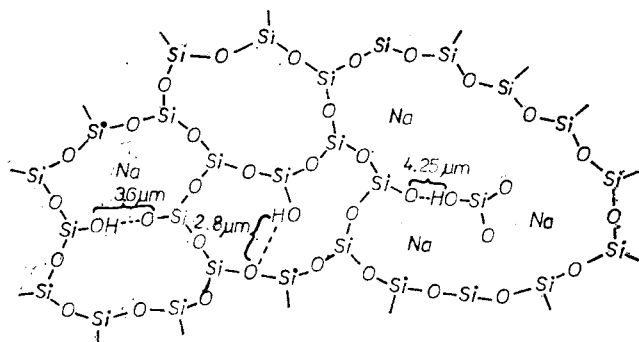
Druh vibrace		Vlnová délka maxima (μm)	Absorbující skupina	ε (l/mol . cm)	
				SiO <sub>2</sub> [21]	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [22]
základní	deformační	6,2 4,2–3,6	H—O—H vodíkové můstky		
	valenční	2,8–2,7	X—OH (X = Si, H)	86	141
vyšší harmonické a kombinační		2,2	≡Si—OH	1,75	1,42
		1,9	H—O—H		
		1,4	X—OH	0,48	0,55

První úplnou studii vody ve skle s použitím metody infračervené spektroskopie publikoval Scholze se svými spolupracovníky [23]. Poukázal na odlišnosti spektra křemenného a alkalickokřemičitého skla. Z dřívějších prací bylo známé, že antisymetrické valenční vibraci OH skupiny ve vodní páře přísluší absorpční pás s maximem při vlnové délce 2,66 μm [24]. S rostoucím výskytem vodíkových můstků se maximum tohoto pásu posouvá k delším vlnovým délkám. Tento pás má v křemenném skle maximum při 2,73 μm [25]. Z polohy pásu plyne, že OH skupiny jsou relativně volné, což je způsobeno většími volnými prostory v křemičité struktuře. Zavedením modifikátoru se porušují vazby Si—O—Si za tvorby nemůstkových kyslíků:

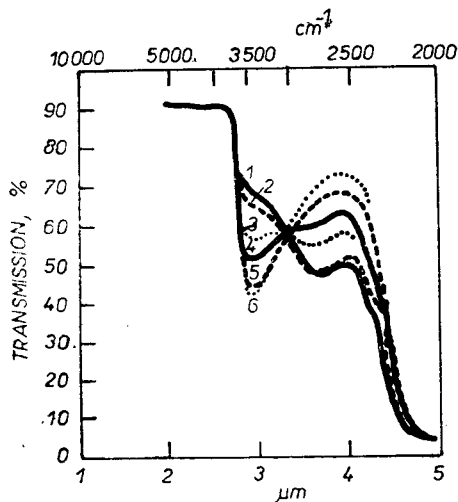


OH skupiny přítomné ve skle se mohou vázat na vzniklé nemůstkové kyslíky vodíkovými můstky, a tím posouvat polohu absorpčního pásu k delším vlnovým délkám. Spektra alkalickokřemičitých skel obsahují tři absorpční pásy při 2,75

až 2,95  $\mu\text{m}$ , 3,35 až 3,85  $\mu\text{m}$  a při 4,25  $\mu\text{m}$  příslušející OH skupinám vázaným různě silnými vodíkovými vazbami k nemůstkovým kyslíkům. Tři typy vodíkových vazeb s různou energií v sodnikřemičitém skle jsou znázorněny na obrázku 1.



Obr. 1. Znázornění vazby OH skupin v alkalickokřemičitém skle (číselné hodnoty představují vlnové délky maxim absorpčních pásů) [4].



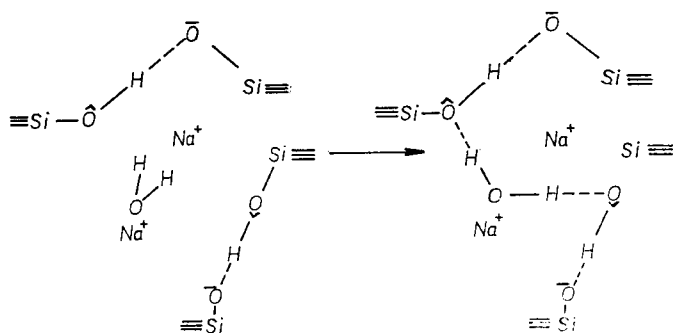
Obr. 2. Infračervená spektra  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  skla s proměnnou koncentrací nemůstkových kyslíků [4].

Složení skla	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Číslo spektra
(% mol.)	80	20	0	1
	75	20	5	2
	70	20	10	3
	68	20	12	4
	65	20	15	5
	60	20	20	6

Přesná poloha a intenzita jednotlivých pásů, a tím i poměr volných a vodíkovými můstky vázaných OH skupin závisí silně na složení skloviny. Největší vliv na tento poměr má aktivita kyslíkových iontů ve sklovině, která roste s obsahem alkalického oxidu. Se snižováním aktivity kyslíkových iontů přidávkem oxidu hlinitého klesá množství vázaných OH skupin a tím i intenzita pásu 3,6  $\mu\text{m}$  (viz obr. 2). Při poměru  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  rovném 1 (sklo bez nemůstkových kyslíků) obsahuje systém pouze slabě vázané OH skupiny a ve spektru se objeví pouze pás 2,8  $\mu\text{m}$ .

Absorpční pás příslušející vibraci molekul vody při 6,2  $\mu\text{m}$  byl již dříve při studiu vazby vody ve skle diskutován [26, 27]. Sledování tohoto maxima je ztíženo silnou absorpcí skelné sítě v dané oblasti spektra. Existenci molekulární vody ve skle prokázal infračervenou spektroskopii poprvé Ernsberger [28]. Za zvýšeného tlaku a teploty hydratoval v parní fázi tenký film  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  skla a zjistil absorpční maximum při 6,13  $\mu\text{m}$ . Jeho výsledky byly potvrzeny pracemi dalších autorů [29–31], kteří se zabývali strukturou a vlastnostmi skelných materiálů obsahujících 3–30 % hmot. vody. Tyto materiály byly připraveny hydratací alkalickokřemičitých skel s obsahem dalších oxidů ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{ZrO}_2$ ). Rozborem infračervených spekter byla zjištěna vazba vody ve skelné struktuře ve formě molekul i OH skupin. Podobně jako u nehydratovaných skel jsou přítomné OH skupiny volné nebo vázané vodíkovými vazbami k nemůstkovým kyslíkům. Vázanou molekulární vodu dokazují absorpční maxima při 6,13 a 1,92  $\mu\text{m}$  (tab. I).

Autory navrženou strukturu vazby molekulární vody ve skle znázorňuje obr. 3. V levé části obrázku jsou znázorněny dvě OH skupiny s vodíkovými vazbami k nemůstkovým kyslíkům a hydratace alkalického iontu molekulou vody. I když



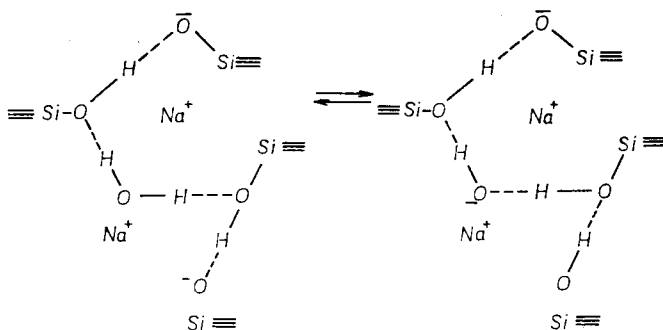
Obr. 3. Vazba molekulární vody ve skle.

je v uvedené struktuře sterická zábrana, může se molekula vody natočit do polohy, v které se vytvoří vodíkové vazby s kyslíky v OH skupinách, což představuje pravá část obrázku. Vzniklé vodíkové vazby jsou poměrně slabé, ale přesto může v tomto systému vzniknout rezonanční struktura podle obr. 4. Výsledným efektem této rezonanční struktury spolu s hydratací alkalického iontu a tvorbou slabých vodíkových můstků je zesílení vazby monomolekulární vody ve skelné struktuře.

