

Analiza termiczna procesów krystalizacji szkła kordierytowych

WSTĘP

Tworzywa szklano-krystaliczne znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle, wypierając w niektórych przypadkach ceramikę tradycyjną.

Z tworzyw szklano-krystalicznych [1], [2] otrzymuje się płytki podłożowe do cienkowarstwowych obwodów scalonych, do których płytki muszą charakteryzować się dużą gładkością powierzchni, trudno osiągalną w przypadku płytek alundowych. Szkła krystaliczne stosuje się również do produkcji past rezystywnych i przewodzących [3], a także jako składnik past metalizacyjnych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów krystalizacji szkła kordierytowego, katalizowanych przez rutil oraz opracowanie metodyki wyznaczania za pomocą pomiarów DTA parametrów obróbki cieplnej dowolnych szkła krystalicznych, a także zbadanie możliwości wyznaczania metodą DTA zawartości fazy krystalicznej w gotowym produkcie.

Dla większości szkła krystalicznych obróbkę cieplną przeprowadza się wygrzewając szkło w dwóch temperaturach: w temperaturze zarodkowania oraz w temperaturze maksymalnej szybkości krystalizacji.

Wygrzewanie szkła w temperaturze zarodkowania ma na celu utworzenie w nim jak największej ilości zarodków krystalizacji, tak, aby powstająca podczas wygrzewania w temperaturze maksymalnej szybkości krystalizacji faza krystaliczna była jak najbardziej drobnoziarnista. Osiąga się wtedy optymalne własności mechaniczne oraz w dużym stopniu unika się naprężeń wynikających z różnicy w objętości fazy szklistej i fazy krystalicznej.

Określenie zatem tych dwóch temperatur odgrywa zasadniczą rolę przy wyznaczaniu parametrów obróbki cieplnej procesu krystalizacji szkła.

1. Fazy krystaliczne i proces krystalizacji w szklach kordierytowych

Skład fazy krystalicznej powstającej w wyniku krystalizacji szkła w układzie $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ nie jest jednoznacznie określony. Badania rentgenograficzne [4],

[5], przeprowadzone dla szkła o składzie zbliżonym do składu kordierytu, wykazały, że w zależności od zawartości w szkło katalizatora TiO_2 mogą występować następujące fazy krystaliczne:

1. W temperaturze od 700 do 1100°C - α - kwarc, kwarcopodobne roztwory stałe, enstatyt /MgSiO₃/, krystalalit,
2. W temperaturze od 900°C - safiryn lub spinel /MgAl₂O₄/, kordieryt i mulit /3Al₂O₃ · 2SiO₂/.

Badania prowadzone przez Zdaniewskiego [6] wykazały natomiast istnienie tylko odmiany μ -kordierytu, przechodzącej w temperaturze 1000-1100°C w odmianę α - kordierytu.

Najczęściej stosowanym katalizatorem krystalizacji szkieł w układzie MgO-Al₂O₃-SiO₂ jest odmiana dwutlenku tytanu - rutil [7] - [10]. Stosuje się też rutil lub pięciotlenek fosforu z tlenkami metali przejściowych [11] - [13], rutil wraz z dwutlenkiem ceru [14] - [16], dwutlenek cyrkonu [17], fluorek litu [18], tlenek litu z dodatkiem tlenków wolframu, molibdenu i wanadu [19], [20].

Mechanizm katalizowania przez rutil krystalizacji szkieł kordierytowych nie jest jeszcze dobrze poznany. Pierwsze prace [9] zakładały wytrącanie się mikrokryształów rutilu w procesie wygrzewania szkła w t.zw. temperaturze zarodkowania.

Powstałe mikrokryształy rutilu miały następnie spełniać rolę zarodków w procesie heterogenicznej krystalizacji μ -kordierytu. Należy zaznaczyć, że warunki heterogenicznej krystalizacji były w tym układzie spełnione, gdyż stałe sieciowe μ -kordierytu są wielokrotnością stałych sieciowych rutilu:

$$\frac{a_{kor}}{a_{rut}} = 4 \quad /-6,7\%/$$

$$\frac{b_{kor}}{a_{rut}} = 2 \quad /+6,8\%/$$

$$\frac{c_{kor}}{c_{rut}} = 2 \quad /+1,9\%/$$

Również badania rentgenowskie potwierdziły występowanie rutilu w ceramice kordierytowej. Jednakże badania przebiegu procesu krystalizacji [21], [22] wykazały, że rutil pojawia się dopiero w końcowym etapie procesu krystalizacji, co automatycznie obala teorię heterogenicznej krystalizacji kordierytu na zarodkach rutilu.

Badania, przeprowadzone m.in. z zastosowaniem mikroskopu elektronowego, wykazały, że obecność TiO₂ w szklach układu MgO-Al₂O₃-SiO₂ wpływa na wzrost tendencji do powstawania metastabilnej segregacji faz, obserwowanej w postaci struktury kropelkowej, w której faza wewnątrzropelkowa łatwo ulega krystalizacji [6], [21] [22]. Ta tendencja dwutlenku tytanu do wywołania segregacji faz w szkłe jest tłumaczona przejściowym charakterem jonu Ti⁺⁴ w strukturze szkła. W zależności od liczby koordynacyjnej jonu Ti⁺⁴ może spełniać rolę kationu modyfikującego /L, K = 6/, lub też tworzącego sieć /L, K = 4 - tetraedr/. Wartość liczby koordynacyjnej jonu Ti⁺⁴ zależy od składu szkła, a także od temperatury [6].

