

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie

**Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných
kovů**

DISERTAČNÍ PRÁCE

2017

Ing. Antonín RAČICKÝ

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie

Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR: Ing. Antonín RAČICKÝ

ŠKOLITEL: prof. Ing. Petr MOŠNER, Dr.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of General and Inorganic Chemistry

Phosphate and borophosphate glasses modified by trivalent metal oxides

DISSERTATION

AUTHOR: Ing. Antonín RAČICKÝ
SUPERVISOR: Prof. Ing. Petr MOŠNER, Dr.

2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na tuto práci vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 6. 2017

Antonín RAČICKÝ

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem, kteří mi s doktorskou prací pomáhali. Chtěl bych poděkovat svým rodičům, kteří mě ve studiu podporovali. Rád bych poděkoval prof. Ing. Petru Mošnerovi, Dr. za vedení práce. Dále děkuji prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi, DrSc. za jeho rady. Děkuji kolegům doktorandům za pomoc při psaní práce. Děkuji pracovišti CEMNAT za měření pomocí elektronového mikroskopu z jeho projektu ED4.100/11.0251.

SOUHRN

V práci byla studována fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů v ternárních systémech ZnO-In₂O₃-P₂O₅, MgO-Fe₂O₃-P₂O₅, Fe₂O₃-TiO₂-P₂O₅, PbO-Ga₂O₃-P₂O₅ a kvartérních systémech MgO-Fe₂O₃-B₂O₃-P₂O₅ a PbO-Ga₂O₃-B₂O₃-P₂O₅.

Skla byla připravována pomalým chladnutím taveniny na vzduchu. Struktura a složení skel byly studovány pomocí ³¹P MAS NMR, Ramanovy spektroskopie, Mössbauerovy spektroskopie a EDX analýzy. Termické vlastnosti byly zkoumány pomocí DSC, termodilatometrie a vysokoteplotní mikroskopie. Dále byla zjišťována chemická odolnost a některé základní fyzikálně-chemické vlastnosti.

Vzorky skel byly připraveny celkem v devíti kompozičních řadách. Řada A: aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅, a = 25-50 mol%; řada B: (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (v korundovém kelímku), b = 0-40 mol%; řada C: (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (v platinovém kelímku), c = 0-40 mol%; řada D: (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅, d = 0-20 mol%; řada E: 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅, e = 0-20 mol%; řada F: (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂, f = 0-12 mol%; řada G: (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, g = 0-35 mol%; řada H: (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅, h = 0-15 mol%; řada I: (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅, i = 0-30 mol%. Skla řad A, C, F-I byla připravena v platinovém kelímku. Skla řad B, D a E byla připravena v korundovém kelímku z důvodu porovnání se skly připravovanými v platinovém kelímku a z důvodu vysoké chemické odolnosti skel obsahujících Fe₂O₃, která bylo obtížné čistit z platinových kelímků.

Pozorované změny v Ramanových a ³¹P MAS NMR spektrech fosforečnanových skel se složením odrážejí změny počtu elementárních strukturních jednotek. V práci je diskutováno přiřazení pozorovaných vibračních pásů charakteristickým vibračním strukturním celkům. S přidávkou oxidů trojmocných kovů obecně dochází ke zkracování fosforečnanových řetězců a snižování počtu můstkových atomů kyslíku, propojujících tetraedry PO₄. Oxid gallitý se ve sklech nejdříve choval jako modifikátor (v řadě G do 10 mol%, v řadě H do 5 mol%, v řadě I do 20 mol%), s jeho vyšším obsahem ve sklech se pak objevovaly tetraedry GaO₄ a oktaedry GaO₆. Pásky příslušející jednotkám TiO_x a InO_x nebyly v Ramanových spektrech identifikovány.

Z výsledků Mössbauerovy spektroskopie vyplývá, že skla s obsahem Fe₂O₃ obsahují jak ionty Fe³⁺, tak ionty Fe²⁺. Část iontů Fe³⁺ se podle rovnice $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ přeměnila během syntézy skel na ionty Fe²⁺. Stupeň přeměny iontů měl pak vliv i na poměr krystalických

fází vzniklých teplot vzorků, obsah iontu Fe^{2+} souvisel se složením vzorku, jeho teplotou tavení a dobou tavení při maximální teplotě. Ionty Fe^{2+} se vestavovaly v oktaedrické koordinaci a ionty Fe^{3+} v deformované oktaedrické koordinaci.

U studovaných skel byly pomocí DSC zjištěny hodnoty teploty skelného přechodu, a pokud při zahřívání docházelo ke krystalizaci podchlazené kapaliny, byly stanoveny hodnoty teploty krystalizace. Pomocí těchto parametrů pak byla určena termická stabilita skel. V řadě aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅ klesala teplota skelného přechodu s růstem obsahu ZnO, v řadách (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅, (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ a (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ klesala s růstem obsahu Fe₂O₃, v řadě 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ se s růstem obsahu B₂O₃ téměř neměnila, v řadě (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂ mírně rostla s růstem obsahu TiO₂, v řadách (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ a (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ teplota skelného přechodu rostla s růstem obsahu Ga₂O₃. Za pomoci DSC byly zkoumány mechanismus krystalizace, rychlost nukleace, kritická rychlost chlazení a další parametry. Teploty skelného přechodu, dilatační teploty měknutí a koeficientu teplotní roztažnosti v oblasti 150-250 °C byly zjišťovány pomocí termodilatometrie. Koeficient teplotní roztažnosti se u měřených skel pohyboval v rozmezí 7,4-15,2 ppm·°C⁻¹. Pomocí vysokoteplotní mikroskopie se určovaly deformační teploty a teploty tečení pro práškové skelné vzorky.

SUMMARY

In this work phosphate and borophosphate glasses modified by trivalent metal oxides were studied in ternary systems ZnO-In₂O₃-P₂O₅, MgO-Fe₂O₃-P₂O₅, Fe₂O₃-TiO₂-P₂O₅, PbO-Ga₂O₃-P₂O₅ and quaternary systems MgO-Fe₂O₃-B₂O₃-P₂O₅ a PbO-Ga₂O₃-B₂O₃-P₂O₅.

Glasses were prepared by slow cooling of the glass melt in the air. Structure and composition of the glasses were studied by ³¹P MAS NMR, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and EDX analysis. Thermal properties were studied by DSC, thermodilatometry and hot stage microscopy. Chemical durability of the glasses and some basic physical-chemical properties were determined.

Glass samples were prepared in nine compositional series. Series A: aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅, a = 25-50 mol%; series B: (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (in alumina crucible), b = 0-40 mol%; series C: (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (in platinum crucible), c = 0-40 mol%; series D: (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅, d = 0-20 mol%; series E: 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅, e = 0-20 mol%; series F: (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂, f = 0-12 mol%; series G: (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, g = 0-35 mol%; series H: (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅, h = 0-15 mol%; series I: (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅, i = 0-30 mol%. Glasses of the series A, C, F-I were prepared in platinum crucible. Glasses of the series B, D and E were prepared in alumina crucible due to comparison between series and high chemical durability of the glasses containing Fe₂O₃, which were difficult to clean from platinum crucible.

The observed changes in the Raman and ³¹P MAS NMR spectra of the phosphate glasses reflect changes in the type of elementary structural units and in their number. The assignment of the observed vibrational bands to characteristic vibrations of structural units is discussed as well. Generally the addition of trivalent metal oxides causes shortening of phosphate chains and the decrease of the number of bridging oxygens between PO₄ tetrahedra. Gallium trioxide behaves at first as a modifier of glass structure, with its higher content in the glasses GaO₄ tetrahedra and GaO₆ octahedra emerge. The belts corresponding to TiO_x and InO_x units weren't identified in the Raman spectra.

The result of Mössbauer spectroscopy shows that the glasses with Fe₂O₃ content contain both Fe³⁺ ions and Fe²⁺ ions. Part of the Fe³⁺ ions changes according the equation $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ during the synthesis of glasses to Fe²⁺ ions. The degree of change influences the ratio

of crystalline phases, which emerge during heating of the samples. Fe^{2+} ions content is related to sample composition, its melting temperature and the time spent at the maximal temperature. Fe^{2+} ions were inserted in octahedral coordination and Fe^{3+} ions were inserted in deformed octahedral coordination.

For the studied glasses the values of glass transition temperature were determined by DSC and in case of crystallization upon heating the glass, the crystallization temperature was determined. Using these parameters the thermal stability of the glasses was revealed. In the series $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ glass transition temperature decreases with increasing ZnO content, in the series (40-b) $\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, (40-c) $\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ and (40-d) $\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ glass transition temperature decreases with increasing Fe_2O_3 content, in the series $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ glass transition temperature is nearly the same with increasing B_2O_3 content, in the series (100-f)($40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$)-f TiO_2 glass transition temperature slightly increases with increasing TiO_2 content, in the series (40-g) $\text{PbO}-g\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, (50-h) $\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ and (35-i) $\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ glass transition temperature increases with increasing Ga_2O_3 content. With the help of DSC we determined the mechanism of crystallization, the nucleation rate, critical cooling rate and other parameters. Glass transition temperatures, glass softening temperatures and coefficients of thermal expansion were measured using thermodilatometry. With the help of hot-stage microscopy was determined the deformation temperatures and flow temperatures of powdered glass samples.

OBSAH

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1 Skelný stav.....	2
2.2 Oxid fosforečný a fosforečnanová skla.....	5
2.3 Oxid boritý a boritá skla.....	8
2.4 Skla s obsahem In_2O_3	9
2.5 Skla s obsahem Fe_2O_3	13
2.6 Skla s obsahem Ga_2O_3	17
2.7 Metody studia struktury skel.....	19
2.7.1 Ramanova spektroskopie.....	19
2.7.2 Nukleární magnetická rezonance.....	21
2.7.3 Mössbauerova spektroskopie.....	26
2.8 Metody studia termického chování skel.....	30
2.8.1 Diferenční termická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie.....	30
2.8.2 Termodilatometrie, termomechanická analýza.....	32
2.8.3 Vysokoteplotní mikroskopie.....	33
3. Experimentální část	36
3.1 Použité chemikálie.....	36
3.2 Příprava vzorků skel.....	36
3.3 Příprava vzorků pro analýzy.....	37
3.4 Stanovení měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_M skel.....	38
3.5 Stanovení chemické odolnosti skel.....	39
3.6 Stanovení indexu lomu a disperze viditelného záření skel.....	40
3.7 Studium termického chování skel.....	41
3.7.1 Termodilatometrie.....	41
3.7.2 Diferenční termická analýza.....	42
3.7.3 Vysokoteplotní mikroskopie.....	44
3.8 Rentgenová difrakční analýza.....	45
3.9 Studium struktury skel.....	47

3.9.1 Ramanova spektroskopie	47
3.9.2 Nukleární magnetická rezonance	47
3.9.3 Mössbauerova spektroskopie.....	48
4. Výsledky a diskuse.....	49
4.1 Skla systému ZnO-In ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	49
4.1.1 Charakteristika vzorků skel.....	49
4.1.2 Studium struktury skel.....	49
4.1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	54
4.1.4 Studium termického chování skel.....	57
4.2 Skla systému MgO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	66
4.2.1 Charakteristika vzorků skel.....	66
4.2.2 Studium struktury skel.....	71
4.2.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	74
4.2.4 Studium termického chování skel.....	78
4.3 Skla systému MgO-Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	103
4.3.1 Charakteristika vzorků skel.....	103
4.3.2 Studium struktury skel.....	106
4.3.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	108
4.3.4 Studium termického chování skel.....	111
4.4 Skla systému Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -P ₂ O ₅	129
4.4.1 Charakteristika vzorků skel.....	129
4.4.2 Studium struktury skel.....	131
4.4.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	133
4.4.4 Studium termického chování skel.....	136
4.5 Skla systému PbO-Ga ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	148
4.5.1 Charakteristika vzorků skel.....	148

4.5.2 Studium struktury skel.....	149
4.5.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	151
4.5.4 Studium termického chování skel.....	156
4.6 Skla systému PbO-Ga ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	167
4.6.1 Charakteristika vzorků skel.....	167
4.6.2 Studium struktury skel.....	167
4.6.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	169
4.6.4 Studium termického chování skel.....	171
5. Závěr.....	178
6. Seznam použité literatury.....	183
Seznam použitých zkratek.....	187

1. Úvod

Sklo provází člověka už několik tisíc let. Od malých ozdob, šperků a amuletů starověkých dob jsme se dostali ke stavebním materiálům, chemickým aparaturám, čočkám mikroskopů a komponentům laserů v moderní době.