Metodou infračervené spektroskopie byl sledován molární poměr mezi množstvím vody vázané molekulárně a ve formě OH skupin. S rostoucím obsahem celkové vody

tento poměr stoupá a při obsahu přibližně 7% hmot. dosahuje hodnoty 1 : 3, která se již s dalším zvyšováním obsahu vody nemění.

DTA analýza ukázala, že se voda z hydratovaných skel uvolňuje ve dvou teplotních intervalech. V prvním intervalu (160—200 °C) probíhá uvolňování molekul vody, které nejsou ve skelné struktuře vázané vodíkovými můstky. Bylo zjištěno, že dochází k asociaci molekul vody až do tvorby hexamerů. Ve druhém intervalu (350—400 °C) se uvolňuje voda vázaná ve formě OH skupin a vodíkovými můstky pevněji vázaná monomolekulární voda. Z poměru množství vody uvolněná v obou teplotních intervalech lze usuzovat na stálost a odolnost hydratovaných skel. Snahou je připravit skla pouze s pevně vázanou vodou využitelná např. pro výrobu optických čoček.



Obr. 4. Rezonanční struktura vazby molekulární vody ve skle.

### Závislost na složení skloviny

Z reakčního schématu rozpouštění vody ve sklovině (rovnice (4)) je zřejmá závislost její rozpustnosti na aktivitě kyslíkových iontů. Pro případ binárních alkalickokřemičitých sklovin bude pak rozpustnost vody záviset na obsahu alkalického oxidu. Při sledování této závislosti našli Kurkijan a Russel (32) minimum rozpustnosti v oblasti okolo 25% mol. alkalického oxidu. Přesná poloha minima závisí na teplotě a na typu alkalického iontu. Naměřené hodnoty uvedených autorů jsou však zatíženy chybami vzniklými zanedbáním vlivu těkání alkálií, na což poukázal ve své práci Scholze [33]. Podle výsledků jeho měření je závislost rozpustnosti vody na obsahu alkálií lineární. Hodnota rozpustnosti roste se vzrůstajícím obsahem alkálií a zvětšujícím se poloměrem alkalického iontu, tzn. v řadě sklovin  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  a  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

Měření rozpustnosti vody v ternárních sklovinách alkalických křemičitanů s oxidy kovů alkalických zemí ukázala, že její hodnota klesá nahrazením oxidu sodného oxidem vápenatým při konstantním obsahu oxidu křemičitého. Při konstantním obsahu alkalického oxidu a oxidu křemičitého roste rozpustnost vody podobně jako u binárních sklovin se vzrůstajícím poloměrem iontů kovů alkalických zemí, tj. v řadě  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ . Při konstantním obsahu alkalického oxidu klesá rozpustnost při nahrazení oxidu křemičitého oxidy kovů alkalických zemí. U skloviny  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  bez alkalických oxidů dochází s rostoucím obsahem oxidu boritého a fosforečného k růstu hodnoty rozpustnosti vody [35]. Růst obsahu oxidů zinečnatého a železnatého v křemičitých sklovinách má za následek pokles rozpustnosti.

Rozsah rozpustnosti vody měřený v alkalickokřemičitých sklech při teplotě 1480 °C a parciálním tlaku vodní páry 101,3 kPa sahá od  $1,1 \cdot 10^{-3}$  % mol. (0,0341% hmot.) pro SiO<sub>2</sub> sklo do  $10,8 \cdot 10^{-3}$  % mol. (0,27 % hmot.) pro K<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> sklo s obsahem 35,6 % mol. K<sub>2</sub>O.

V ternárním skle Na<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub> (16, 10, 74 % mol.) je při teplotě 1250 popř. 1480 °C a  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 101,3$  kPa hodnota rozpustnosti rovna  $3,5 \cdot 10^{-3}$  popř.  $3,7 \cdot 10^{-3}$  % mol., tj. cca 0,1 % hmot. Obsah vody v rovnovážném stavu a např. 10 % vodní páry v okolní atmosféře při teplotě 1250 °C dosahuje v sodnovápenatém skle hodnoty  $1,1 \cdot 10^{-3}$  % mol. H<sub>2</sub>O, tj. 0,03 % hmot.

Rozpustnost vody v alkalickoboritých sklovinách studoval Franz [36]. Obsah alkalického oxidu se ve studovaných sklovinách pohyboval v rozmezí 0—40 % mol. Křivka závislosti rozpustnosti vody na obsahu alkalického oxidu nejprve klesá a po dosažení minima začne stoupat. Minimum se pohybuje v oblasti okolo 25 % mol. v soustavě K<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 35—40 % mol. v soustavě Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V soustavě Li<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebylo minima ve studovaném rozmezí složení dosaženo. Poloha minima se tedy posunuje k vyšším obsahům alkalického oxidu ve sklovině v soulase s klesající aktivitou kyslíkových iontů v řadě K<sub>2</sub>O < Na<sub>2</sub>O < Li<sub>2</sub>O. Hodnoty nalezených rozpustností jsou značně vyšší než u alkalickokřemičitých sklovin. Pohybují se v rozmezí 0,5—2,2 % mol. při  $T = 900$  °C a  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 101,3$  kPa.

### Závislost na teplotě

Moulson a Roberts [37] zjistili při studiu rozpustnosti vody v křemenném skle v teplotním intervalu 600—1000 °C její slabý pokles s rostoucí teplotou. Při teplotě 1200 °C dosahuje rovnovážná koncentrace vody ve sklovině konstantní hodnoty. Při hodnocení teplotní závislosti rozpustnosti je však třeba brát v úvahu teplotní historii taveniny a některé další vlivy [38].

Při sledování rozpustnosti vody v binárních alkalickokřemičitých sklovinách dospěl Russel [39] k závěru, že o jejím růstu nebo poklesu s teplotou rozhoduje síla pole kationtu modifikátoru. Je-li toto pole silné, stoupá rozpustnost s teplotou, v případě slabého pole klesá. Příkladem iontu se silným elektrostatickým polem je lithný ion, ostatní alkalické ionty se ukázaly jako ionty se slabým polem. Výsledky získané Scholzem [33] a Franzem [34] pro binární a ternární křemičité skloviny prokazují ve všech případech slabý růst rozpustnosti s rostoucí teplotou.

V alkalickoboritých sklovinách zjistil Franz [40] slabý pokles rozpustnosti vody při zvyšující se teplotě.

### Závislost na parciálním tlaku vodní páry

Ze vztahu pro rovnovážnou konstantu rovnice (4) lze odvodit, že rovnovážná koncentrace vody ve sklovině roste přímo úměrně s druhou odmocninou parciálního tlaku vodní páry v okolní atmosféře. Linearita této závislosti byla prokázána v celé řadě prací [16, 23, 25, 26, 32—37, 39, 40]. Bedford [41] shrnul značné množství experimentálních údajů a doplňkovým měřením výše uvedené závislosti prokázal její linearitu i pro křemenné sklo a taveniny křemičitých minerálů v rozsahu teplot 600—1600 °C a tlaků 0,1—1000 MPa.