Jon Ti⁺⁴ występuje w trakcie procesu krystalizacji w postaci tytanianów glinu lub magnezu: przy nadmiarze tlenku magnezu pojawia się tytanian magnezu, przy nadmiarze tlenku glinu - tytanian glinu [5].

Rutyl występuje w ceramice kordierytowej jako produkt termicznego rozkładu tytanianów /powyżej temperatury 1000-1100°C/.

Krystalizacja tytanianów powoduje zmianę składu powstającej fazy szklistej. Wywiera to pewien wpływ na proces krystalizacji tej fazy.

Nie ma jednak wątpliwości, że główną fazą, powstającą przy krystalizacji szkła w układzie $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, jest kordieryt. Dlatego też ceramika powstała ze szkła tego układu nosi nazwę ceramiki kordierytowej.

Jednakże najważniejszym faktem dla samego procesu powstawania fazy kordierytowej jest to, że w temperaturze krystalizacji tytanianów zachodzi częściowa redukcja jonu Ti^{+4} do jonu Ti^{+3} . Jest to zauważalne podczas obserwacji optycznej: w temperaturze 800-900°C szkło $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ zmienia barwę ze złotej na niebieską lub fioletową, pochodzącą od jonu Ti^{+3} . Obecność jonu Ti^{+3} w szklach zawierających katalizator rutowy stwierdzono również metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego /EPR/ [23].

Jony Ti^{+3} pojawiają się w temperaturze ok. 800°C, osiągają swe maksymalne stężenie w temperaturze 850-950°C /w zależności od składu szkła/ i zanikają w temperaturze 1000°C.

Występowanie jonów Ti^{+3} w temperaturze krystalizacji tytanianów jest bardzo ważne ze względu na błędy struktury powstających mikrokryształów. Pojawienie się różnego rodzaju dyslokacji ułatwia bardzo proces rozrostu kryształów.

Metoda DTA jest niezastąpionym narzędziem w badaniu procesów zachodzących w trakcie otrzymywania [24] - [26] oraz obróbki cieplnej szkła [27], [28]. Pozwala ona na dość dokładne wyznaczenie charakterystycznych temperatur [27], [28] odprężania szkła, transformacji, mięknięcia dylatometrycznego, mięknięcia wg Littletona, płynięcia i temperatury wyrobowej. W przeciwieństwie do pomiarów wiskozymetrycznych i dylatometrycznych, metoda DTA pozwala na przeprowadzenie pomiarów w całym zakresie temperaturowym: od temperatury pokojowej do temperatury topnienia szkła.

Metodę DTA można stosować w szerszym zakresie jeśli występują procesy krystalizacji szkła. Samo przejście z metastabilnej fazy szklistej do fazy krystalicznej o niższej energii wewnętrznej jest procesem egzotermicznym. Efekt krystalizacji szkła będzie zatem widoczny na krzywej DTA jako wyraźny pik egzotermiczny. Topnienie powstałej fazy krystalicznej objawia się na krzywej DTA endotermicznym pikiem o wielkości zbliżonej do pików krystalizacji. Już sama obserwacja krystalizacji pozwala na dokładne wyznaczenie optymalnej temperatury krystalizacji. Pozwala to na określenie możliwie najkorzystniejszych warunków obróbki cieplnej.

Pojawienie się większej ilości pików egzotermicznych lub też odpowiadających topnieniu pików endotermicznych świadczy o występowaniu większej ilości faz krystalicznych. Znajomość temperatur topnienia faz krystalicznych mogących powstawać w badanym układzie pozwala na identyfikację powstałych faz.

2. Materiał do badań i metoda pomiaru

Badania przeprowadzono na 13 szklach wytopionych w ONPMP, o składzie podanym w tabl. 1.

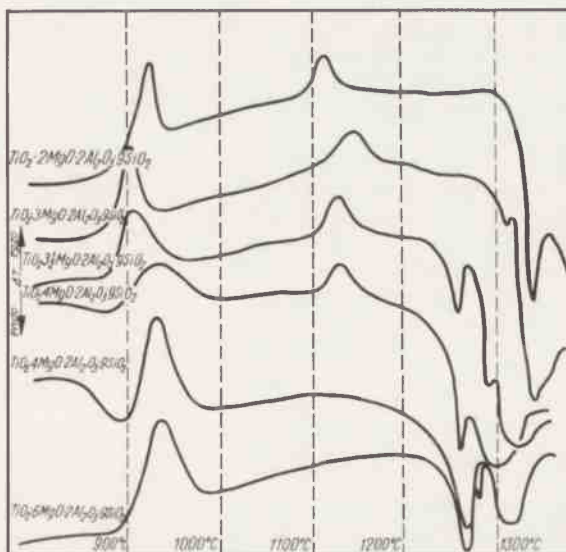
Pomiary DTA prowadzono na wysokotemperaturowym analizatorze termicznym TG+DTA firmy Rigaku-Denki /Japonia/, w zakresie od 20 do 1400°C. Masa badanych próbek wahała się od 10 do 25 mg. Stopień rozdrobnienia wynosił 0,063 mm,

z wyjątkiem próbek, w których badano wpływ rozdrobnienia na krystalizację. Analizę szkieł przeprowadzono przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Czułość pomiaru DTA wynosiła 4,0°C na skalę, tj. ± 25 μV. Wyniki pomiarów w postaci przykładowych termogramów przedstawiono na rys. 1.