Objevili jsme spoustu materiálů schopných tvořit sklo – nejvýznamnější z nich jsou skla křemičitá, boritá a fosforečnanová.

Samotná fosforečnanová skla mají spoustu užitečných vlastností, a proto byla v minulých letech zkoumána pro využití v řadě aplikací – glazury, smalty, skelné pájky, skelná vlákna, pevné elektrolyty, biokompatibilní a bioaktivní skla, hnojiva, ukládání radioaktivní odpadů, optické čočky, lasery a další. Primární nevýhoda fosforečnanových skel je jejich nízká odolnost proti vlhkosti – chemická odolnost lze pak vylepšit přidavkem nejrůznějších oxidů a to jak modifikátorů, tak i těch které pomáhají tvořit skelnou síť. Přídavek oxidu boritého k fosforečnanovým sklům zlepšuje jejich mechanické vlastnosti a chemickou odolnost.

Předložená práce je zaměřena jednak na shrnutí výsledků předchozích studií, zabývajících se strukturou a vlastnostmi fosforečnanových a borofosforečnanových skel modifikovaných oxidy trojmocných kovů In_2O_3 , Fe_2O_3 a Ga_2O_3 a dále také na strukturu a vlastnosti nových skelných systémů, kterými se dosud nikdo nezabýval.

V jednotlivých kapitolách jsou probrány teoretické aspekty a dosavadní poznatky o skelném stavu a fosforečnanových a borofosforečnanových sklech, vybraných metodách studia struktury skel (Ramanova spektroskopie, NMR a Mössbauerova spektroskopie) a teoretické zásady metod studia termických vlastností skel a jejich aplikace ve výzkumu fosforečnanových a borofosforečnanových skel modifikovaných oxidy trojmocných kovů In_2O_3 , Fe_2O_3 a Ga_2O_3 .

Potenciální použití skel studovaných v rámci disertační práce spadá do oblasti lineární a nelineární optiky, laserů a skladování toxických a radioaktivních odpadů.

2. Teoretická část

2.1 Skelný stav

Pro výraz sklo neexistuje vhodná jednoduchá definice. V určitém smyslu je sklo amorfni pevná látka, která se vyrábí téměř výhradně ochlazením taveniny do skelného stavu. Přesto lze však získat sklo i jinými způsoby, např. kondenzací par při výrobě tenkých skelných vrstev, nebo z krystalických látek dalšími metodami, dokonce i bez zahřátí nad teplotu tání [1]. Na rozdíl od krystalů postrádá struktura skla pravidelné uspořádání (tzv. translační souměrnost) na delší vzdálenosti, odpovídající několikanásobku rozměrů elementárních stavebních jednotek. V okolí tzv. transformační teploty pak sklo prochází při zahřívání transformačními přeměnami, tj. přechází ze skelného stavu do stavu přechlazené kapaliny.

Pokud porovnáme skla s krystaly stejného chemického složení, pak zjistíme, že skla jsou oproti krystalům energeticky nestabilní. Obecně při ochlazování roztavené látky začíná krystalizace při poklesu teploty pod bod tání. Ve sklech se toto ale neděje, protože molekulární stavební jednotky (v případě křemičitého skla čtyřstěny SiO_2) jsou prostorově navzájem příčně propojeny. Pokud by se měly vytvořit krystaly, musela by se nejprve tato spojení rozbít tak, aby mohl vzniknout zárodek krystalu. To může proběhnout jen za nižších teplot, ale při těchto teplotách vysoká viskozita taveniny brání restrukturalizaci molekul a tím i růstu krystalů. Obecně klesá tendence ke krystalizaci (devitrifikaci) s rostoucí rychlostí chlazení (uvnitř kritického teplotního rozmezí pod bodem tání) a s počtem a typem různých složek v receptuře [2].

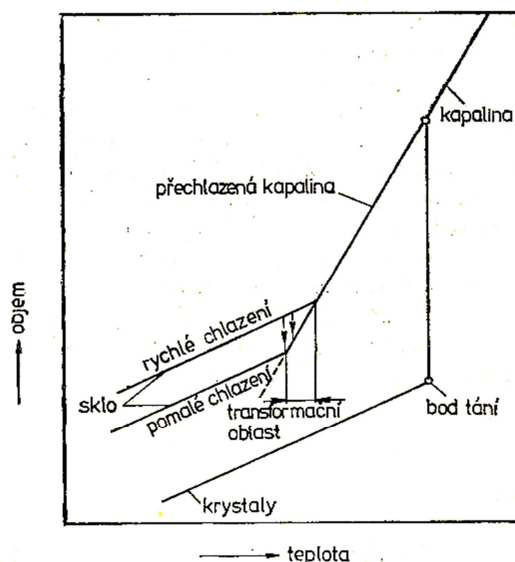
Existuje celá řada anorganických i organických látek, které vytvoří sklo, jestliže je ochlazujeme z kapalného stavu tak rychle, že se nestačí vytvořit pravidelná strukturní mříž. Z těchto látek lze uvést např.: prvky: P, S, Se, Te; oxidy: As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 ; boritany a křemičitany: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; polymery: polymethylmetakrylát, polystyren, polyvinylchlorid; kovové slitiny: Au_4Si , Pb_4Si ; jiné sloučeniny: AlF_3 , BeF_2 , KHSO_4 , ZnCl_2 , sulfidy, selenidy a teluridy některých prvků, směsi některých dusičnanů, uhličitanů atd.

V praxi používaná anorganická skla nejsou, (až na některé výjimky), stechiometrickými sloučeninami, ale složitějšími systémy s variabilním poměrem složek; k nim jsou přidávány i látky, jež samy o sobě sklo netvoří (tzv. modifikátory). Nejčastěji se setkáme se skly oxidovými, výše zmíněné oxidy označujeme jako oxidy sklotvorné. Přidávky modifikujících oxidů vedou

ke změně jak pevnosti vazeb, tak i strukturního seskupení, což se projeví změnou fyzikálních i chemických vlastností skla. Tímto způsobem lze dosáhnout velice rozsáhlou paletu složení, obvykle uvnitř jednotlivých typů sloučenin.

Nejběžněji vyráběná skla jsou skla oxidová a z nich podle převažující složky skla křemičitá a borokřemičitá. Pro speciální účely se vyrábějí v malém množství skla fluoridová, fosforečnanová, chalkogenidová, kovová aj.

Jak už bylo zmíněno, kromě amorfní struktury se anorganická i organická skla vyznačují ještě další charakteristickou vlastností, tzv. transformací (skelným přechodem). Tímto se liší od přechlazené kapaliny. Transformaci skla je možné znázornit v grafu teplotní závislosti některé fyzikální vlastnosti, např. měrného objemu.



Obr. 1: Závislost měrného objemu na teplotě pro kapalinu, krystaly a sklo.

Vychází-li se z kapalného stavu (viz obr. 1), u většiny běžných látek při teplotě tání nastává tuhnutí a krystalizace; současně se skokem zmenšuje objem, a ten se pak dále mění s teplotou podle jiné závislosti než by odpovídalo stavu kapalnému. Kapalina, jež je schopna snadno tvořit sklo, ale při teplotě tání tuto skokovou změnu neprodělává. Pod touto teplotou se chová jako přechlazená kapalina a měrný objem klesá i nadále plynule (zde je tzv. metastabilní oblast). Teprve po dosažení viskozity řádově 10^{13} Pa·s, kdy látka přechází ze stavu tvárného do stavu mechanicky pevného, vzniká na teplotní závislosti zřetelný zlom. Až do tohoto bodu můžeme

danou látku pokládat za metastabilní přechlazenou kapalinu, při nižších teplotách hovoříme o skle a skelném stavu, který je termodynamicky nestálý. Přeměnu ze stavu přechlazené kapaliny do stavu skelného nazýváme transformací a příslušnou teplotu označujeme jako transformační.

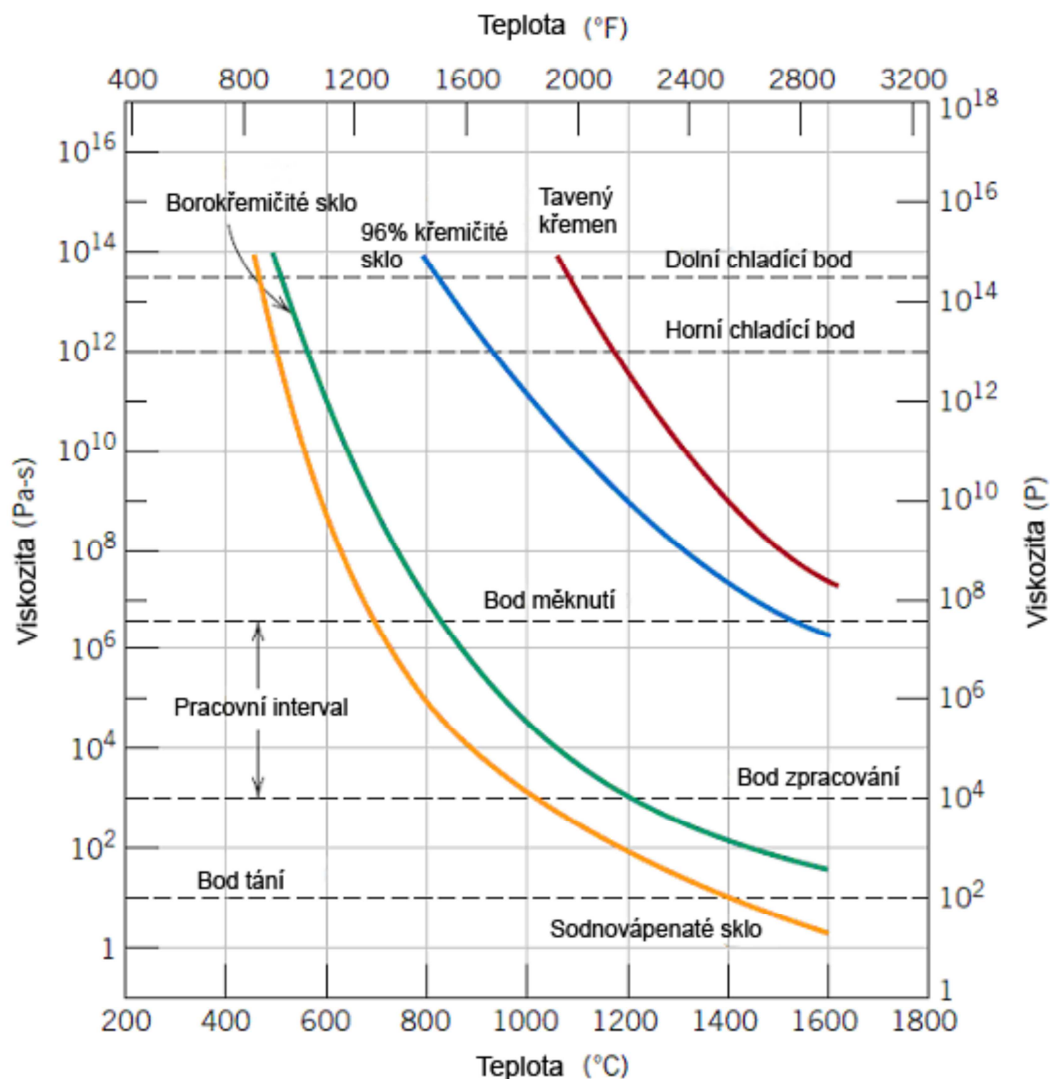
Na obrázku 1 pak můžeme vidět, že teplota příslušející zmíněnému zlomu není konstantou, ale že závisí na rychlosti ochlazování. Čím pomaleji je totiž látka ochlazována, tím je tato teplota nižší a opačně, a proto je zde správnější hovořit o transformačním intervalu, ve kterém ochlazovaná látka začíná jevit vlastnosti charakteristické pro stav pevný (pružnost, pevnost). Jestliže je uzančně zvolena určitá rychlost ochlazování, např. $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, můžeme hovořit o transformačním bodu, označovaném v literatuře jako T_g .