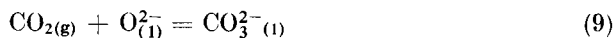


## 3.2. Rozpustnost oxidu uhličitého

Sklářský kmen obsahuje obvykle poměrně velké množství uhličitánů. Teplotní stálost těchto sloučenin způsobuje, že při teplotách, při nichž jsou voda, kyslík a dusík téměř odstraněny, je přesycení primární taveniny oxidem uhličitým značné. Hodnoty rozpustnosti oxidu uhličitého nejsou ovšem ve srovnání s hodnotami rozpustnosti vody, oxidu sírového a kyslíku příliš vysoké. Koncentrace oxidu uhličitého při tavení a čerání není tedy v rovnováze s jeho parciálním tlakem v atmosféře pece. Rovnováha se vzhledem k tomuto přesycení ustaví až po delší době. V bublinách, které nebyly ze skloviny odstraněny čeráním, je obsah oxidu uhličitého dlouhou dobu vyšší, než odpovídá rovnováze s jeho parciálním tlakem v okolní atmosféře [42]. I když je rozpustnost oxidu uhličitého ve sklovině nižší než u vody a oxidu sírového, je obsažen téměř ve všech bublinách zbylých po čerání. Z hodnoty koncentrace oxidu uhličitého v těchto bublinách je často možné určit jejich stáří a zdroj vzniku.

## Mechanismus rozpouštění

Rozpouštění oxidu uhličitého ve sklovině lze popsat analogickou rovnicí jako rozpouštění vody [43]:



Rovnovážná konstanta této reakce má tvar:

$$K = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{O}^{2-}} \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (10)$$

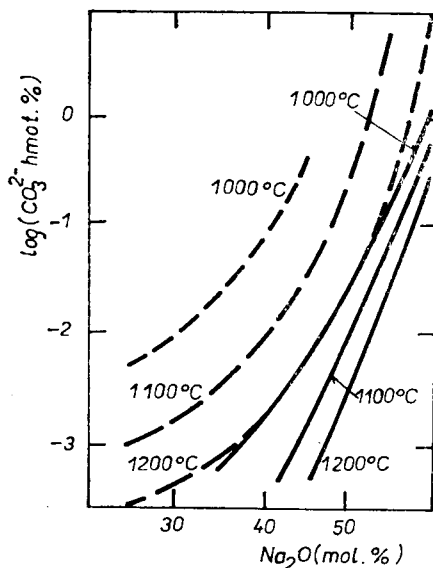
Rozpustnost oxidu uhličitého závisí tedy na aktivitě kyslíkových iontů ve sklovině, na parciálním tlaku oxidu uhličitého v okolní atmosféře a na teplotě.

## Závislost na složení skloviny

Při studiu rozpustnosti oxidu uhličitého v binárních sodnokřemičitých sklovinách byla prokázána její úměrnost aktivitě kyslíkových iontů, tzn. vzestup se vzrůstajícím obsahem oxidu sodného [43–45]. Kröger [45] sledoval vliv poměru  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (mol/mol) na hodnotu rozpustnosti. Zjistil, že v oblasti složení, při kterém je tento poměr roven 5, dosahuje rozpustnost dolní hranice. Při dalším zvyšování poměru  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  předpokládá autor již pouze fyzikální rozpustnost. Srovnáním sodnokřemičitých a sodnoboritých sklovin z hlediska rozpustnosti oxidu uhličitého se zabýval Pearce [46] (obr. 5). Průběh rozpustnostních křivek pro teploty 1000–1200 °C a obsah oxidu sodného 25–55 % mol. je pro oba typy sklovin téměř rovnoběžný. Měření probíhalo při parciálním tlaku oxidu uhličitého 101,3 kPa. Nahrazením ekvimolárního množství oxidu křemičitého oxidem boritým rozpustnost významně poklesne, např. 6krát při teplotě 1200 °C a náhradě 50 %  $\text{SiO}_2$  50 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Při nižších teplotách je pokles ještě větší.

Rozsah rozpustnosti oxidu uhličitého měřený předchozím autorem v sodnokřemičité sklovině sahá od přibližně 1 % hmot. při obsahu 48 % mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  a teplotě 1000 °C až do  $10^{-4}$  % hmot. při obsahu 25 % mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  a teplotě 1200 °C. Extrapolace naměřených hodnot při teplotě 1000 °C a parciálním tlaku oxidu uhličitého 101,3 kPa na obsah 15 % hmot.  $\text{Na}_2\text{O}$ , což odpovídá technickému sodnovápenatému sklu, poskytuje hodnotu  $3,5 \cdot 10^{-3}$  % hmot. Tato hodnota je v dobré shodě

s hodnotou  $4,0 \cdot 10^{-3}\%$  hmot., kterou uvádí Krämer pro obrazovkové sklo [48]. Rozpustnost oxidu uhličitého v sodnokřemičité sklovině měřil také Strnad [44]. Obsah oxidu sodného se pohyboval od 25 do 40% mol. Jeho hodnoty se velmi dobře shodují s Pearcovými pro nižší teploty a nižší obsahy oxidu sodného. Pro sklovinu s vyšším obsahem oxidu sodného a vyšší teploty se však hodnoty obou autorů podstatně liší.



Obr. 5. Rozpustnost  $\text{CO}_2$  v závislosti na obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  ve sklovině,  
 - - - - - sklovina  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  
 ——— sklovina  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ .

Srovnáním rozpustnosti oxidu uhličitého v  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  a  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  sklovinách bylo zjištěno, že její hodnota roste s rostoucím poloměrem alkalického iontu [48].

### Závislost na teplotě

Pearce [43, 46] sledoval závislost rozpustnosti oxidu uhličitého na teplotě pro sodnokřemičité a sodnaborité sklovinu. Při vynesení  $\log (\% \text{ hmot. } \text{CO}_3^-)$  proti reciproké hodnotě termodynamické teploty byla nalezena pro všechny zkoumané sklovinu lineární závislost. Ve všech případech klesá hodnota rozpustnosti oxidu uhličitého se stoupající teplotou. Směrnice přímek pro různá složení je jak u sodnokřemičitých sklovin navzájem, tak i u sodnaboritých sklovin navzájem téměř stejná. To znamená, že změna rozpustnosti s teplotou do značné míry nezávisí na složení sklovinu. Hodnota směrnice přímeky je větší u sodnokřemičitých skel [46]. Strnad [44] proměřoval stejnou závislost pro sodnokřemičité sklovinu a jeho hodnoty směrnice uvedených přímek jsou zřetelně menší. Tato odchylka je pravděpodobně způsobena změnou složení těkáním oxidu sodného u Pearceových měření.

## Závislost na parciálním tlaku oxidu uhličitého

Rozpouštění oxidu uhličitého ve sklovinách je řízeno reakcí (9). Závislost rovnovážné koncentrace oxidu uhličitého ve sklovině lze vyjádřit z rovnovážné konstanty této rovnice. Při předpokladu [47], že aktivita kyslíkových iontů je pro danou teplotu a složení skla konstantní a dále, že aktivitní koeficient uhličitánu je roven 1, zjednoduší se vztah (10) na:

$$N_{\text{CO}_3^{2-}} = k \cdot p_{\text{CO}_2}, \quad (11)$$

kde  $N_{\text{CO}_3^{2-}}$  je molární zlomek uhličitánu ve sklovině,  
 $k$  je konstanta úměrnosti.

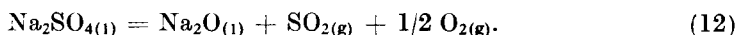
Rozpouštění oxidu uhličitého lze za těchto zjednodušujících předpokladů popsat Henryho zákonem. Při vynesení  $\log N_{\text{CO}_3^{2-}}$  proti  $\log p_{\text{CO}_2}$  u čtyř sodněkřemičitých klovín byla zjištěna lineární závislost. Měření probíhala při teplotě 1000 °C a parciální tlak oxidu uhličitého se měnil v rozsahu 20–101,3 kPa.