Tablica 1

Skład procentowy badanych szkieł

Lp.	Rodzaj szkła	Zawartość tlenków w % wagowych			
		TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂		9,65	24,45	65,90
2	TiO ₂ · 2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	8,74	8,81	22,31	60,14
3	TiO ₂ · 2,5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	8,65	10,92	22,05	58,38
3b	0,5TiO ₂ · 2,5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	4,47	11,27	22,83	61,43
4	TiO ₂ · 3MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	8,47	12,80	21,59	57,14
4b	0,5TiO ₂ · 3MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	4,42	13,37	22,54	59,67
5	TiO ₂ · 3,5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	8,29	14,61	21,14	55,96
6	TiO ₂ · 4MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	8,12	16,35	20,71	54,82
6b	TiO ₂ · 4,5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	4,23	17,04	21,59	57,14
7	TiO ₂ · 4,5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	7,95	18,02	20,27	53,76
8	TiO ₂ · 5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	7,80	19,69	19,88	52,63
8b	0,5TiO ₂ · 5MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	4,06	20,49	20,68	54,77
9	TiO ₂ · 6MgO · 2Al ₂ O ₃ · 9SiO ₂	7,69	20,66	19,62	52,03



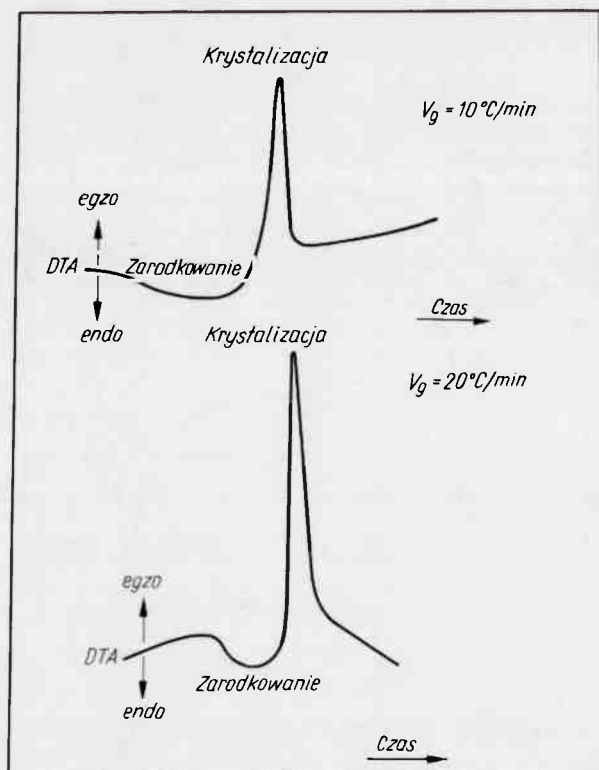
Rys. 1. Przykładowe termogramy szkielekordierytowych

2.1. Wyznaczanie temperatury zarodkowania badanych szkielek

Wyznaczanie temperatury zarodkowania metodą DTA jest dość kłopotliwe ze względu na bardzo mały efekt cieplny towarzyszący procesom zarodkowania. W przypadku gdy szkło krystalizuje w temperaturze wyższej o co najmniej kilkadziesiąt stopni od temperatury zarodkowania, na krzywej DTA obserwujemy niewielki i bardzo rozmyty pik DTA, odpowiadający procesowi zarodkowania, a poprzedzający egzotermiczny pik DTA odpowiadający procesowi krystalizacji. Ten endotermiczny pik DTA "zarodkowania" jest widoczny dopiero przy zastosowaniu dużej czułości pomiaru DTA oraz dużej szybkości ogrzewania próbki. W przypadku badanych szkielek proces zarodkowania był obserwowany przy szybkości ogrzewania próbki $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i czułości $1,6^{\circ}\text{C}$ na skalę, lub też przy szybkości ogrzewania $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i czułości 4°C na skalę. /Przykładowy przebieg krzywej DTA z widocznym efektem zarodkowania przedstawiono na rys. 2/.

Należy zaznaczyć, że ze względu na duży poziom szumów występujący w przypadku prowadzenia pomiarów DTA przy dużej czułości rejestratora, zaleca się stosowanie większych szybkości grzania przy odpowiednio mniejszych czułościach pomiaru DTA.

Analizując otrzymane wyniki dotyczące temperatury zarodkowania badanych szkielek /tabl. 2 /zauważono, że poczynając od szkła o składzie $\text{TiO}_2 \cdot 4 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2$ występują dwa endotermiczne piki DTA, co wskazywałoby na powstawanie dwóch rodzajów zarodków krystalizacji.