Z obrázku 1 také vyplývá, že konečný měrný objem a s ním i další vlastnosti jsou závislé na rychlosti chladnutí, neboli na tepelné historii skla. Jestliže rychle ochlazené sklo znovu zahřejeme na teplotu v transformační oblasti, bude se jeho objem měnit ve směru naznačeném na obr. 1 šipkami, tj. ve směru ke stavu příslušejícímu metastabilní kapalině. Tento děj se nazývá stabilizace skla. Rychlost tohoto děje je silně závislá na teplotě, resp. jí příslušející viskozitě. Uvádí se, že při viskozitě řádu 10^8 Pa·s proběhne stabilizace ve zlomcích sekundy, při 10^{12} až 10^{13} Pa·s je to v minutách a při 10^{14} Pa·s je již zapotřebí řádově dnů. Transformační interval lze tedy charakterizovat zhruba viskozitami 10^{12} až 10^{15} Pa·s, přičemž tyto obě hranice závisejí na době pozorování.

Stabilizace je pak vnějším projevem samovolných strukturních změn, kterými látka přechází ze stavu nerovnovážného do stavu metastabilního. Transformační interval je tedy oblast teplot, ve které tyto změny probíhají měřitelnou rychlostí. Transformační bod se projeví na teplotní závislosti sledované vlastnosti při té teplotě, kdy čas potřebný pro znatelnou změnu vlastností je souměřitelný s dobou prodlení skla na této teplotě.

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že skelný stav jako takový vzniká kontinuálním přechodem ze stavu kapalného. Tuto kontinuitu lze demonstrovat i na atomové struktuře skla, například pomocí rentgenové difrakce a jiných metod [2].

Způsob výroby skla se potom odvíjí od jeho závislosti viskozity na teplotě. Pro daná skla existují viskozitní křivky skloviny, kde je vynesena závislost dynamické viskozity η na ose y proti teplotě na ose x (viz obr. 2).



Obr. 2: Závislost viskozity některých skel a taveného křemenu na teplotě [3].

2.2 Oxid fosforečný a fosforečnanová skla

Velký objem průmyslově vyráběných anorganických skel zaujímají zejména skla křemičitanová s obsahem více než 70 hm% SiO₂, a proto se termín sklo většinou spojuje právě se skly na bázi SiO₂, aniž by se rozlišilo, o jaký typ skla skutečně jde. Z tohoto pohledu je možné fosforečnanová skla resp. skla na bázi P₂O₅ zařadit mezi tzv. netradiční typy skel.

Vlastnosti fosforečnanových skel jsou oproti dalším typům oxidových skel značně rozdílné. Fosforečnanová skla se vyznačují nízkými tavicími teplotami, nízkými teplotami měknutí, vysokými koeficienty teplotní roztažnosti, nízkými hodnotami viskozity v roztaveném stavu,

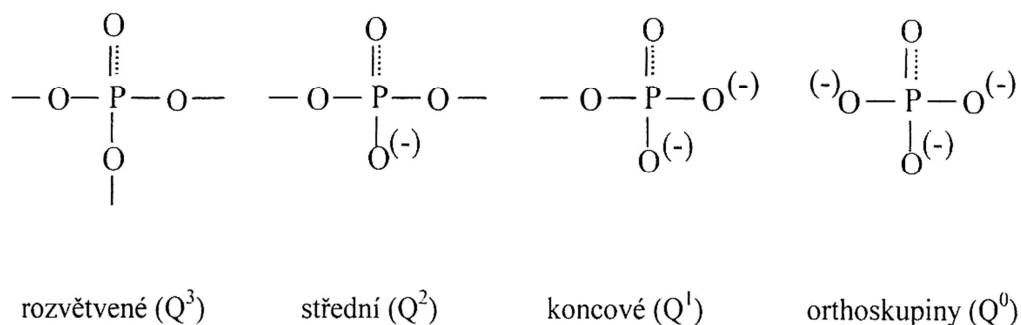
vysokou odolností proti působení HF, vysokou rozpustností iontů kovů vzácných zemin, vysokou propustností v oblasti UV záření, nepropustností v oblasti IR záření, vysokými hodnotami elektrické permitivity a dalšími, mnohdy unikátními vlastnostmi. Na druhou stranu však vykazují nízkou odolnost proti působení vody – samotný oxid fosforečný je látka silně hygroskopická a používá se jako sušidlo. Přídavky některých oxidů kovů (zejména trojmocných) lze však jejich chemickou odolnost zlepšit [4-6].

První ucelená studie pojednávající o fosforečnanových sklech byla sepsána Van Waserem v roce 1958 [7], další práce o fosforečnanových sklech modifikovaných oxidy alkalických kovů a rubidia sepsali Murthy a Westman [8-10]. Westman v práci [11] popsal také strukturu fosforečnanových skel. Základem pro odlišné vlastnosti “fosforečnanových“ a “křemičitých“ skel je rozdílná elektronová konfigurace fosforu a křemíku, kdy fosfor má o jeden valenční elektron více. Tento elektron, delokalizovaný na vazbách P-O, má za následek jejich zkrácení. Při znázorňování struktury fosforečnanových skel se zkrácení vazeb v tetraedrech PO₄ často vyjadřuje jako jedna delokalizovaná π vazba (P=O). Ve vazbách Si-O u tetraedrů SiO₄ vzhledem k menšímu počtu valenčních elektronů žádné dvojné vazby (zkrácení vazeb) pozorovány nebyly.

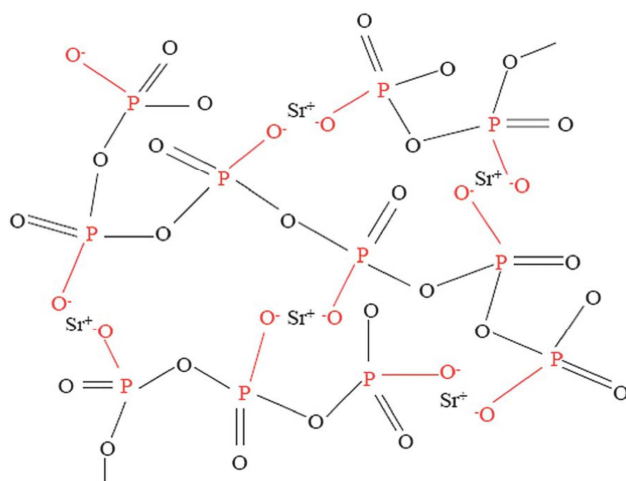
Mřížka fosforečnanových skel může být tvořena čtyřmi základními typy strukturních jednotek PO₄ (viz obr. 3): rozvětvené (obvykle jsou označovány Q³), střední (Q²), koncové (Q¹) a orthoskupiny (Q⁰). V těchto jednotkách jsou tři odlišné typy kyslíku: můstkový kyslík (vazba P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O-) a kyslík s delokalizovanou π vazbou (P=O). Strukturní celek Q³ má tři můstkové atomy kyslíku a jeho přítomnost ve sklech vede k maximálně zesíťované struktuře, Q² je strukturní celek v nerozvětveném řetězci (dva můstkové atomy kyslíku), Q¹ je koncový strukturní celek (jeden můstkový atom kyslíku) a Q⁰ je orthofosforečnanový anion bez můstkových atomů (viz obr. 3). S rostoucím množstvím přidávaných modifikujících oxidů do fosforečnanových skel, se zpravidla strukturní celky mění v pořadí Q³→Q²→Q¹→Q⁰. Jestliže je tedy např. přidáván oxid dvoumocného kovu typu MO k oxidu fosforečnému P₂O₅, mění se strukturní celky z typu Q³ postupně na typ Q², pak na Q¹ a nakonec až na Q⁰. Samotný skelný oxid fosforečný obsahuje pouze strukturní celky typu Q³. V ultrafosforečnanové oblasti, kde je molární poměr oxidu kovu k oxidu fosforečnému $y = \frac{n(\text{MO})}{n(\text{P}_2\text{O}_5)}$ menší jak 1, jsou ve skelné síti přítomny strukturní jednotky Q³ a Q². U metafosforečnanového složení (y = 1) se struktura skládá z nekonečně dlouhých řetězců a/nebo kruhů tvořených strukturními jednotkami Q².

Struktura polyfosforečnanových skel ($y > 1$) je založena na Q^2 řetězcích zakončených strukturálními jednotkami Q^1 . Se vzrůstajícím obsahem oxidu kovu se průměrná délka řetězců postupně zmenšuje. Vlastnosti takových skel jsou pak spíše určeny modifikujícími kationty jak anionty skelné sítě. Zde se pak používá termín „invertní sklo“. Při pyrofosforečnanovém složení ($y = 2$) dominují struktury fosforečnanové dimery – dva Q^1 tetraedry spojené můstkovým kyslíkem. A nakonec, izolované orthofosforečnanové strukturální jednotky Q^0 jsou přítomny ve sklech, kde platí $y = 3$.

Schéma strukturální sítě fosforečnanových skel a její depolymerizace přidávkem modifikujícího oxidů jsou uvedeny na obrázku 4.



Obr. 3: Základní strukturální jednotky tvořící mřížku fosforečnanových skel.