## 3.3. Rozpustnost sloučenin síry

V minoritních přísadách sklářského kmene jsou velmi často zastoupeny sloučeniny síry. Nejběžnější z nich, síran sodný, působí nejenom jako čerivo, ale také jako povrchově aktivní látka. Při tavení ambrů vytváří síra spolu s železem charakteristické zbarvení těchto skel. Znalost mechanismů rozpouštění sloučenin síry a jejich rozpustnosti v závislosti na složení sklovin a podmínkách tavení má proto velký význam.

## Mechanismus rozpouštění

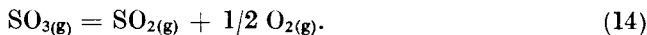
Síran sodný se ve sklovinách rozkládá podle rovnice (12)



Rozpouštění oxidu sírového ve sklovinách je analogicky s rozpouštěním vody a oxidu uhličitého řízeno reakcí:



Oxid sírový se při teplotách nad 1 100 °C rozkládá podle rovnice:



Rovnice rozkladu síranu ve sklovinách napsaná v iontové formě je tedy shodná s rovnicí pro rozpouštění oxidu sírového.

Z rovnic (13) a (14) je zřejmé, že rozpustnost oxidu sírového závisí na parciálních tlacích oxidu siřičitého a kyslíku a spolu s teplotou také na aktivitě kyslíkových iontů ve sklovině.

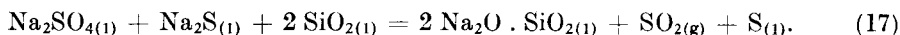
Rozpouštěcí rovnováhu lze tedy vyjádřit rovnovážnou konstantou:

$$K = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}. \quad (15)$$

Při použití redukčních činidel, např. uhlí při tavení sklovin, dochází k redukci síranu:

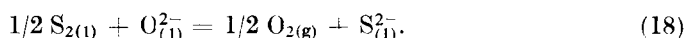


Tato redukce probíhá neúplně [49], a proto je v redukčních taveninách přítomen síran i sulfid a může s účastí oxidu křemičitého proběhnout reakce:



Síra je tedy přítomna ve sklovině při oxidačním tavení ve formě síranu a při redukčním ve formě sulfidu. V redukčně tavených sklovinách se vytváří pravděpodobně i elementární síra.

Rozpustnosti síry v redukčně tavených sklovinách se zabývali Fincham a Richardson [50]. Autoři popsali rozpouštění síry reakcí:



#### Závislost na složení skloviny

Z rovnic (13) a (18) je patrný vliv aktivity kyslíkových iontů ve sklovině na rozpustnost oxidu sírového, popř. sulfidu. Rozpustnost sloučenin síry by měla růst s rostoucí aktivitou kyslíkových iontů. Tuto závislost potvrdil Papadopoulos [51] sledováním rozpustnosti oxidu sírového v  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  sklovině. Hodnota rozpustnosti rostla se zvyšujícím se obsahem oxidu sodného.

#### Závislost na teplotě

Z hodnot rozpustnosti oxidu sírového naměřených Holmquistem [52] při teplotách 1150, 1200 a 1250 °C lze zjistit, že s rostoucí teplotou obsah oxidu sírového ve sklovině výrazně klesá. Rychlost poklesu rozpustnosti se snižuje s klesajícím obsahem alkalického oxidu.

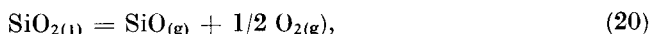
Při redukčním tavení naopak rozpustnost síry ve formě sulfidů s rostoucí teplotou stoupá [53].

#### Závislost na parciálních tlacích oxidu siřičitého a kyslíku

Závislost obsahu rozpuštěného oxidu sírového na součinu  $p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$  (odpovídá  $p_{\text{SO}_3}$ ) zjištěná v křemičitých sklovinách je graficky znázorněna na obr. 6. Z obrázku je vidět, že tuto závislost lze popsat rovnicí

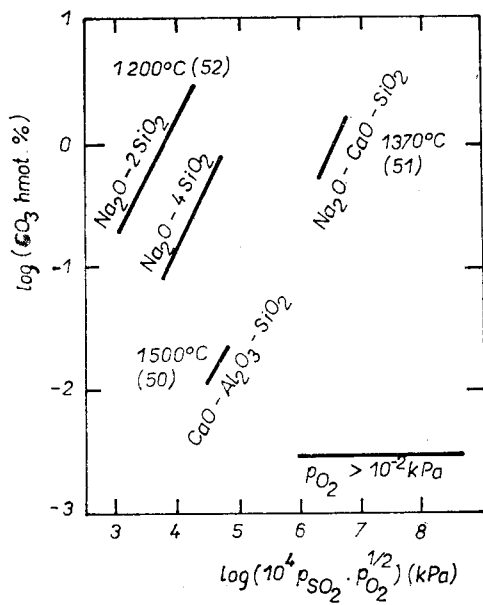
$$\log (\% \text{ hmot. SO}_3) = \log (p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}) + C, \quad (19)$$

kde  $C$  je konstanta určená složením skla. Hodnota  $p_{\text{O}_2}$  při všech měřeních byla větší než 10 Pa. Papadopoulos [51] zjistil vysoké hodnoty rozpustnosti oxidu sírového i ve sklovině, která byla podrobena vlivu atmosféry samotného oxidu siřičitého. Pro vysvětlení této anomálie byla navržena reakce:

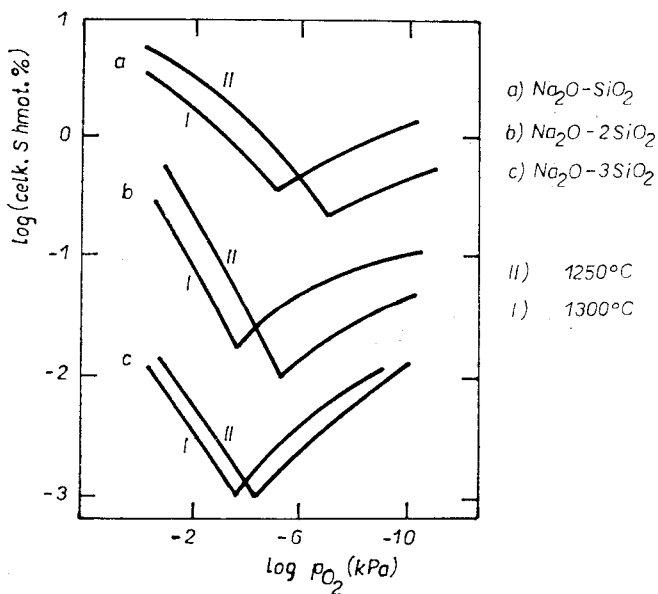


při které vzniká kyslík potřebný k rozpouštění oxidu siřičitého.

Rozpustnostní měření při proměnném parciálním tlaku v okolní atmosféře jsou ukázána na obr. 7 [54], kde je zřejmý odlišný mechanismus rozpouštění sloučenin



Obr. 6. Rozpustnost SO<sub>3</sub> v závislosti na p<sub>SO<sub>2</sub></sub> · p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>1/2</sup> pro skloviny různého složení.