Rys. 2. Przykładowe termogramy szkła $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ wykonane przy różnych szybkościach ogrzewania

Tablica 2

Temperatury zarodkowania badanych szkieł kordierytowych wyznaczone dla próbek ogrzewczych z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Lp.	Rodzaj szkła	Temperatura zarodkowania $\pm 10^\circ\text{C}$	
		$^\circ\text{C}/$	
1	$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	800	-
2	$\text{TiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	790	-
3	$\text{TiO}_2 \cdot 3,5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	780	-
4	$\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	780	890
5	$\text{TiO}_2 \cdot 4,5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	780	890
6	$\text{TiO}_2 \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	780	900
7	$\text{TiO}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	780	900

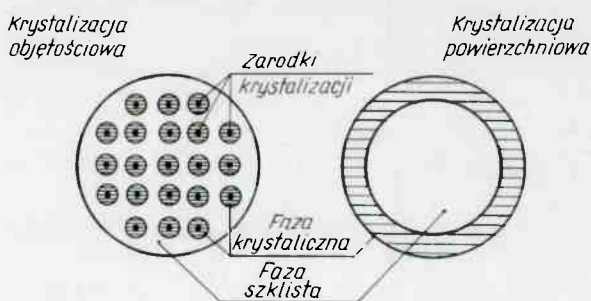
2.1.1. Określenie rodzaju krystalizacji badanych szkła

W zależności od sposobu tworzenia się zarodków w cząstkach szkła poddanych obróbce termicznej mamy do czynienia z dwoma rodzajami krystalizacji /rys. 3/:

1/ w przypadku gdy zarodki krystalizacji tworzą się na powierzchni cząstek szkła lub też gdy rolę zarodków krystalizacji spełniają mikropęknięcia na powierzchni cząstek - mamy do czynienia z tzw. krystalizacją powierzchniową;

2/ w przypadku, gdy zarodki powstają równomiernie w całej objętości cząstek szkła - mamy do czynienia z tzw. krystalizacją objętościową.

Analizując modelowe przedstawienie procesu krystalizacji powierzchniowej można zauważyć, że przy stałej szybkości wzrostu kryształów od powierzchni w głąb krystalizującej cząstki, szybkość procesu krystalizacji będzie zależęć od wielkości krystalizujących cząstek. Na termogramach otrzymanych dla szkła wykazujących krystalizację powierzchniową, kształt pik DTA oraz temperatura występowania maksimum tego pik w dużej mierze będzie zależęć od stopnia rozdrobnienia badanego szkła. W przypadku silnie rozdrobnionego szkła proces krystalizacji będzie trwał krócej niż w próbkę gruboziarnistej, zatem pik DTA odpowiadający krystalizacji silnie rozdrobnionego szkła powinien występować w temperaturze niższej niż odpowiedni pik DTA gruboziarnistego szkła.



Rys. 3. Rodzaje krystalizacji występujące w szklach

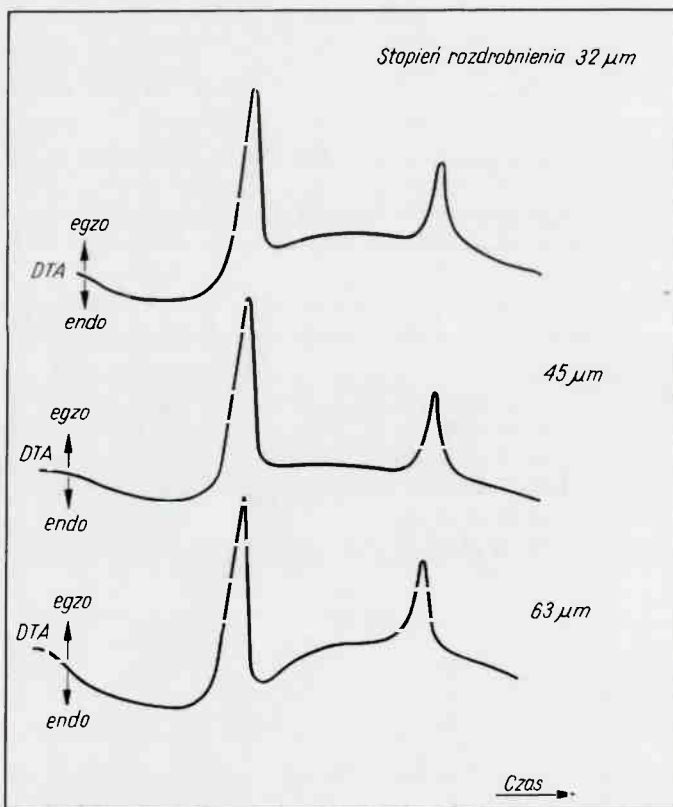
Również kształt pików, ze względu na różnice w czasie krystalizacji, powinien być różny dla różnie rozdrobnionych szkieł: wąski dla szkła silnie rozdrobnionego, szeroki dla gruboziamistego.

Badania DTA szkła o składzie $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ /tabl. 3/ przeprowadzone dla różnych stopni rozdrobnienia wykazały, że temperatury występowania maksimum pików DTA nie zależą od stopnia rozdrobnienia badanego szkła. Brak również wyraźnej różnicy w kształcie pików DTA /rys. 4/. Można zatem przypuszczać, że w szklach kordierytowych przeważającą rolę odgrywa krystalizacja objętościowa.