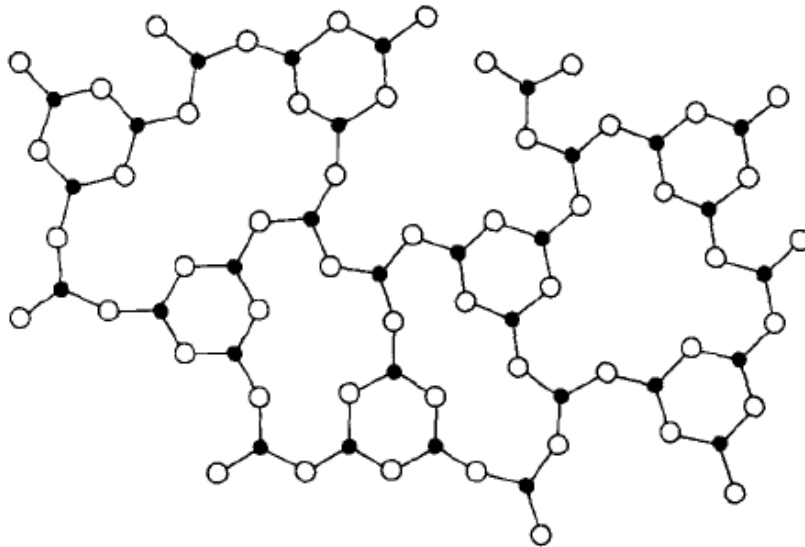


Obr. 4: Strukturální síť skel na bázi P_2O_5 a její depolymerizace přidávkem SrO [12].

2.3 Oxid boritý a boritá skla

Oxid boritý se získává tavením kyseliny borité při teplotě 1200 – 1300 °C. Patří mezi sklotvorné oxidy. Skelný oxid boritý se vyznačuje nízkou teplotou skelné transformace (260 °C) v porovnání se skelným oxidem křemičitým (1100 °C) [13]. Vlastnosti oxidu boritého značně kolísají vzhledem ke stupni odvodnění. Samotný B_2O_3 nenachází pro svou vysokou hygroskopičnost uplatnění. Rozrušuje se již vzdušnou vlhkostí a zcela se rozpouští ve vodě. Přídavkem dalších oxidů – např. BaO, MgO, CaO, ZnO, CdO, PbO, Al_2O_3 a SiO_2 lze však získat poměrně chemicky stálá boritá skla [13].

Základem struktury oxidu boritého je trojúhelníková strukturální jednotka BO_3 . Strukturální model skelného oxidu boritého podle Krogh-Moea [14] je ukázán na obrázku 5. Podle této práce [14] se ve skelném B_2O_3 nachází asi 80 % atomů bóru v tzv. boroxolových kruzích B_3O_6 , které jsou vzájemně spojeny nezávislými BO_3 celky.



Obr. 5: Strukturální model oxidu boritého [14].

Přídavky oxidů alkalických kovů ke skelnému B_2O_3 vedou ke změně koordinace boru ze 3 na 4 [15]. Oxidy alkalických kovů zde plní funkci modifikátorů skelné struktury – uvolňují jeden kyslík ze svých oxidových vazeb a stávají se jeho donory. Tím dochází ke vzniku strukturálních jednotek BO_4 , které mohou se strukturálními celky BO_3 vzájemně interagovat. Tímto způsobem dochází k zesíťování skelné struktury a vzniku řetězců, kruhů a prostorových útvarů.

Pro vzájemné interakce platí Abbého pravidla, podle kterých se strukturní celky BO_4 nemohou vzájemně vázat a neobsahují nemůstkové atomy kyslíku. Ty se pak vyskytují pouze u celků BO_3 .

Společně s oxidem fosforečným oxid boritý sklo netvoří, ale pouze krystalickou sloučeninu BPO_4 , ve které dochází ke střídání tetraedrů PO_4 a BO_4 . Přídavkem oxidu boritého k fosforečnanovým sklům získáme skla borofosforečnanová, která jsou v současné době předmětem celé řady studií [16-19]. Atomy boru se v těchto sklech vyskytují jak v tetraedrických celcích BO_4 , tak i v podobě planárních celků BO_3 . K rozlišení těchto celků lze využít jejich odlišných signálů v NMR spektrech. Na základě rozdílné hodnoty chemického posunu těchto strukturních celků a rozdílné intenzity jejich signálů můžeme určit jejich vzájemné zastoupení ve skelné struktuře (viz kap. 7.2).

Teplota skelného přechodu borofosforečnanových skel barnatých roste v oblasti obsahu B_2O_3 v rozsahu 0-30 mol% oxidu boritého, při vyšším obsahu klesá. Při zvyšování obsahu B_2O_3 , snižování obsahu P_2O_5 a konstantním obsahu BaO pak v těchto sklech dochází ke zkracování fosforečnanových strukturních řetězců. Ve sklech, kde dochází k záměně BaO za B_2O_3 při konstantním obsahu P_2O_5 potom dochází k reverzní transformaci fosforečnanových strukturních celků ve směru $Q^1 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^3$. Zkoumaná skla s obsahem 0-20 mol% B_2O_3 obsahovala bor pouze ve strukturních celcích BO_4 [16].

V borofosforečnanových sklech sodných při konstantním obsahu B_2O_3 a záměně P_2O_5 za Na_2O se ve sklech při malém obsahu oxidu sodného vyskytuje bor ve formě tetraedrických celků BO_4 , s obsahem Na_2O nad 20 mol% se pak část celků BO_4 mění na celky BO_3 [19].

2.4 Skla s obsahem In_2O_3

Oxid inditý je amfoterní oxid žlutozelené barvy. Je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v kyselinách, krystalický oxid inditý pak není rozpustný ani v nich. Krystalická forma existuje ve dvou modifikacích – kubické a rhomboedrické.

In_2O_3 je polovodič typu n. V alkalických bateriích se používá k potlačení vývoje plynů, dále jako protijiskřící přísada ve vysoko-proudých elektrických spínačích a kontaktech. Používá se také jako odporový prvek v integrovaných obvodech.

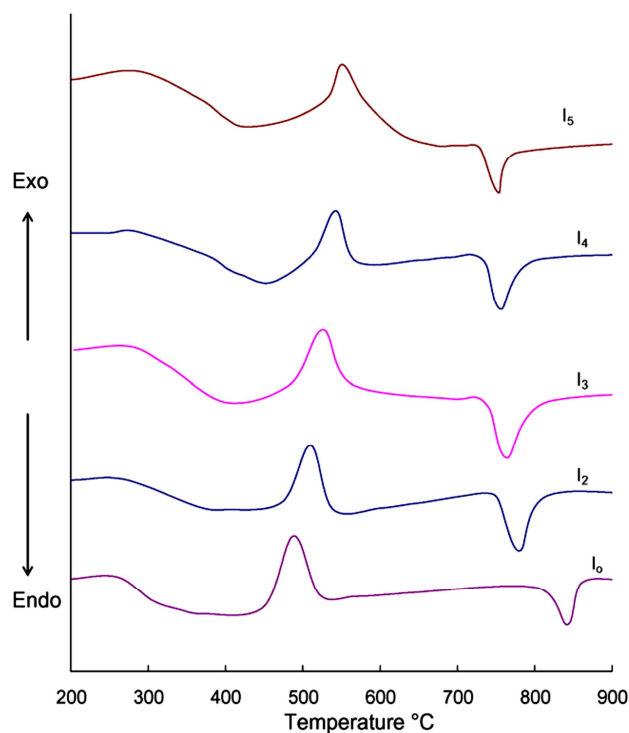
Kromě toho se oxid inditý se využívá ve skleněných elektrolytech na bázi oxidu lithného a oxidu fosforečného, jako stabilizátor vylepšující jejich fyzikální vlastnosti a tudíž zvyšující rozsah jejich použití [20,21]. Přítomnost In_2O_3 v lithno-fosforečnanových sklech zlepšuje rovněž jejich chemickou odolnost, optické vlastnosti aj. Ve skelné struktuře může hrát roli jak modifikátoru tak i síťotvorného oxidu v závislosti na složení skla a koncentraci In_2O_3 [22]. Ve struktuře skel systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ byla rovněž zjištěna tvorba lokálních nanokrystalů In_2O_3 , které jsou vysoce polarizovatelné [21].

V. Keppens se spolupracovníky [23] studovali zeslabení ultrazvukových vln za velmi nízkých teplot ve skelném metafosfátu olovnatém a ve stejném skle s obsahem 25 mol% In_2O_3 . Oba materiály dlouhodobě temperované při teplotách nižších než teplota skelné transformace vykazovaly skelné chování vysvětlené přítomností tunelovacích stavů. Detailní analýza ukázala, že hustota těchto stavů je mnohem nižší u metafosfátu olovnatého v porovnání se sklem obsahujícím In_2O_3 . Tento rozdíl je vysvětlován podstatně kratší délkou fosforečnanových řetězců ve skle s obsahem oxidu inditého. Skla systému $\text{PbO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ studoval také Suzuya se spoluautory [24] a [25]. Ze získaných výsledků vyplynulo, že tato skla vykazují celou řadu významných vlastností – vysoký index lomu, nízkou teplotu přípravy, nízkou viskozitu taveniny a dobrou chemickou stabilitu. Struktura skel byla zkoumána metodou úplného rozptylu neutronů. Ve spektru byly nalezeny pásy odpovídající vazbám P-O, Pb-O, In-O, a O-O.

Optické vlastnosti skel systému $\text{PbO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ studovali také Sales, Boatner a Allison. Získané výsledky jsou uvedeny práci [26]. Zkoumaná skla se dala připravit při relativně nízkých teplotách (900 – 1000 °C) a tavenina se dobře odlívala dokonce už při teplotách blízkých 800 °C díky jejich nízké viskozitě. Skla mají ve srovnání s běžnými sodnovápenatými skly ($\approx 1,5$) vysoký index lomu (1,8 – 1,9). V oblasti viditelného záření vykazují vysoký rozptyl. Zjištěné Abbeho číslo (≈ 32) je zařazuje do skupiny tzv. flintových skel. Ultrafialová absorpční hrana je blízká hodnotě 300 nm. Skla také silně absorbují v infračervené oblasti při vlnových délkách vyšších jak 2800 nm a vykazují odolnost i proti působení intenzivního záření γ . Teplota skelného přechodu těchto je kolem 430°C. Skla vykazovala dobrou chemickou odolnost vůči působení vody. Ze strukturních studií vyplynulo, že struktura těchto skel se skládala ze zkrácených řetězců tvořených tetraedry PO_4 spojených nemůstkovými atomy kyslíku a kovovými kationty. Pro účely výzkumu bylo připraveno několik optických vláken a jednoduchých čoček. Výsledky studia

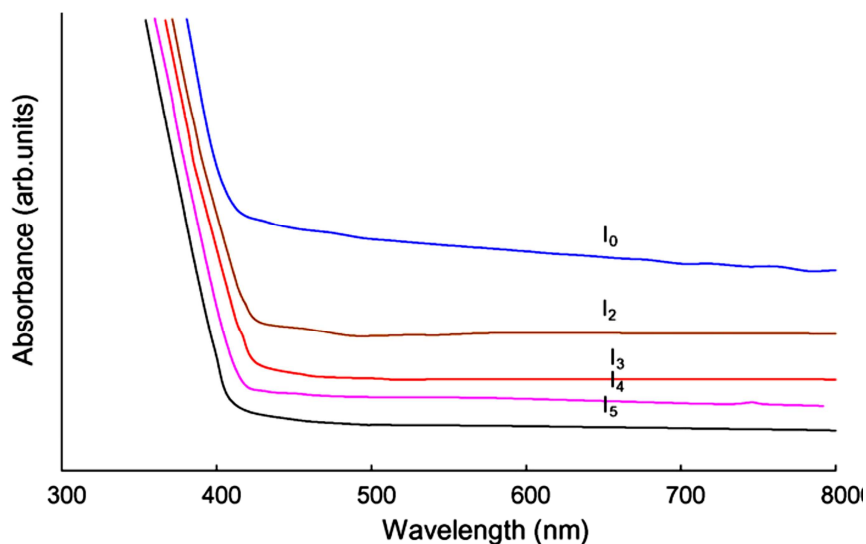
optických vlastností ukázaly, že potenciální využití těchto skel spadá do oblasti skelných matic pro dotaci ionty vzácných zemin při výrobě laserů a zesilovačů.