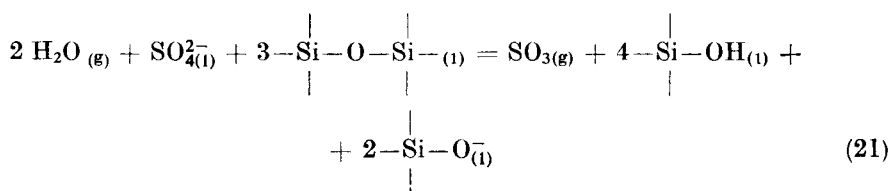


Obr. 7. Rozpustnost sloučenin síry v závislosti na p<sub>O<sub>2</sub></sub> pro sodnokřemičité skloviny.

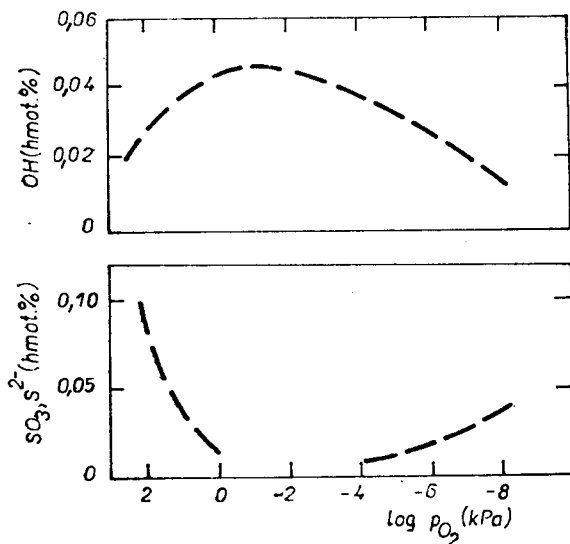
síry při oxidačních a redukčních podmínkách. Při poklesu  $p_{O_2}$  dochází k poklesu rozpustnosti síry ve formě síranu. Při určité hodnotě  $p_{O_2}$  prochází křivky rozpustnosti minimem, jehož poloha je závislá na teplotě a složení skloviny. Při dalším poklesu  $p_{O_2}$  (redukční atmosféra) se síra rozpouští ve formě sulfidu a hodnota rozpustnosti začne stoupat. Obdobné závislosti byly nalezeny i Buddem [55], Finchamem [50] a Schreiberem [56].

Velmi obávaným jevem při tavení skel s obsahem síranů je tzv. síranové pění, které nastává přesycením skloviny oxidem sírovým. Z výše uvedeného plyne, že tento jev může v oxidačně tavených sklech nastat zvýšením teploty nebo snížením parciálního tlaku kyslíku v okolní atmosféře.

Ke snížení rozpustnosti oxidu sírového může však také dojít rozpouštěním vody v oxidačně tavené sklovině [57]:



Sledováním vztahu mezi rozpustností oxidu sírového a vody se dále zabýval Hanke [58], který zjistil, že zvýšení parciálního tlaku vodní páry v okolní atmosféře vede ke snížení teploty, při které nastane pění. Teplota reboilu je ovlivněna však i typem a koncentrací oxidů polyvalentních prvků [5]. Podobný vliv obsahu vody ve sklovině na rozpustnost sulfidu nalezl v redukčně tavených sklovinách Budd [55]. Inverzní závislost obsahu vody a oxidu sírového popř. sulfidu na parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře je vynesena na obr. 8.



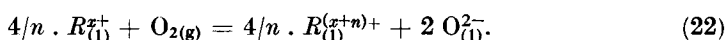
Obr. 8. Závislost obsahu vody a sloučenin síry na  $p_{O_2}$  pro  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sklovinu při  $T = 1400^\circ\text{C}$  [53].

## 3.4. Rozpustnost kyslíku

Rozpustnost kyslíku má značný význam pro čerání sklovin. Obsah tohoto plynu ve sklovině ovlivňuje podstatně světelnou propustnost skel, korozní chování skloviny vůči kovům, např. elektrodám atd. V případě, že nejsou ve sklovině přítomny prvky schopné existence ve více oxidačních stupních, je rozpustnost kyslíku pouze fyzikální, a tudíž málo významná. Oxidů polyvalentních prvků se však velmi často využívá k čerání a barvení skel. U komerčních skel jsou pak tyto oxidy téměř vždy přítomny ve sklovině jako nečistoty.

## Mechanismus rozpouštění

Chemická rozpustnost kyslíku ve sklovinách je vázaná na přítomnost polyvalentního prvku  $R$ , jako je např. železo, mangan, arzen, antimon, cer, titan, kobalt, cín aj., tzn. na existenci oxidačně redukční rovnováhy obecného tvaru:



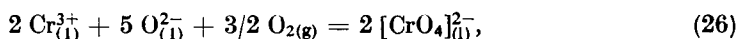
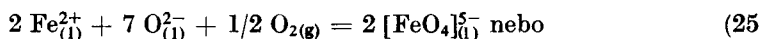
$R^{(x+n)+}$  a  $R^{x+}$  představují oxidovanou a redukovanou formu a  $n$  změnu oxidačního stavu kationtu  $R^{x+}$ . Mechanismus reakce předpokládá, že kyslík difunduje do sklovin z pecní atmosféry a oxiduje redukovanou formu kationtu  $R^{x+}$ , přičemž ve sklovině vzniká volný kyslíkový ion  $O^{2-}$ . Podle Toopa [59] může být tento volný kyslíkový ion vázaný pouze iontem modifikátoru a je ve sklovině v rovnováze s můstkovým  $O^0$  a nemůstkovým  $O^-$  kyslíkem:



Rovnici (22) odpovídá rovnovážná konstanta  $K$ :

$$K = \frac{a_{R^{(x+n)+}}^{4/n} \cdot a_{O_2}^2}{a_{R^{x+}}^{4/n} \cdot p_{O_2}}. \quad (24)$$

Rozpustnost kyslíku ve sklovinách je podle vztahu (24) přímo závislá na parciálním tlaku kyslíku a na poměru aktivit redukované a oxidované formy kationtu  $R^{x+}$ . Aktivita kyslíkových iontů by měla ovlivňovat hodnotu rozpustnosti nepřímo. Experimentální pozorování závislosti rozpustnosti kyslíku na složení sklovin však ukázala, že hodnota rozpustnosti se vzrůstající aktivitou kyslíkových iontů roste [60, 61]. Pro vysvětlení této skutečnosti byly v řadě prací [62–66] navrženy reakční modely uvažující s vytvářením komplexních aniontů, jako např.:



kteří poskytují dobrou shodu s experimentálně zjištěnou přímou úměrností mezi rozpustností kyslíku a aktivitou kyslíkových iontů ve sklovině.

## Závislost na složení sklovin

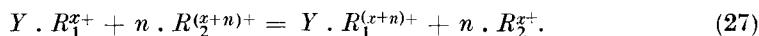
Obsah rozpouštěného kyslíku v rovnováze se vzduchem byl zjišťován u binárních alkalickokřemičitých sklovin (10–45 % mol. alkalického oxidu) s redox páry  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  [61],  $Cr^{6+}/Cr^{3+}$  [67] a  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  [68] při teplotě 1400 °C a u binárních alkalickoboritých sklovin (5–40 % mol. alkalického oxidu) s redox párem  $Mn^{3+}/$

$/\text{Mn}^{2+}$  v rozsahu teplot 900–1300 °C [64]. Goldman [66] sledoval redox rovnováhu  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  v boritokřemičité sklovině. Ve všech případech stoupano množství rozpuštěného kyslíku ( $\log a_{R(x+n)^+} / a_{R^{x+}}$ ) lineárně s rostoucím obsahem alkalického oxidu. Obsah kyslíku závisí nejenom na koncentraci, ale také na druhu alkalického oxidu. Při konstantním obsahu alkalického oxidu v binárních alkalickokřemičitých sklovinách roste množství rozpuštěného kyslíku v řadě  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ . Analogická závislost na druhu alkalického oxidu byla nalezena i v alkalickoboritých sklovinách s redox párem  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  [64].