Tablica 3

Zależność temperatury występowania maksimum pików DTA od stopnia rozdrobnienia dla szkła $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$, $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Stopień rozdrobnienia	63 μm	45 μm	32 μm	25 μm
Temperatura maksymalna pików DTA $^\circ\text{C}$	941	935	940	936
Dokładność pomiaru	$\pm 3^\circ\text{C}$	$\pm 3^\circ\text{C}$	$\pm 3^\circ\text{C}$	$\pm 1,5^\circ\text{C}$



Rys. 4. Termogramy szkła $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ o różnym stopniu rozdrobnienia

2.2. Wyznaczanie temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji badanych szkieł

Zgodnie z założeniem wprowadzonym przez Kissingera [29] przyjęto, że temperatura występowania maksimum pików DTA odpowiada temperaturze maksymalnej szybkości reakcji. Założenie to wydaje się słuszne w odniesieniu do procesu krystalizacji szkieł, ze względu na stosunkowo małą szybkość procesu krystalizacji oraz na dość szeroki zakres temperaturowy, w którym ta krystalizacja przebiega.

Tak wyznaczona temperatura maksymalnej szybkości krystalizacji powinna być zatem obarczona stosunkowo małym błędem, pod warunkiem, że szybkość ogrzewania badanej próbki będzie bardzo mała.

W rzeczywistości to ostatnie zastrzeżenie utrudnia bardzo określenie rzeczywistej temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji. Narzuca bowiem wykonywanie termogramów badanych szkieł przy różnych szybkościach grzania, a następnie ekstrapolację tak otrzymanych temperatur występowania maksimum pików DTA do zerowej szybkości ogrzewania. Otrzymana tą drogą temperatura będzie rzeczywistą temperaturą maksymalnej szybkości krystalizacji szkieł.

Dla wybranej grupy badanych szkieł kordierytowych przeprowadzono pomiar zależności temperatury występowania maksimum pików DTA od szybkości ogrzewania, następnie metodą ekstrapolacji wyznaczono rzeczywiste temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji.

Wyniki badań przedstawiono w tabl. 4. Ostatnia rubryka tabelicy wskazuje na różnicę między temperaturą występowania maksimum pików DTA przy najczęściej stosowanej szybkości ogrzewania $V_g = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, o ekstrapolowaną temperaturę dla $V_g = 0^\circ\text{C}/\text{min}$. Widzimy zatem, że różnica ta jest dla badanych szkieł stała i wynosi $50 \pm 60^\circ\text{C}$. Ponieważ z technologicznego punktu widzenia jest wymagana znajomość temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji z dokładnością $\pm 20^\circ\text{C}$, zatem do wyznaczenia tej temperatury wystarczy wykonanie jednego termogramu przy szybkości ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Rzeczywista temperatura maksymalnej szybkości krystalizacji będzie niższa o $50 \pm 60^\circ\text{C}$ od temperatury występowania maksimum pików DTA na termogramie.

Tablica 4

Zależność występowania temperatury maksimum pików DTA $/^\circ\text{C}/$ odpowiadających procesowi krystalizacji szkieł od szybkości ogrzewania badanych próbek, /temperatury dla $V_g = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ wyznaczono metodą ekstrapolacji/

Lp.	Rodzaj szkła	Szybkość ogrzewania $^\circ\text{C}/\text{min}$					$\Delta T =$ $= T_{10^\circ\text{C}} - T_0$
		20	10	5	2,5	0	
1	$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	960	932	911	876	870	-60
2	$\text{TiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	931	911	891	874	860	-50
3	$\text{TiO}_2 \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	964	949	926	913	900	-50

2.3. Wyznaczanie temperatury mięknięcia badanych szkieł

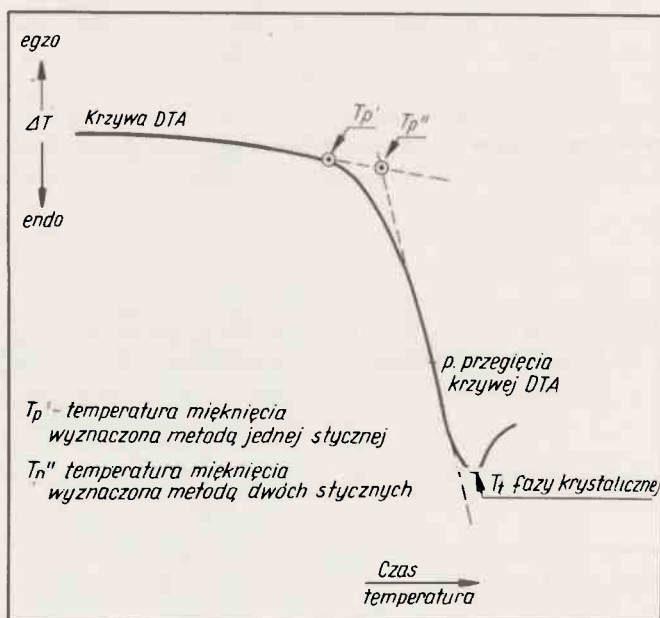
W przypadku badania metodą DTA sproszkowanych szkieł efekt mięknięcia szkła uwidacznia się załamaniem krzywej DTA /rys. 5/.

W zależności od stopnia rozdrobnienia oraz stopnia ubicia badanej próbki załamanie to będzie mniej lub bardziej widoczne.

Ubicie badanej próbki powoduje zmniejszenie ugięcia i co za tym idzie utrudnia określenie temperatury mięknięcia. Dlatego też przy przeprowadzaniu pomiarów starano się nie ubijać próbek, co z drugiej strony utrudniało obserwację pików DTA odpowiadających topnieniu fazy krystalicznej.