V rámci studia [27] skel systému $40\text{PbO}-40\text{P}_2\text{O}_5-(20-x)\text{As}_2\text{O}_3-x\text{In}_2\text{O}_3$ ($x = 0-5$) bylo zjištěno, že při záměně As_2O_3 za In_2O_3 se zvyšovala hustota skel a výrazně se snižovala jejich rozpustnost. Autoři práce se také zabývali studiem termického chování skel. Získané DTA křivky jsou uvedeny na obrázku 6. Ze získaných termoanalytických křivek vyplynulo, že s přibývajícím obsahem oxidu inditého dochází také k nárůstu teploty skelné transformace a teploty krystalizace přechlazených skelných tavenin. Přídavky In_2O_3 vedly rovněž k nárůstu sklotvornosti a termické stability. Parametr K_{gl} (kritérium podle Hrubého [28]) se s růstem obsahu In_2O_3 zvyšoval. Z obrázku 6 dále vyplývá, že teplota tání vniklých produktů krystalizace se s rostoucím obsahem In_2O_3 naopak snižovala. Záměna As_2O_3 za In_2O_3 vedla rovněž ke zvýšení propustnosti skel ve viditelné oblasti a posunu krátkovlnné absorpční hrany ke kratším vlnovým délkám (viz obr. 7). Změnu optických vlastností autoři práce [27] vysvětlují zvýšeným stupněm provázanosti jednotlivých strukturních celků (obr. 8) a jejich těsnějším uspořádáním. Z provedených studií také vyplynulo, že s rostoucím obsahem In_2O_3 se postupně mění role oxidu inditého ve skelné struktuře, kdy do skel s vyšším obsahem In_2O_3 hraje roli nejen modifikátoru, ale také síťotvorného oxidu. Tím se zvyšuje provázanost strukturní sítě a zvyšují se střední hodnoty energie vazeb.



Obr. 6: DTA křivky skel systému $PbO-P_2O_5-As_2O_3-In_2O_3$ skel [27].

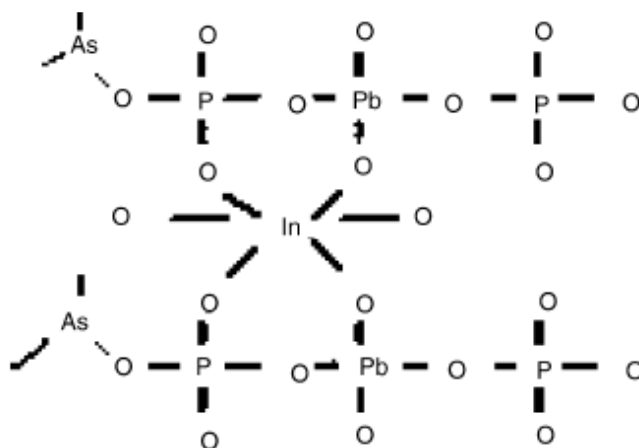
I_0 : $40PbO-40P_2O_5-20As_2O_3$; I_2 : $40PbO-40P_2O_5-18As_2O_3-2In_2O_3$; I_3 : $40PbO-40P_2O_5-17As_2O_3-3In_2O_3$; I_4 : $40PbO-40P_2O_5-16As_2O_3-4In_2O_3$; I_5 : $40PbO-40P_2O_5-15As_2O_3-5In_2O_3$



Obr. 7: Optické absorpční spektrum skel systému $PbO-P_2O_5-As_2O_3-In_2O_3$ [27].

I_0 : $40PbO-40P_2O_5-20As_2O_3$; I_2 : $40PbO-40P_2O_5-18As_2O_3-2In_2O_3$; I_3 : $40PbO-40P_2O_5-17As_2O_3-3In_2O_3$; I_4 : $40PbO-40P_2O_5-16As_2O_3-4In_2O_3$; I_5 : $40PbO-40P_2O_5-15As_2O_3-5In_2O_3$

Ze studia chemické odolnosti skel vyplynulo, že chemickou odolnost skel vůči působení vody zvyšuje přítomnost vazeb P-O-In, P-O-Pb, P-O-As, Pb-In-P-O. Podíl těchto vazeb ve skelné struktuře roste s obsahem In_2O_3 . Na chemickou odolnost má vliv také délka fosforečnanových řetězců. Dřívější empirické studie ukázaly, že vyšší chemickou odolnost obvykle vykazují skla s kratšími řetězci [29]. S tím korespondují i závěry autorů práce [27], kdy jak už bylo řečeno, při vyšších koncentracích In_2O_3 ionty india preferují síťotvorné pozice (obr. 8), než aby byly pouhými modifikátory a tím vytvářely větší množství volných vazeb ve skelné síti.



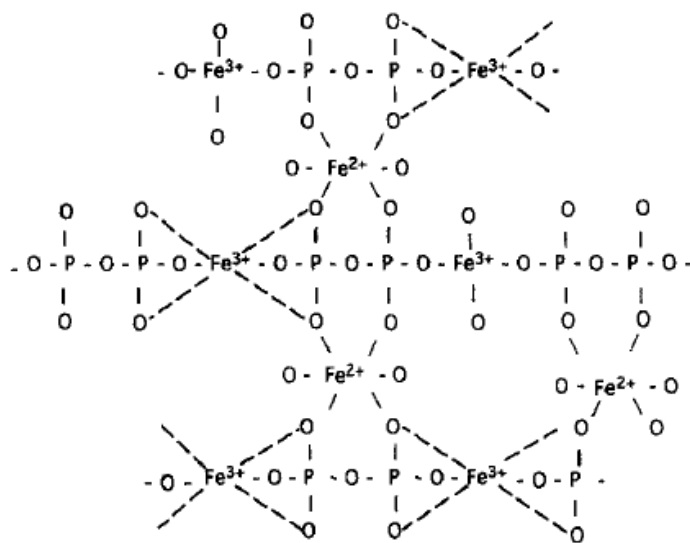
Obr. 8: Schematický náčrt skelné struktury systému $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_3$ s inditými ionty v oktaedrických pozicích a olovnatými ionty v tetraedrických pozicích [27].

2.5 Skla s obsahem Fe_2O_3

Oxid železitý patří mezi levné a z ekologického hlediska přijatelné trojmocné oxidy, které výrazně zvyšují chemickou odolnost fosforečnanových skel, přičemž skla s obsahem vyšším než 30 mol% Fe_2O_3 vykazují srovnatelnou nebo dokonce vyšší chemickou odolnost než běžná sodno-vápenatá nebo borokřemičitá skla. Z tohoto důvodu se přibližně od poloviny 90. let minulého století intenzivně studuje možnost využití fosforečnanových skel s obsahem oxidu železitého při ukládání toxických a radioaktivních odpadů [30-32]. Příklad přidání Fe_2O_3 do fosforečnanových skel na druhé straně přináší také určité nevýhody. Určitou nevýhodou je, že s rostoucím obsahem oxidu železitého kromě chemické odolnosti zpravidla roste také teplota skelné transformace a elektrická vodivost fosforečnanových skel [33,34], což omezuje možnosti jejich využití jako nízkoteplotních nebo izolačních zátavových materiálů. Určitou nevýhodou binárních fosforečnanových skel, mezi něž můžeme zařadit také skla systému $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, je relativně úzký

interval jejich chemické stability, protože ultrafosforečnanová skla jsou silně hygroskopická a polyfosforečnanová skla se dají při pomalejším chlazení připravit v rozmezí ~35-50 mol% P_2O_5 . Širší variabilitu kompozičního rozsahu a chemické odolnosti nabízejí skla ternární, kde jsou k binárním sklům přidávány další oxidy. Přítomnost těchto oxidů pak může pozitivně ovlivnit chemickou odolnost a další fyzikálně-chemické vlastnosti skel, ale také jejich termické chování, jako například mechanismus a kinetiku krystalizace. Mezi ionty s relativně malým iontovým poloměrem a vysokým nábojem, které mohou významně ovlivnit vlastnosti skel a při ohřevu skel často vystupují také v roli nukleačního činidla, patří Ti^{4+} , Al^{3+} , Zr^{4+} aj.

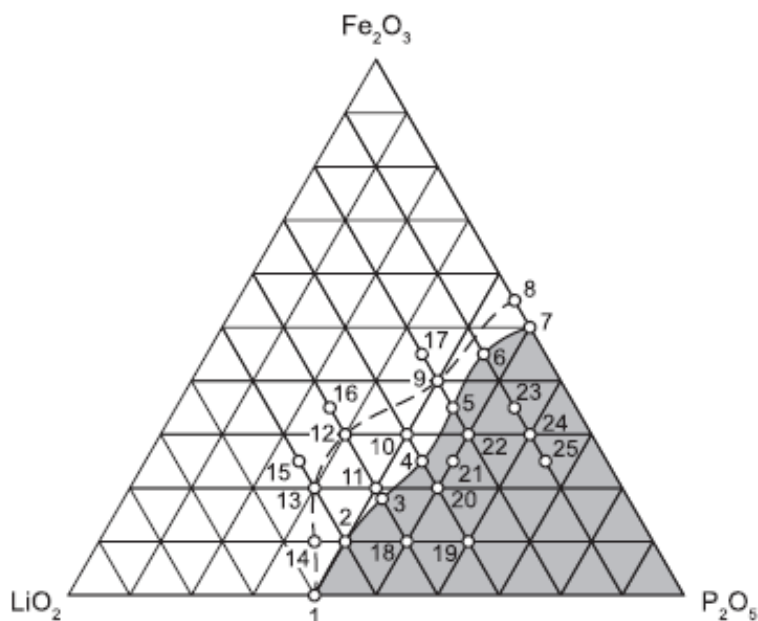
V tavenině železito-fosforečnanových skel dochází k částečné redukci iontů Fe^{3+} na Fe^{2+} : $4Fe^{3+} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4Fe^{2+} + O_2$. Vzniklé ionty Fe^{2+} se do struktury skel zabudovávají odlišným způsobem než ionty Fe^{3+} a podílejí se na zesítování struktury skla [35] (viz obr. 9). Poměr iontů Fe^{2+}/Fe^{3+} má tedy na výslednou strukturu skel systému $Fe_2O_3-P_2O_5$ významný vliv a ovlivňuje kromě jiného také chemickou odolnost těchto skel.



Obr. 9: Struktura skelné sítě fosforečnanového skla s obsahem iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} [35].