### Závislost na druhu a koncentraci oxidů polyvalentních prvků

Při konstantní teplotě, složení skla a konstantním parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře se u různých oxidů polyvalentních prvků ustaví rovnováha mezi oxidovanou a redukovanou formou, která určuje obsah rozpuštěného kyslíku. Hodnota poměru koncentrací oxidované a redukované formy při konstantním celkovém obsahu polyvalentního prvku závisí na hodnotě redukčního potenciálu daného redox páru [69, 70]. S vyšší hodnotou redukčního potenciálu klesá poměr koncentrací oxidované a redukované formy, tzn. klesá stabilita oxidované formy.

Znalosti hodnot redukčních potenciálů umožňují předpovídat průběh konkurenčních reakcí dvou redox oxidů s kationty  $R_1$  a  $R_2$ :



Rovnováha reakce je závislá na teplotě, ne však na parciálním tlaku kyslíku, který ovšem i v tomto případě určuje množství rozpuštěného kyslíku. Je-li např. redukční potenciál redox páru kationtu  $R_1$  větší než redukční potenciál redox páru kationtu  $R_2$ , bude reakce (27) probíhat směrem doleva. Experimentální výsledky ukazují, že vzájemné působení různých polyvalentních prvků je analogické redox titraci ve vodném roztoku [69–72].

Vliv koncentrace oxidů polyvalentních prvků byl popsán pro  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [61, 70] v křemičitých a boritých sklovinách a pro  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  [64] v boritých sklovinách. Bylo zjištěno, že přibližně do obsahu 0,5 % hmot.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , popř.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  stoupá s rostoucím obsahem oxidu i podíl kovového iontu v oxidovaném stavu. Po dosažení této hodnoty koncentrace oxidu zůstává poměr koncentrací oxidované a redukované formy konstantní. Další zvýšení koncentrace oxidu ve sklovině má za následek snížení aktivity kyslíkových iontů (tvorba komplexů podle reakcí (25) a (26)), a tím i snížení hodnoty rozpustnosti kyslíku.

### Závislost na teplotě

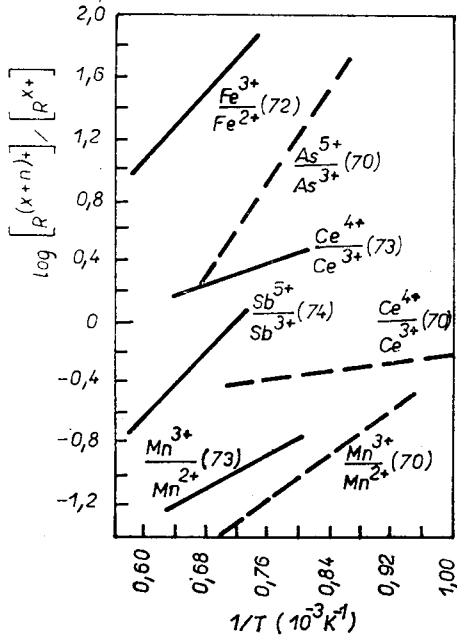
Z obrázku 9 je zřejmá nepřímá závislost rozpustnosti kyslíku na teplotě. Tento vztah lze vyjádřit rovnicí:

$$\log [R^{(x+n)+}]/[R^{x+}] = A/T + C, \quad (28)$$

kde  $A$  a  $C$  jsou konstanty. Experimentální údaje byly naměřeny ve sklovině  $\text{Na}_2\text{O}-4 \text{B}_2\text{O}_3$  s obsahem oxidů manganu, ceru a arzenu [71] a ve sklovině  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  s obsahem oxidů antimonu, manganu, ceru a železa [73–75]. Měření probíhala při parciálním tlaku kyslíku 20 kPa (vzduch) a v teplotním intervalu 800–1450 °C.



Pokles rozpustnosti kyslíku se stoupající teplotou je výhodný pro působení oxidů polyvalentních prvků při čerění skel. Jako čeridel se používá především oxidů kovů, pro které je závislost rozpustnosti kyslíku na teplotě v obr. 9 strmá a které jsou v teplotním intervalu výhodném pro čerění schopné uvolnit velké množství kyslíku, tzn. u nichž je podíl koncentrací oxidované a redukované formy výhodně mezi přibližně 90 % a 10 % ( $\log [R^{(x+n)+}]/[R^{x+}]$  je větší než  $-1$  a menší než  $1$ ) [76]. Například při obsahu 0,5 % hmot.  $Sb_2O_5$  ve sklovině  $Na_2O-2 SiO_2$  klesne hodnota  $\log [Sb^{5+}]/[Sb^{3+}] = 0$  (50 %  $Sb^{5+}$ ) při teplotě 1135 °C na hodnotu  $-0,8$  (13 %  $Sb^{5+}$ ) při 1500 °C. Přitom se uvolní přibližně 1,7 ml kyslíku na ml skloviny (vztaženo na teplotu 1500 °C) [74] a je tak k dispozici pro čerění.



Obr. 9. Rozpustnost  $O_2$  ( $\log [R^{(x+n)+}]/[R^{x+}]$ ) v závislosti na teplotě ve sklovinách s obsahem polyvalentních prvků,

—  $Na_2O-SiO_2$  sklovina,  
 - - -  $Na_2O-4B_2O_3$  sklovina.

### Závislost na parciálním tlaku kyslíku

Z rovnovážné konstanty reakce (22) vyplývá závislost obsahu rozpuštěného kyslíku na jeho parciálním tlaku v okolní atmosféře. Tato závislost byla proměřována experimentálně zjišťováním hodnoty výrazu  $\log [R^{(x+n)+}]/[R^{x+}]$  s proměnnou hodnotou  $\log p_{O_2}$ . Ve sklovinách  $Na_2O-SiO_2$  v teplotním intervalu 1100–1450 °C pro Fe [73] a při teplotě 1 100 °C pro Mn, Co, Ni, Ce, Sn, Ti a Sb [67] byla zjištěna lineární závislost stejně jako v boritkřemičitých sklovinách pro Fe [70] a ve sklovině  $Li_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  pro Ce [78]. Z proměřených závislostí tedy vyplývá, že rozpustnost kyslíku lineárně vzrůstá s jeho rostoucím parciálním



můstkový II nebo kyslík z OH skupiny I vede v podstatě ke dvěma uspořádáním. Mohou vzniknout skupiny  $-\text{NH}_2$  a  $-\text{NH}-$  (A a B) nebo nitridové skupiny (C). Aktivita jednotlivých reakčních produktů závisí na obsahu amoniaku a vodní páry v tavicí atmosféře a ve sklovině. Pro rozpouštění dusíku chemickou reakcí však přítomnost OH skupin není nutná. Může tedy probíhat pouze reakcí s můstkovými kyslíky. Rozhodující pro tuto reakci je aktivita křemičitých iontů [46]. Odpovídající reakční mechanismus je předpokládán i pro borité skloviny [82]. Zde bude ovšem vzhledem k větší pevnosti vazby mezi atomem bóru a kyslíkem OH skupiny [40, 86] preferováno reakční schéma II.

### Závislost na složení skloviny

Kelen a Mulfinger [87] ukázali, že pro chemické rozpouštění dusíku v křemičitých sklovinách je rozhodující aktivita křemičitých iontů. Přítomné alkalické ionty následkem své malé elektronegativity její hodnotu snižují. Rychlost rozpouštění dusíku a jeho rozpuštěné množství vzrůstají proto s rostoucím obsahem oxidu křemičitého a klesají s rostoucím obsahem alkalických oxidů. Analogické relace platí i pro alkalickoborité skloviny mezi obsahy alkalického a boritého oxidu. V obou typech sklovin klesá rozpustnost dusíku se zvětšujícím se poloměrem iontu alkalického kovu. Alkalickoborité skloviny ve srovnání s alkalickokřemičitými vykazují větší hodnoty rozpustnosti. Předpoklad o vlivu aktivity křemičitých iontů potvrdil svými výsledky také Davis [88] pro hlinitokřemičité skloviny. Při jeho měřeních klesala rozpustnost dusíku s klesajícím obsahem oxidu křemičitého. Vliv přítomnosti OH skupin a redukčních činidel ve sklovině je zřejmý z reakčního mechanismu (33).