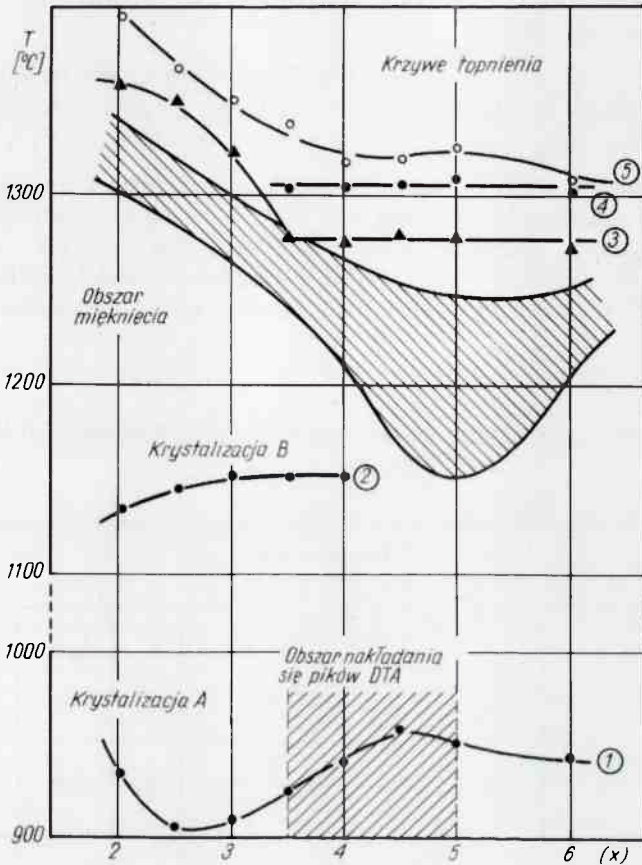
Ponieważ, jak wynika z rys. 5 trudno jest określić któremu punktowi na krzywej DTA odpowiada temperatura mięknięcia szkła, w przeprowadzonych pomiarach wyznaczono przedział temperatur, w którym badane szkło mięknie /zwany dalej obszarem mięknięcia/. Ten obszar mięknięcia został ograniczony umownie dwoma charakterystycznymi punktami na krzywej DTA:

- 1/ punkt na krzywej DTA w którym linia podstawowa odchyła się od prostej / T_p' /;
- 2/ punkt przecięcia się stycznej do linii podstawowej ze styczną do krzywej DTA przeprowadzoną w punkcie przegięcia tej krzywej / T_p'' /.



Rys. 5. Krzywa DTA szkła krystalicznego. Zagięcie krzywej jest spowodowane zjawiskiem mięknięcia szkła

Zależność obszaru mięknięcia od rodzaju szkła przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Zależność temperatury występowania pików DTA od zawartości tlenu magnezu w badanych szklach typu $\text{TiO}_2 \cdot x\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$

2.4. Wyznaczanie temperatury topnienia powstałej fazy krystalicznej

W badanych szklach występowały dwa endotermiczne piki DTA odpowiadające topnieniu powstałej fazy krystalicznej. Ich kształt był charakterystyczny dla układów eutektycznych: wąski pierwszy pik odpowiadający topnieniu eutektyka i drugi szeroki, asymetryczny pik odpowiadający topnieniu fazy nadmiarowej. Temperatury topnienia eutektyka /solidus/ i fazy nadmiarowej /likwidus/ wyznaczono z maksimum pików DTA, co, jak stwierdzono we wcześniejszych badaniach [30], pozwala na dokładne wyznaczenie temperatur likwidusa i solidusa. Analiza wielkości powierzchni tych pików była niemożliwa ze względu na to, iż występowały one na silnie nachylonym /z powodu mięknięcia fazy szklistej/ odcinku krzywej DTA.

2.5. Wyznaczanie zależności temperatury krystalizacji oraz temperatury topnienia powstałej fazy krystalicznej od zawartości tlenku magnezu w badanych szklach kordierytowych

Wyznaczenie z danych DTA wielkości charakterystycznych dla badanych szkieł pozwoliło na wyznaczenie metodą dynamiczną odcinka przekroju układu fazowego dla szkieł o składzie $TiO_2 \cdot X MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$, gdzie $X = 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 6$. Wyniki zebrane w tabl. 5 i zobrazowane na rys. 6 uzyskano z analizy termogramów otrzymanych przy szybkości ogrzewania $10^\circ C/min$. Są to zatem wyniki, przy interpretacji których nie można uzyskanych temperatur traktować jako rzeczywistych. Natomiast porównanie wyników otrzymanych dla badanych szkieł kordierytowych o różnych składach pozwala na wyciągnięcie daleko idących wniosków.