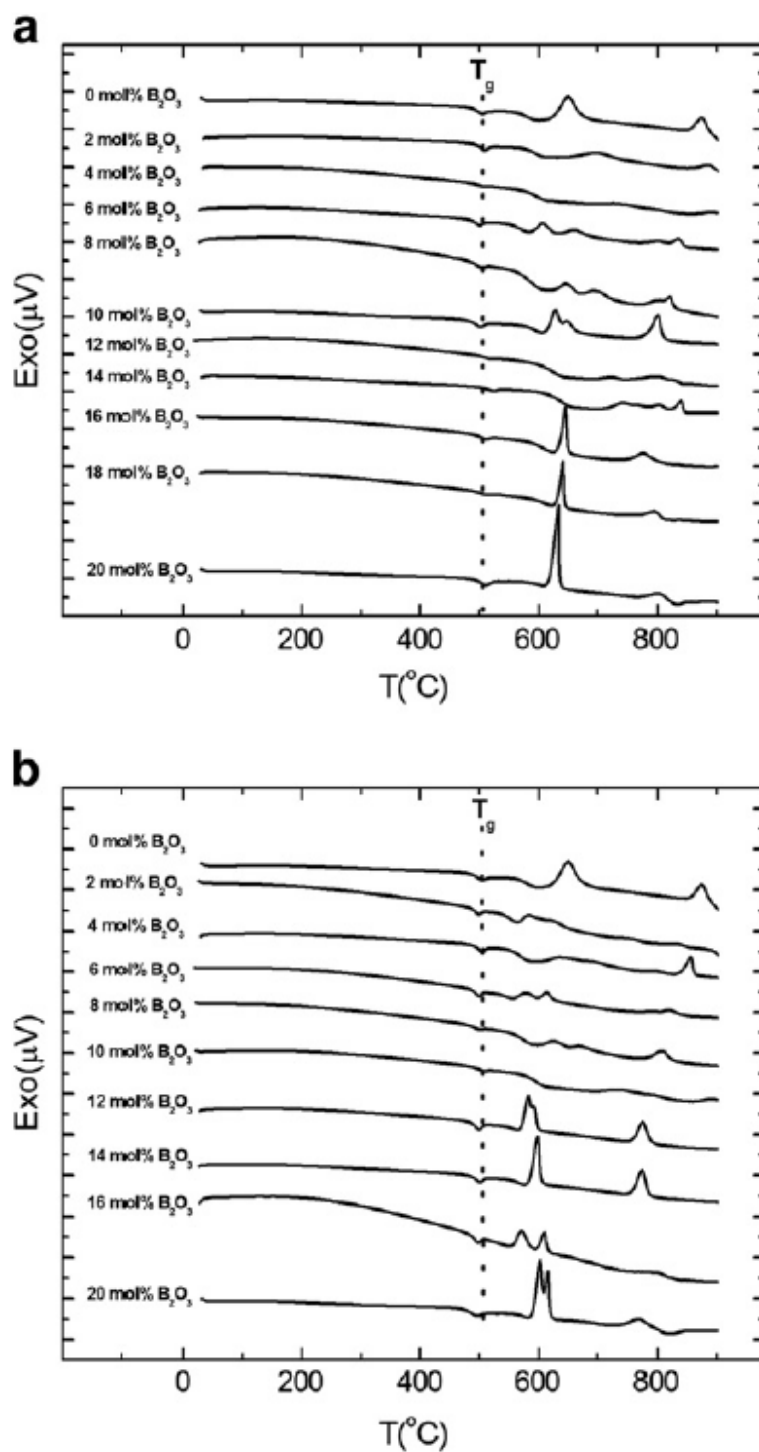
Yang a další [36] zkoumali vybraná lithná fosforečnanová skla s oxidem železitým a zjistili, že zvýšení obsahu Li_2O a Fe_2O_3 na úkor obsahu P_2O_5 vede ke zvýšení hustoty skel a snížení teploty skelné transformace. S přidávkou obou oxidů se zvýšila chemická odolnost skel. Zvyšování obsahu Fe_2O_3 vedlo také ke zvýšení termické stability, tj. odolnosti vůči krystalizaci

při ohřevu skel. Autoři v práci [36] také vymezili oblast sklotvornosti ve studovaném systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ (viz obr. 10).



Obr. 10: Oblast sklotvornosti skel systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [36].

V práci Karabuluta a spoluautorů [37] byl zkoumán vliv bóru na strukturu a vlastnosti železitých fosforečnanových skel připravených v kompozičních řadách $x\text{B}_2\text{O}_3-(40-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=2-20$, mol%) and $x\text{B}_2\text{O}_3-(100-x)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)$ ($x=2-20$, mol%). Teplota skelného přechodu se s přidávkem B_2O_3 téměř neměnila, změna termické stability pak závisela na složení výchozího skla (viz obr. 11). Rozpustnost skel s obsahem oxidu boritého v destilované vodě při $90\text{ }^\circ\text{C}$ byla srovnatelná s rozpustností výchozího skla. Obsah iontů Fe^{2+} $\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\sum(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})}\right)$ byl pak podle Mössbauerovy spektroskopie 23% ve výchozím sklu a 10-22% ve sklech s oxidem boritým.



Obr. 11: DTA křivky skel kompoziční řady $xB_2O_3-(40-x)Fe_2O_3-60P_2O_5$ (a) a $xB_2O_3-(40-0,4x)Fe_2O_3-(60-0,6x)P_2O_5$ (b) [37].

Bingham, Hand a Forder se v práci [38] zabývali zvyšováním termické stability skla o výchozím složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ přísadky B_2O_3 , Al_2O_3 a SiO_2 . Při obsahu 5 mol% dopantu se termická stabilita zvyšovala v pořadí $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3 \gg$ výchozí sklo. Poměr iontů $\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\sum(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})}\right)$ se pak zvyšoval ve směru výchozí sklo $< \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3$.

Studie [39] je věnována struktuře skel kompoziční řady $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}1\text{-}x\text{)}(2\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO)}$, kde $x = 0 - 0,5$. Pomocí FT-IR bylo zjištěno, že oxid železitý může ve struktuře skla vystupovat jak v roli modifikátoru tak sklotvorného oxidu. Přídavek oxidu železitého vede k rozpadu vazeb P=O a tvorbě vazeb P-O-Fe, což zvyšuje chemickou odolnost skel.

2.6 Skla s obsahem Ga_2O_3

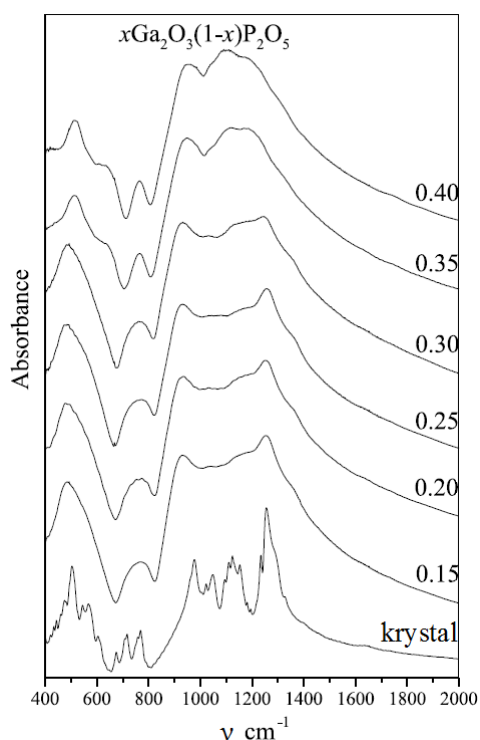
Zlepšení chemické odolnosti lze dosáhnout také přísadkou oxidu gallitého. Gallitá fosforečnanová skla vykazují také vysokou oblast sklotvornosti a mají celou řadu unikátních vlastností jako například vysokou propustnost pro infračervené záření, nelineární optickou susceptibilitu a další [40]. V minulých desetiletích byla proto tato skla intenzivně studována pro potenciální aplikace v oblasti optoelektroniky, nelineární a IR optiky [41-44]. Skla systému PbO- Ga_2O_3 mají krátkovlnnou absorpční hranu kolem 500 nm, v infračervené oblasti absorbují přibližně od 7,75 μm [44]. Celá řada dosavadních prací je věnována také studiu struktury těchto skel rentgenovými a neutronovými difrakčními metodami [45-47].

Ve studii [45] byla zkoumána struktura skel $30\text{Cs}_2\text{O-}70\text{Ga}_2\text{O}_3$ a $66,7\text{CaO-}33,3\text{Ga}_2\text{O}_3$. V cesném sklu byla většina Ga^{3+} iontů ve formě tetraedrů GaO_4 , strukturální parametry pak byly podobné více krystalům $\text{Li}_2\text{O-}$, $\text{Na}_2\text{O-}$, CaO- , SrO- a $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3$ než $\text{Cs}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ krystalům. Vápenaté sklo mělo vrstevnatou strukturu tvořenou pětičlennými kruhy tetraedrů GaO_4 .

Struktura skel $50\text{PbO-}50\text{GaO}_{1,5}$ and $80\text{BiO}_{1,5}\text{-}20\text{GaO}_{1,5}$ byla zkoumána ve studii [46]. Většina Ga^{3+} iontů měla koordinační číslo 4. Ve skle $50\text{PbO-}50\text{GaO}_{1,5}$ se vyskytovaly trigonální pyramidy PbO_3 a čtvercové pyramidy PbO_4 , Bi^{3+} ionty tvořily deformované čtvercové pyramidy BiO_5 a deformované oktaedry BiO_6 .

Pro práci [47] byla vytvořena skla systému PbO- Ga_2O_3 s 67 a 80 mol% PbO. Studium struktury ukázalo, že zde vzniká síť založená na GaO_4 tetraedrech. Horní limit obsahu PbO v oblasti sklotvornosti je dán složením, kdy se ve skle vyskytuje dost kyslíku, aby se mohla vytvořit síť z GaO_4 tetraedrů.

V práci [48] byla zkoumána struktura skel kompoziční řady $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0,15-0,4$, také pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie. Na obrázku 12 jsou infračervená spektra této kompoziční řady a IČ spektrum krystalického $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$. Ve spektrech byly nalezeny vibrační pásy příslušející fosforečnanovým strukturním jednotkám, tetraedrům GaO_4 , vazbám P-O-P a Ga-O-P. Autoři dospěli k názoru, že struktura studovaných skel je tvořena vysoce polymerizovanou skelnou sítí z různých fosforečnanových aniontů navzájem propojených tetraedry GaO_4 .



Obr. 12: Infračervená absorpční spektra skel kompoziční řady $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ a krystalického $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ [48].

P. Subbalakshmi a N. Veeraiah [49] zkoumali dielektrické vlastnosti skel řady $(45-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-55\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 5-20$. Analýza výsledků spolu s daty studia optické absorpce, IR spekter a elastických vlastností ukázala, že elektrická a mechanická pevnost skel je poměrně vysoká, pokud je Ga_2O_3 přítomen ve skelné síti v malém množství (do ~ 5 mol%).

Koordinaci kationů ve sklech systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ je věnována práce [50]. Ke studiu byly použity metody ^{71}Ga a ^{23}Na MAS NMR, EXAFS a vibrační spektroskopie.

V ortofosforečnanových sklech bylo gallium koordinováno tetraedricky. Se zvyšující střední délkou fosforečnanových řetězců se jeho koordinace stávala postupně oktaedrickou. V těchto skelných strukturách je pak možno rozpouštět vysoké množství oktaedricky koordinovaných kationů jako Fe^{3+} a Cr^{3+} .

V práci F. Brandy a dalších [51] byly zkoumány termické a elektrické vlastnosti skel o složení $\text{Ag}_2\text{O-xM}_2\text{O}_3-(1,5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$). Všechny substituenty zvyšovaly teplotu skelného přechodu a elektrickou vodivost skel. Experimentální data ukázala, že B_2O_3 vstupuje do skelné sítě jako sklotvorný oxid, Al_2O_3 je modifikátor a Ga_2O_3 se nejprve podílí na tvorbě skelné sítě a se zvyšujícím obsahem se mění na její modifikátor.