### Závislost na teplotě

V alkalickoboritých sklovinách [89] byl zjištěn v teplotním intervalu 500–1200 °C vzrůst obsahu chemicky vázaného plynu s rostoucí teplotou. Vzrůst rozpustnosti byl objeven i u hlinitokřemičitých sklovin v rozmezí teplot 1500–1600 °C [88]. Stejná relace je předpokládána i pro alkalickokřemičité skloviny [82].

### Závislost na složení plyné atmosféry

Dusík se ve sklovinách za oxidačních podmínek rozpouští pouze fyzikálně. Při změně podmínek na redukční, např. při tavení v redukčním plameni, vzroste jeho rozpustnost přibližně 10krát ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  % hmot.). Tavením sodnovápenatokřemičitého skla s přísadkou 3 % hmot. uhlí ( $T = 1400$  °C) a propláchnutím dusíkem byla naměřena hodnota rozpustnosti 0,36 % hmot. [82]. Tavením stejného skla při probublávání amoniaku sklovinou vzrostla rozpustnost o pět řádů ve srovnání s hodnotou fyzikální rozpustnosti [82].

Sledování soustavy  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  za řízené redukce atmosféry [88] bylo zjištěno, že hodnota rozpustnosti dusíku je přímo úměrná parciálnímu tlaku dusíku a nepřímo úměrná parciálnímu tlaku oxidu uhelnatého (viz rovnice (31)). Nepřímá úměrnost platí podle rovnic (29) a (32) i pro parciální tlaky vodní páry a kyslíku. Tyto plyny posouvají rovnováhu reakcí směrem k výchozím látkám a působí proti chemickému rozpouštění dusíku, případně podporují jeho uvolňování. Silnější vliv na pokles rozpustnosti byl zjištěn u vodní páry [82].

Hodnota parciálního tlaku vodní páry ovlivňuje i poměr mezi jednotlivými reakčními produkty A, B, C v rovnici (33). V případě nízké hodnoty uvedeného

parciálního tlaku (posun rovnováhy v reakcích (29) a (30) není ještě příliš velký) vznikají převážně  $=\text{NH}$  a  $-\text{NH}_2$  skupiny, které lze prokázat v infračerveném spektru [90]. Blíží-li se hodnota parciálního tlaku vodní páry téměř k nule, rozpouští se dusík téměř výhradně jako nitrid a získaná skla neobsahují téměř žádnou vázanou vodu. Nitridové skupiny jsou ovšem velmi snadno hydrolyzovatelné a případným následným stykem s vodní parou v tavicí atmosféře je dusík ze skla zpětně uvolňován.

#### 4. ZÁVĚR

Jak již bylo uvedeno, mohou se plyny ve sklovině rozpouštět fyzikálním nebo chemickým mechanismem. Množství fyzikálně rozpouštěných plynů představuje při normálním tlaku přibližně 1/1000 až 1/10 000 objemového množství plynů, které může být rozpuštěno chemicky.

Při fyzikálním mechanismu rozpouštění (inertní plyny a kyslík ve sklovině bez polyvalentních prvků) zaplňují molekuly nebo atomy plynů volné prostory ve skelné struktuře. Sklovinu lze v tomto případě považovat za chemicky indiferentní rozpouštědlo a rovnováhu plyn – sklovina je možné popsat Henryho zákonem (viz kap. 2).

Chemické rozpouštění je řízeno chemickou reakcí mezi molekulami plynu a kyslíkovými ionty ve sklovině. Vzniklý reakční produkt se váže přímo do skelné sítě ( $-\text{OH}$  a  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}-$  skupiny) nebo zaplňuje volné prostory ve skelné struktuře (aniony  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Způsob vazby reakčního produktu ve skelné struktuře rozhoduje mimo jiné i o změnách vlastností skloviny rozpouštěním plynů. Významný vliv na vlastnosti skloviny mají především plyny vázané přímo do skelné sítě. Ovlivnění hustoty, viskozity, teplotní roztažnosti, elektrické vodivosti aj. vázanou vodou je dostatečně známé.

Množství rozpouštěného plynu ve sklovině závisí na třech parametrech; parciálním tlaku plynu v okolní atmosféře, teplotě a složení skloviny. S rostoucím parciálním tlakem plynu v okolní atmosféře se rozpustnost plynu zvětšuje. Tato závislost je s výjimkou vody pro všechny plyny lineární. Z reakčních schémat rozpouštění jednotlivých plynů (rovnice (4), (9), (13), (18) a (29–32)) je zřejmé, že jejich rozpustnost závisí především na aktivitě kyslíkových iontů ve sklovině (bazicitě skloviny). Kvalitativně je závislost rozpustnosti plynů na aktivitě kyslíkových iontů (bazicitě) spolu s teplotní závislostí vyjádřena v tabulce II. V posledním

Tabulka II

Rozpustnosti plynů a jejich závislost na teplotě a složení skloviny

Plyn	Vzrůst bazicity skloviny	Vzrůst teploty	Rozpustnost (% hmot.)
$\text{H}_2\text{O}$	růst	slabý růst	$10^{-2}$
$\text{CO}_2$	růst	pokles	$10^{-3}$
$\text{SO}_3$	růst	výrazný pokles	$10^{-1}$
$\text{O}_2$	růst	pokles	$10^{-1}-10^{-4}$
inerty	pokles	růst	$10^{-5}$

sloupci jsou uvedeny řádové odhady rozpustností plynů v  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  sklovině. Rozpustnost kyslíku se v daném rozsahu mění s koncentrací polyvalentních prvků ve sklovině.

Obecně lze tedy říci, že celkové množství rozpuštěných plynů klesá s rostoucí teplotou a klesající aktivitou kyslíkových iontů (bazicitou skloviny).

Znalosti hodnot rozpustností plynů mají význam především pro technologii tavení a čepení sklovin. Z obsahu plynů v konečných výrobcích nebo meziproduktech sklářské výroby lze usuzovat na stupeň odplynění skloviny, popř. na její náchylnost k sekundární tvorbě bublin při dalším zpracování.

Údaje o rozpustnostech plynů ve sklovinách jsou potřebné i pro studium rovnováh mezi plyny obsaženými v bublinách a sklovinou, kde o směru difúze plynů rozhoduje parciální tlak plynu v bublině a rovnovážná koncentrace plynu ve sklovině v okolí bubliny.