Tablica 5

Zależność temperatur występowania maksimum pików DTA od zawartości tlenku manganu w szklach $TiO_2 \cdot X MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$

		Temperatura /°C/							
Zawartość MgO		2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	6
Rodzaj pików DTA									
egzotermiczny krystalizacja		936	906	911	925	942	958	951	944
egzotermiczny przemiana w d-kordieryt		1135	1145	1151	1150	1151	nie występuje	nie występuje	nie występuje
endotermiczny topnienie /solidus/		1358	1350	1322	1278	1275	1280	1279	1272
endotermiczny prawdopodobnie rozpad tytanianu magnezu		nie występuje	nie występuje	nie występuje	1303	1306	1305	1310	1298
endotermiczny topnienie /likwidus/		1394	1365	1351	1351	1318	1320	1325	1309

3. Omówienie wyników analizy termicznej

Analiza krzywej topnienia fazy krystalicznej /solidus/ wykazuje, że szkła kordierytowe o składzie $\text{TiO}_2 \cdot X \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ tworzą roztwór stały, w którym największa zawartość tlenu magnezu wynosi $X=3,5$. Jest to zgodne z układem fazowym $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, z którego wynika, że dla szkielek o składzie $X \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ tworzą się roztwory stałe o maksymalnej zawartości $\text{MgO}=3$. Większa zawartość MgO w badanych szklach wynika prawdopodobnie z obecności TiO_2 w układzie.

Krzywa topnienia fazy nadmiarowej - likwidus - jest zbliżona w charakterze przebiegu do odpowiadającej jej /likwidusa/ w układzie $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. W obu jednak przypadkach zarówno solidus jak i likwidus badanych szkielek przebiega w temperaturze niższej niż by to wynikało z układu $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Zjawisko to jest prawdopodobnie spowodowane dwoma czynnikami:

1/ obecnością w badanym układzie dwutlenku tytanu, który obniża temperaturę topnienia;

2/ obecnością w badanych próbkach fazy szklistej, która posiadając większą energię wewnętrzną niż odpowiadająca jej faza krystaliczna przechodzi w niższej temperaturze w fazę ciekłą, zaburzając równocześnie proces topnienia fazy krystalicznej.

O prawidłowości powyższych dociekań świadczą przedstawione w tabl. 6 odpowiednie temperatury dla szkielek o mniejszej zawartości dwutlenku tytanu.

Tablica 6

Temperatury występowania pików DTA w szklach małej zawartości TiO_2

Rodzaj szkła	Rodzaj pików DTA	Krystalizacja /°C/	Przemiana w d-kordieryt /°C/	Topnienie /solidus/ /°C/	Topnienie /likwidus/ /°C/
$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$		1115	1183	1403	1422
$0,5\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$		921	1148		1400
$0,5\text{TiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$		923	1146		
$0,5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$		943	-	1282	1335
$0,5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$		960	-	1270	1336

Dla szkła nie zawierającego dwutlenku tytanu $/2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2/$ temperatura solidusa i likwidusa jest niższa od temperatury wynikającej z układu $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ o $50-70^\circ\text{C}$; szkła zawierające pół mola TiO_2 na mol szkła mają temperaturę odpowiednio o około 100°C niższą niż wynika to z układu.

Należy zatem przypuszczać, że oba czynniki - obecność TiO_2 jak i obecność fazy szklistej - odgrywają podobną rolę przy obniżaniu temperatur topnienia.

Na krzywej zależności temperatury krystalizacji fazy szklistej od zawartości MgO obserwujemy minimum dla $X=2,5$ oraz maksimum dla $X=4,5$. Taki przebieg krzywej w przypadku krystalizacji tej samej fazy jest bardzo mało prawdopodobny. Analiza danych DTA wykazuje, że w przypadku badanych szkieł mamy do czynienia z dwoma rodzajami fazy krystalicznej: dla szkieł o zawartości $\text{MgO}=2-4$ mamy do czynienia z opisaną przez Zdaniewskiego [31] krystalizacją roztworu stałego o strukturze podobnej do kordierytu lecz większej niż to wynika ze składu minerału $/2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2/$ zawartości krzemionki. Faza ta w temperaturze ok. 1150°C przechodzi w wysokotemperaturową odmianę α -kordierytu, co uwidacznia się na krzywej DTA egzotermicznym pikiem. Natomiast w szklach o zawartości $\text{MgO}=3,5-6$ pojawia się nowa faza krystaliczna, nie mająca prawdopodobnie nic wspólnego z kordierytem. Świadczy o tym zanik w szklach o $x=4$ egzotermicznego pik DTA, odpowiadającego przemianę w α -kordieryt, a także pojawienie się nowego rodzaju zarodków krystalizacji. Wraz z pojawieniem się nowego rodzaju zarodków na krzywej DTA pojawia się w temperaturze ok. 1300°C niewielki endotermiczny pik DTA, którego powierzchnia nie zależy od składu szkła. Autorzy sugerują, że nowe zarodki są mikrokrystalami tytanianu magnezu, który ulega rozpadowi w temperaturze $\sim 1300^\circ\text{C}$. Biorąc pod uwagę dane literaturowe dotyczące krystalizacji szkieł kordierytowych sugestia ta wydaje się być bardzo prawdopodobna.

Zdaniewski [31] badając szkła o niskiej zawartości $\text{MgO} / X \leq 1,5/$ nie stwierdził obecności tytanianu magnezu w badanych szklach. Inni autorzy [5] badając szkła o dużej zawartości $\text{MgO} / X > 6/$, stwierdzili obecność tytanianu magnezu, który podczas ogrzewania rozpadał się w temperaturze $1300-1400^\circ\text{C}$ na tlenek magnezu i rutil.

Należy zatem przypuszczać, że dla szkieł o $3 < X < 5$ będą występowały dwie fazy krystaliczne, które krystalizując jednak w dość zbliżonej temperaturze powodują, że na krzywej DTA obserwuje się jeden szeroki pik. I tak jest rzeczywiście, przy czym najszerszy pik obserwujemy dla szkła o $X=4$.