2.7 Metody studia struktury skel

2.7.1 Ramanova spektroskopie

Pokud prochází fotony monochromatického záření zkoumanou látkou, dochází k jejich srážkám s přítomnými molekulami. Pokud jsou tyto srážky elastické, vzniká rozptýlené záření, které má stejnou vlnovou délku jako původní záření (tzv. Rayleighův rozptyl). Malá část srážek je ale neelastická a vede k výměně energie mezi molekulami a fotony. Pak mohou nastat dvě situace:

- 1) Molekula srážkou s fotonem přejde na vyšší energetickou hladinu, ale při zpětném přechodu zůstane na některém vyšším (rotačním nebo vibračním) mezistavu. Vyzáří se tak foton s menší energií (delší vlnovou délkou) než mělo dopadající záření.
- 2) Molekula byla už před srážkou v některém energeticky vyšším rotačním (resp. vibračním) mezistavu a po srážce s fotonem se vrátí do základního stavu. Vyzářený foton má potom vyšší energii (kratší vlnovou délku) než primární záření.

Vzhledem k zákonu zachování energie platí mezi energií vstupujícího záření $h\nu_1$, původní energií molekuly E_1 , energií fotonu záření vzniklého rozptylem $h\nu_2$ a konečnou energií molekuly E_2 tyto vztahy:

$$h\nu_1 + E_1 = h\nu_2 + E_2 \quad (1)$$

$$\Delta E = h\nu_1 - h\nu_2 = \pm h\Delta \nu \quad (2)$$

Změna energie přísluší vibračně-rotacním stavům, $\Delta\nu$ je tzv. Ramanův posun. Ten se uvádí obvykle v jednotkách vlnočtu [cm^{-1}]. Linie v Ramanově spektru odpovídající větší vlnové délce než má budící záření se nazývají Stokesovy čáry, linie odpovídající kratší vlnové délce potom čáry anti-Stokesovy. Analyticky se obvykle využívají Stokesovy linie, které jsou intenzivnější než linie anti-Stokesovy (to je dáno tím, že se více molekul nachází v nižším vibračním stavu, než ve stavu energeticky vyšším). Protože Ramanovy linie jsou dány vibračně-rotacními stavy molekuly, jsou charakteristické pro danou molekulu a ukazují její strukturní parametry. Ramanův posun přitom nezávisí na vlnové délce excitačního záření, intenzita čar je však nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky dopadajícího záření.

O tom, zda je molekula aktivní z hlediska Ramanova jevu, rozhoduje její polarizovatelnost. Mechanismus rozptylu záření je možno vysvětlit tak, že molekula, na kterou dopadá světelný paprsek, je vystavena měnícímu se elektromagnetickému poli. Toto pole indukuje v molekule dipólový moment. V přiblížení lze indukovaný dipólový moment μ považovat za přímo úměrný intenzitě elektrického záření, což je možné vyjádřit vztahem:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}, \quad (3)$$

kde \vec{E} je intenzita elektromagnetického pole světelné vlny, α je koeficient úměrnosti vyjadřující snadnost s jakou se molekula v elektrickém poli polarizuje a nazývá se polarizovatelnost.

Aktivita a intenzita pásů v Ramanově spektru je pak podmíněna změnou polarizovatelnosti molekuly během vibrace (jsou-li sledovány vibrační přechody). V infračerveném spektru jsou typické a nejintenzivnější ty vibrace, které přísluší silně polárním skupinám a jsou značně asymetrické k symetrii molekuly, neboť změna dipólového momentu je při nich větší. V Ramanově spektru přísluší nejintenzivnější pásy naopak vibracím nepolárních vazeb se symetrickým rozdělením náboje, které působí největší změny v polarizovatelnosti molekuly.

2.7.2 Nukleární magnetická rezonance

Jádra některých atomů mají takové magnetické vlastnosti (magnetický moment), že mohou v silném magnetickém poli absorbovat elektromagnetické záření z oboru rádiových vln. Na spektru pak můžeme dostat absorpční maxima, která dávají informace o struktuře zkoumané sloučeniny. Signál NMR ale poskytují pouze jádra, která mají nenulový výsledný spin, který je dán součtem individuálních spinových kvantových čísel protonů a neutronů. Jsou to především jádra s výsledným spinovým kvantovým číslem 1/2, mezi něž patří např. ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P . Jádra s vyšším kvantovým číslem NMR sice signál také poskytují, spektra jsou ale často velice složitá a interpretace takovýchto spekter je náročná.

Jádra atomů aktivních v NMR obsahují kladné náboje, rotují kolem své osy a vytvářejí tak kolem sebe magnetické pole. Toto magnetické pole je paralelní s osou jejich otáčení (spinu) a přísluší mu magnetický moment μ podél této osy. Jestliže vložíme atomy do stálého magnetického pole H_0 , projeví se jeho účinek rotačním momentem, který se snaží srovnat magnetické momenty jádra ve směru vnějšího pole. V důsledku rotace jádra a rotačního momentu začne osa rotace vykonávat precesní pohyb. Rozložíme-li magnetický moment μ na jeho složku podél osy z - μ_z a na složku podél osy x - μ_x , pak složka μ_z , která je paralelní s osou vnějšího pole, bude statická, kdežto složka μ_x kolmá na osu pole rotuje se stejnou úhlovou rychlostí jako magnetický moment vykonávající precesní pohyb. Z klasických elektromagnetických představ lze odvodit, že frekvence v precesního pohybu je dána tzv. Larmorovou rovnicí:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H , \quad (4)$$

kde γ je tzv. gyromagnetický poměr a H je intenzita vnějšího magnetického pole.

Při experimentálním uspořádání pro NMR je vedle stálého pole H_0 použito proměnné magnetické pole H_1 , které působí podél osy kolmé k ose stálého pole. Toto oscilující pole, které přísluší vysokofrekvenčnímu elektromagnetickému záření, můžeme rozložit na dvě kruhově polarizované složky, které rotují v opačném smyslu. Má-li složka oscilujícího pole, rotující ve stejném smyslu jako jádro, frekvenci rovnající se právě precesi jádra (tj. dochází k rezonanci), vzniká pak magnetická kroučící síla, která se bude snažit změnit orientaci magnetického momentu

μ_z z polohy kladného směru z do záporného směru podél osy z. Jestliže k tomu dojde, dochází k odběru energie z oscilátoru, tvořícího rotující pole. Absorpce energie se pak projeví na spektru absorpčním maximem.

Podle kvantové teorie může složka μ_z , která leží ve směru stálého vnějšího pole, nabývat jen určitých hodnot daných vztahem:

$$\mu_z = m\gamma \frac{h}{2\pi} , \quad (5)$$

kde m je magnetické kvantové číslo, h Planckova konstanta. Tudíž např. u jádra vodíku, které má spinové číslo $I = 1/2$, může magnetický moment μ_z nabývat dvojí orientace, neboť μ_z má hodnoty $(1/2)(\gamma h/2\pi)$ a $-(1/2)(\gamma h/2\pi)$ a může být orientován buď ve směru, nebo proti směru vnějšího magnetického pole. Velikost μ_z pak rozhoduje o energii E jádra v magnetickém poli H ve srovnání s nulovým polem:

$$E = -\mu_z H , \quad (6)$$

po dosazení dostaneme vztah:

$$E = -m \frac{\gamma h}{2\pi} H . \quad (7)$$

Jádrům se spinem $I = 1/2$ přísluší dvě různé energie, přitom ze stavu o nižší energii může jádro absorpcí energie přejít do stavu s vyšší energií. Energeticky chudšímu stavu odpovídá tzv. paralelní stav (μ_z ve směru pole H), energeticky bohatšímu stavu tzv. antiparalelní stav (μ_z proti směru pole). Absorpce energie se pak projeví na detektoru signálem. Pro spinová čísla větší než $1/2$ je rozložení elektrického náboje v jádru nesymetrické a potom mluvíme o kvadrupólovém momentu jádra. Podle Bohrova vztahu se energie absorbovaného fotonu rovná rozdílu energií: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$, po dosazení dostaneme již uvedený vztah (4).

Při stálém vnějším poli je počet jader nacházejících se na energeticky chudší hladině nepatrně větší než na hladině vyšší. Při teplotě 300K a milionu jader ^1H je rozdíl asi 6 jader. Tepelná energie přitom brání přechodu jader z energeticky vyšší hladiny na nižší hladinu. Při působení střídavého magnetického pole se zvětší pravděpodobnost přechodu na vyšší hladinu. Intenzita pole ale nesmí dosáhnout tak velké hodnoty, aby se počet jader v různých energetických stavech vyrovnal a došlo k tzv. stavu nasycení, který je spojen s podstatným zmenšením a rozšířením linií. S šířkou linií dále blíže souvisí relaxační procesy, které způsobují, že se jádro vrátí do energeticky chudšího stavu. Relaxační doby („doby zotavování“) jsou poměrně krátké u kapalin a roztoků, maxima jsou pak u těchto látek poměrně úzká.

Jak je zřejmé z výše uvedených vztahů, rozdíl energií obou stavů daného jádra není konstantou; tento rozdíl roste s magnetickou indukcí vnějšího magnetického pole. Při samotném měření jsou dvě možnosti provádění experimentu: buď na vzorek působí vysokofrekvenční elektromagnetické pole stálé frekvence a mění se hodnota magnetické indukce B ; při druhém způsobu provedení je magnetická indukce konstantní a mění se frekvence elektromagnetického pole. Přitom se zkoumá, kdy nastává rezonance. Při sledování absorpce elektromagnetického záření nevynášíme na osu x hodnotu magnetické indukce nebo frekvence, ale chemický posun δ , což je relativní vyjádření rozdílu mezi polohou signálu standardu a měřené látky v ppm:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_s}{\nu_s} \cdot 10^6, \quad (8)$$

kde ν je rezonanční frekvence měřeného pásu analytu, ν_s je frekvence standardu. Na osu y vynášíme intenzitu naměřeného signálu.

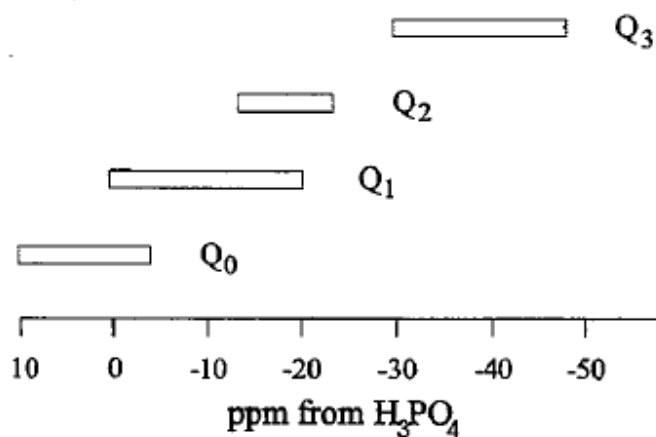
Rezonanční frekvence není u všech protonů shodná. Je totiž vždy ovlivněna nejbližším okolím sledovaného protonu v molekule, protože vliv na daný proton mají kromě vnějšího magnetického pole další blízká jádra v molekule. Ovlivnění daného jádra chemickou strukturou nejbližšího okolí se nazývá chemický posun. Vedle chemického posunu můžeme ze spektra odečíst integrální intenzitu signálu, která je úměrná ploše pod píky. Tato intenzita souvisí s počtem sledovaných jader v molekule.