## Literatura

- [1] Wood K. N., Doremus R. H.: *Phys. Chem. Glasses* 12, 69 (1971).
- [2] Shelby J. E.: *J. Appl. Phys.* 43, 3068 (1972).
- [3] Shelby J. E.: *J. Appl. Phys.* 44, 4588 (1973).
- [4] Shelby J. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 14, 288 (1974).
- [5] Mulfing H. O.: *Glastech. Ber.* 35, 466 (1962).
- [6] Mulfing H. O.: *Glastech. Ber.* 45, 389 (1972).
- [7] Shelby J. E.: *J. Appl. Phys.* 44, 3880 (1973).
- [8] Eagan R. J., Shelby J. E.: *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 420 (1976).
- [9] Faile S. P., Roy D. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 638 (1966).
- [10] Faile S. P., Roy D. M.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56, 12 (1973).
- [11] Nair K. M., White W. B.: *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 52 (1965).
- [12] Salmang H., Becker A.: *Glastech. Ber.* 5, 520 (1927/28).
- [13] Salmang H., Becker A.: *Glastech. Ber.* 6, 623 (1928/29).
- [14] Salmang H., Becker A.: *Glastech. Ber.* 7, 241 (1929/30).
- [15] Dietzel A.: *Glashütte* 75, 125 (1948), *Ref. Glastech. Ber.* 22, 436 (1948/49).
- [16] Franz H., Kelen T.: *Glastech. Ber.* 40, 141 (1967).
- [17] Doremus R. H.: *Glass Science*, Wiley, New York 1973.
- [18] Bartholomew R. F., Dates H. F., Stookey S. D.: US Patent No. 39112481 (14. 10. 1975).
- [19] Wu C. K.: US Patent No. 4073654 (14. 2. 1978) a No. 4098596 (4. 7. 1978).
- [20] Sandford L. M., Wu C. K.: US Patent No. 4093463 (6. 6. 1978) a No. 4046545 (6. 9. 1977).
- [21] Dodd D. M.: *J. Appl. Phys.* 37, 3911 (1966).
- [22] Pasteur G. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 348, (1973).
- [23] Scholze H.: *Glastech. Ber.* 32, 81, 142, 278, 314 (1959).
- [24] Fox J. J.: *Proc. Roy. Soc.* 174A, 234 (1940).
- [25] Adams R. V.: *Phys. Chem. Glasses* 2, 39 (1961).
- [26] Scholze H.: *Glass Ind.* 47, 546, 622, 670 (1966).
- [27] Scholze H.: *Glastech. Ber.* 48, 237 (1975).
- [28] Ernsberger F. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 91 (1977).
- [29] Wu C. K.: *J. Non-Cryst. Solids* 41, 381 (1980).
- [30] Wu C. K.: *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 453 (1980).
- [31] Bartholomew R. F.: *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 481 (1980).
- [32] Kurkijan C. R., Russell L. E.: *J. Soc. Glass Techn.* 42, 130T (1958).
- [33] Scholze H., Mulfing H. O.: *Adv. in Glass Technol.* 1962.
- [34] Franz H., Scholze H.: *Glastech. Ber.* 36, 347 (1963).
- [35] Fukushima T.: *Trans. I. S. I. J.* 6, 225 (1966).
- [36] Franz H.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 473 (1966).
- [37] Moulson A. J., Roberts J. P.: *Trans. Faraday Soc.* 57, 1208 (1961).
- [38] Roberts G. J., Roberts J. P.: *Phys. Chem. Glasses* 5, 26 (1964).
- [39] Russell L. E.: *J. Soc. Glass Techn.* 41, 304T (1957).
- [40] Franz H.: *Glastech. Ber.* 38, 54 (1965).
- [41] Bedford R. G.: *Glass Technol.* 16, 20 (1975).
- [42] Mulfing H. O.: *Glastech. Ber.* 49, 232 (1976).

- [43] Pearce M. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 342 (1964).  
 [44] Strnad Z.: Kandidátská disertační práce, Praha 1969.  
 [45] Kröger C., Goldman M.: *Glastech. Ber.* 35, 459 (1962).  
 [46] Pearce M. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 175 (1965).  
 [47] Strnad Z.: *Phys. Chem. Glasses* 12, 152 (1971).  
 [48] Jepsen-Marwedel H.: *Glastechnische Fabrikationsfehler*, 3. vyd., str. 210. Springer-Verlag, Berlin 1980.  
 [49] Viz 48, str. 213.  
 [50] Fincham C. J., Richardson F. D.: *Proc. Roy. Soc.* 223A, 40 (1954).  
 [51] Papadopoulos K.: *Phys. Chem. Glasses* 14, 60 (1973).  
 [52] Holmquist S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 467 (1966).  
 [53] Goldman D. S.: *Bubbles in Glass*, 1. vyd., str. 74, ICG, New York 1985.  
 [54] Viz 53, str. 82.  
 [55] Budd S. M.: *Glass Technol.* 9, 25 (1968).  
 [56] Schreiber H. D.: *Glastech. Ber.* 60, 389 (1987).  
 [57] Hanke K. P., Scholze H.: *Glastech. Ber.* 43, 62 (1970).  
 [58] Hanke K. P.: *Glastech. Ber.* 50, 144 (1977).  
 [59] Toop G. W.: *Can. Met.* 1, 129 (1962).  
 [60] Douglas R. W.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 216 (1965).  
 [61] Paul A., Douglas R. W.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 207 (1965).  
 [62] Chipmann J.: *J. Met.* 1, 191 (1949).  
 [63] Franz H.: *J. Can. Ceram. Soc.* 38, 89 (1969).  
 [64] Paul A., Lahiri D.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 565 (1966).  
 [65] Holmquist S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 228 (1966).  
 [66] Goldman D. S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 205 (1983).  
 [67] Nath P., Douglas R. W.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 197 (1965).  
 [68] Paul A.: *Phys. Chem. Glasses* 6, 212 (1965).  
 [69] Schreiber H. D.: *Phys. Chem. Glasses* 19, 126 (1978).  
 [70] Schreiber H. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 38—39, 785 (1980).  
 [71] Lahiri D.: *Glastech. Ber.* 47, 4 (1974).  
 [72] Paul A., Douglas R. W.: *Phys. Chem. Glasses* 7, 1 (1966).  
 [73] Johnston W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 198 (1964).  
 [74] Johnston W. D.: *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 184 (1965).  
 [75] Baak T., Hornyak E. J.: *Glas. Ind.* 47, 374, 418, 455 (1966).  
 [76] Viz 48, str. 227.  
 [77] Viz 48, str. 217.  
 [78] Viz 48, str. 216.  
 [79] Mulfinger H. O.: *Glastech. Ber.* 45, 389 (1972).  
 [80] Viz 48, str. 214.  
 [81] Mulfinger H. O.: *Glastech. Ber.* 36, 481 (1963).  
 [82] Mulfinger H. O.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 462 (1966).  
 [83] Frischat G. H.: *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 714 (1980).  
 [84] Hübenal H., Frischat G. H.: *Glastech. Ber.* 60, 1 (1987).  
 [85] Schrimpf C., Frischat G. H.: *J. Non-Cryst. Solids* 52, 479 (1982).  
 [86] Brückner R.: *Glastech. Ber.* 37, 413, 459, 500 (1964).  
 [87] Kelen T., Mulfinger H. O.: *Glastech. Ber.* 41, 230 (1968).  
 [88] Davis M. W., Merhali S. G.: *Met. Trans.* 2, 2729 (1971).  
 [89] Navarro J. M.: *Glastech. Ber.* 45, 397 (1972).  
 [90] Mulfinger H. O., Franz H.: *Glastech. Ber.* 38, 235 (1965).

---

CEMENTS RESEARCH PROGRESS 1986 (Pokrok vo výskume spojív 1986). Redakcia P. W. Brown. Cements Division. American Ceramic Society, 757 Brooksedge Plaza Drive, Westerville, Ohio, USA. 1987, 408 pp.

Publikácia bola vydaná v októbri 1987. Je venovaná S. Brunauerovi (1903—1986), spoluautorovi BET metódy na meranie špecifického povrchu práškových a pórovitých materiálov.

Každá z doteraz vydaných 12 publikácií je venovaná prehľadu celosvetovej literatúry z oblasti spojív. V poslednej možno nájsť okrem vyššie uvedeného aj stručnú informáciu o príspevkoch na 8. medzinárodnom kongrese o chémii cementu v Rio de Janeiro.