Również wyniki obliczania energii aktywacji procesu krystalizacji sugerują, że dla szkieł o $X=4$ i $X=5$ mamy do czynienia z dwoma różnymi fazami krystalicznymi [32]

WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność metody DTA zarówno do badania procesów krystalizacji szkieł kordierytowych jak i określenia parametrów obróbki cieplnej.

Metoda jest wystarczająco dokładna dla opracowania technologii obróbki cieplnej nowych szkieł. Analiza DTA pozwala między innymi na wyznaczenie temperatury zarodkowania, krystalizacji oraz spiekania. Z wyników badań można dodatkowo wysunąć następujące wnioski:

1. Temperatura zarodkowania szkieł kordierytowych nie zależy od zawartości MgO i wynosi ok. 750°C.
2. Mechanizm krystalizacji jest typu objętościowego. Stopień rozdrobnienia nie ma wpływu na kształt termogramów.
3. Kinetyka procesu krystalizacji jest istotną funkcją zawartości MgO.
4. Temperatura spiekania krystalicznych szkieł kordierytowych jest zależna od ilości MgO.
5. Metoda DTA pozwala na porównanie zawartości fazy krystalicznej.
6. Określenie ilościowej zawartości fazy krystalicznej metodami DTA jest niewykonalne w przypadku braku informacji o efektach cieplnych topnienia składników krystalicznych występujących w badanym szkłe.
7. Parametry obróbki cieplnej badanych szkieł kordierytowych powinny być następujące:

Tablica 7

Lp.	Zawartość MgO /X/	Temperatura zarodkowania /°C/	Temperatura krystalizacji /°C/	Temperatura spiekania /°C/
1	2	750	890	~ 1350
2	2,5	750	860	~ 1350
3	3	750	860	~ 1330
4	3,5	750	880	~ 1300
5	4	750/850	890	~ 1280
6	4,5	750/850	910	~ 1280
7	5	750/850	900	~ 1280
8	6	750/850	890	~ 1300

Literatura

1. Gołajewski Z.: Opracowanie technologii produkcji płytek podłożowych i innych elementów ze szkła rekry-stalizowanego 15/8016/71
2. Gołajewski Z.: Badanie nad łączeniem szkła krystalicznego z kowalem 15/80130/72
3. Gołajewski Z.: Opracowanie metodyki badań i technologii otrzymywania szklów do past przewodzących i rezystywnych 15/80313/74
4. Kitajgorodskij I.I., Chodakovskaja R.I., Artamonova M.V.; Dokł. Akad. Nauk SSRR 155, 2, 1964, 370
5. Warszat B.G., Gelerger A.M., Knażer G.B., Naumkin A.P.: Izv. Akad. Nauk SSRR 9, 12, 1973, 2206
6. Zdaniewski W.: Crystallization and structure of a $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ Glass-Ceramic. I Met. Science 8, 1973, 192
7. Brit. Pat. 829,447
8. Brit. Pat. 940, 403
9. US. Pat. 2, 920, 971
10. US. Pat. 3, 252, 778
11. Brit. Pat. 924, 996
12. Brit. Pat. 1, 028, 871
13. Brit. Pat. 1, 028, 872
14. Bogdanova G.S., Litvinov P.J.: Nieorg. Mat. 1, 1965, 2005
15. Bogdanova G.S., Kozelskaja E.S., Zevin L.S., Fłancbaum J.M., Bielajeva J.D.: Nieorg. Mat. 6, 1970, 957
16. Frołowa A.A., Bogdanova G.S., Litvinov P.J., Ravić G.B.: Nieorg. Mat. 9, 1973, 119
17. Brit. Pat. 962, 115
18. Brit. Pat. 903, 706
19. Brit. Pat. 1, 020, 573
20. Brit. Pat. 1, 022, 681
21. Williams J.P., Carrier C.B.: J. Soc. Glass Technol. 4, 1963, 183.
22. Ochberg C.M., Golob M.R., Strickeler D.W.: Crystal Nucleation by Glass in Glass Separation: Nucl. and Cryst. Symposium, Ohio 1962, 55
23. Bobkova N.M., Gorodeckaja: Nieorg. Mat. 9, 1973, 677
24. Wilburn F.W., Thomasson C.V.: J. Soc. Glass Technol. 42, 1958, 158
25. Warburton R.S., Wilburn F.W.: Phys. Chem. Glasses 4, 1963, 91
26. Ott W.R., McLaren M.G., Harsell W.B.: Glass Technology, 13 No 6, 1972, 154
27. Yamamoto A., Japan Analyst 13, 1964, 655
28. Yamamoto A., Japan Analyst 14, 1965, 692
29. Kissinger H.E. J. Res. Nat. Bur. Stand. 57 /4/, 217, 1956
30. W. Pyżuk, T. Krupkowski, W. Vietk, T. Drożdż: Materiały Elektroniczne 2, 1976
31. Zdaniewski J. Amer. ceram. soc. 58, 5-6, 1975, 163
32. Vieth W., Drożdż T., Gołajewski Z.: Opracowanie metodyki badań oraz zbadanie procesów układu $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ z katalizatorem TiO_2 w szklach krystalizowanych w zakresie temperatur 20-1400°C.
Sprawozdanie ONPMP 12/80323/75 /nie publikowane/