Kvůli interakcím jader a jejich pomalé relaxaci v tuhých vzorcích jsou NMR spektra velice špatně rozlišená. Proto byly vypracovány experimentální metody, které rozlišení spekter zvyšují. Nejznámější je metoda MAS NMR, ve které se využívá rotace vzorku pod tzv. magickým úhlem k vektoru magnetické indukce. Pod tímto úhlem rotuje vzorek vysokou rychlostí v řádu tisíc až desítek tisíc Hz.

U klasických přístrojů probíhá měření spojitě, moderní FT NMR spektrometry pracují pulsně. Během krátké doby (pulem) jsou vybudena všechna jádra a signál, ve kterém je ukryta informace o absorpci, se uloží do počítače v podobě časové závislosti FID (free induction decay). Jádra se nechají vrátit do základního stavu (relaxace) a puls se provede znovu. Signály se sčítají a opakování děje dovoluje nakumulovat signály i pro nízké koncentrace vzorku. Počítač pak převede tuto časovou závislost na běžné NMR spektrum matematicky Fourierovou transformací.

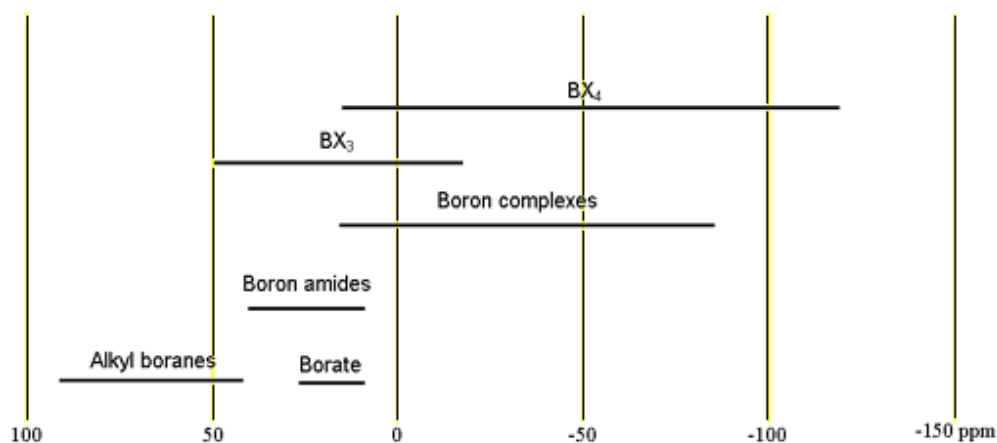
MAS NMR se využívá ke zkoumání struktury fosforečnanových a boritých skel, kde se měří obvykle spektra jader ^{31}P , resp. ^{11}B . Je však možné studovat i jiná jádra atomů obsažených ve sklech.

U fosfátových skel dává získané spektrum jader ^{31}P především informaci o počtu jednotlivých Q^n celků, o kterých bylo zmíněno v kapitole 2, a tedy o počtu můstkových atomů kyslíku. Změna chemického posunu daného signálu ukazuje na změnu druhu vazeb a atomů v druhé a vyšších sférách od zkoumaného jádra. Dále je změna polohy signálů způsobena celkovou změnou složení a přítomností různých typů kationtů, jak známo z jiných prací, např. [52]. Změny plochy jednotlivých signálů pak představují změnu relativního množství různých typů Q_n celků. Intervaly hodnot chemických posunů, ve kterých se vyskytují maxima absorpčních pásů jader ^{31}P ve fosfátových sklech různých binárních systémů uvádí Mustarelli [53] (obr. 13).



Obr. 13: *Intervaly hodnot chemických posunů fosforečnanových strukturních celků [53].*

Z NMR spekter jader ^{11}B lze většinou získat informaci o koordinaci atomů boru atomy kyslíku. Rezonanční pásy jednotek BO_3 mají maxima v oblasti kladného posunu $+(5-15 \text{ ppm})$ vůči H_3BO_3 [54], zatímco rezonanční pásy trojrozměrných jednotek BO_4 se pohybují v oblasti záporných hodnot chemického posunu $-(1-4) \text{ ppm}$ [55]. Rezonanční pásy související s jednotkami BO_4 jsou přitom relativně úzké a hodnota jejich chemického posunu dává dále informaci o druhu atomů ve druhé koordinační vrstvě (viz obr. 14).



Obr. 14: *Intervaly hodnot chemických posunů borátových strukturních celků [56].*

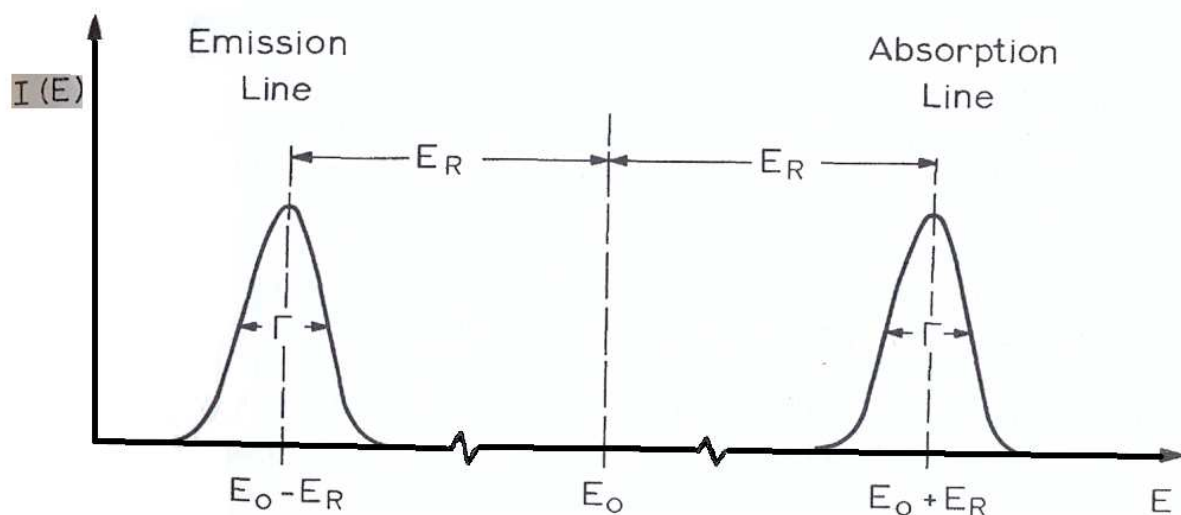
2.7.3 Mössbauerova spektroskopie

Rezonanční absorpce elektromagnetického záření je fenomén známý v mnoha oblastech fyziky ať už se jedná o rozptyl světla sodíkové výbojky v parách sodíku, rozvibrování ladičky pomocí zvuku a další. Možnost pozorovat rezonanci γ záření v jaderných přechodech předpověděl Kuhn už v roce 1929, ale po spoustu let byly pokusy o experimentální pozorování neúspěšné. Nakonec to byl Rudolf Mössbauer, kdo teoreticky a experimentálně popsal jadernou rezonanční absorpci (fluorescenci).

Existence energie zpětného rázu E_R :

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{p_n^2}{2M}, \quad (9)$$

kde M je hmotnost jádra, v jeho rychlost po vyzáření γ kvanta, p_n jeho hybnost, při vyzáření a záchytu fotonu způsobuje, že se emisní a absorpční linie γ záření nepřekrývají (viz obr. 15). K rezonanční absorpci může dojít jedině, pokud se tyto linie překrývají.



Obr. 15: Důsledky existence energie zpětného rázu E_R ($2E_R \approx 10^6 \Gamma$) [57].

V plynných a kapalných látkách je problém dosáhnout rezonanční absorpce, atomy látek musely být vysoce urychleny nebo zahřáty na vysokou teplotu aby došlo k dopplerovskému

rozšíření emisních a absorpčních linií. V pevné látce jsou ale jádra více či méně upoutána do krystalické mřížky a můžeme tak pozorovat tzv. Mössbauerův efekt. Pokud je γ foton vyzářen z excitovaného jádra, příslušná energie zpětného rázu E_R má dvě části:

$$E_R = E_{tr} + E_{vib}, \quad (10)$$

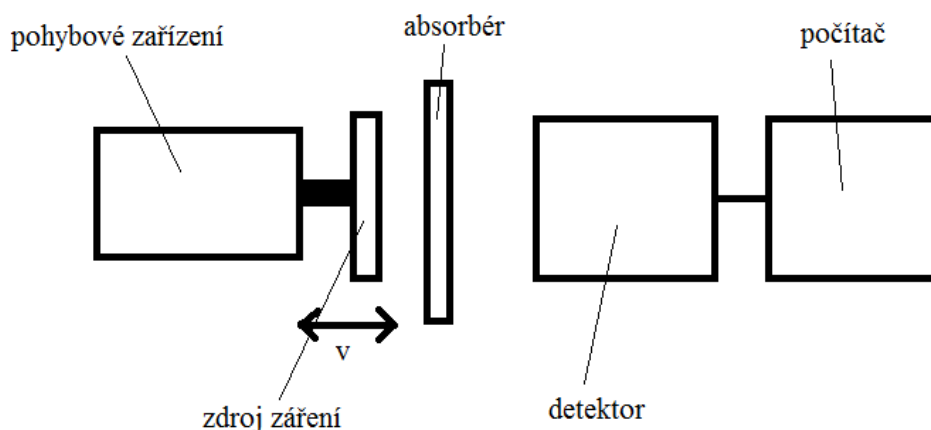
kde E_{tr} je translační energie předaná krystalické mřížce a E_{vib} je energie vibrací mřížky. E_{tr} je velmi malá a může být zanedbána. E_{vib} je kvantovaná a s pravděpodobností f může být nulová. Veličina f je tzv. zlomek bez zpětného rázu a je popsán Debye-Wallerovým faktorem:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}, \quad (11)$$

kde x je druhá mocnina amplitudy vibrace jádra ve směru šíření záření a k je vlnové číslo γ fotonu ($k = 2\pi/\lambda$, λ je vlnová délka příslušného záření). Z toho vyplývá, že:

- f klesá exponenciálně s k^2 a tudíž s E_γ^2 . Mössbauerův efekt je špatně detekovatelný pro energie γ záření vyšší jak 100-150 keV.
- Druhá mocnina amplitudy $\langle x^2 \rangle$ by měla být co nejmenší, atomy pro Mössbauerovu spektroskopii by měly být pevně vázány v krystalické mřížce. Samotná krystalinita materiálu ale není podmínkou, Mössbauerův efekt se dá pozorovat i v amorfních materiálech.
- f je závislá na teplotě. Tato závislost je obsažena v $\langle x^2 \rangle$, která se zvyšuje s teplotou a tím pádem snižuje f [57].

Mössbauerův spektrometr (obr. 16) se skládá z pohybového zařízení, které pohybuje se zdrojem záření, absorberu se zkoumanou látkou, detektoru a počítače. V Mössbauerových spektrech se zaznamenává relativní transmise v závislosti na relativní rychlosti zdroje a absorberu.



Obr. 16: Schéma Mössbauerova spektrometru.

Energie kvanta γ záření E_γ lze vyjádřit jako:

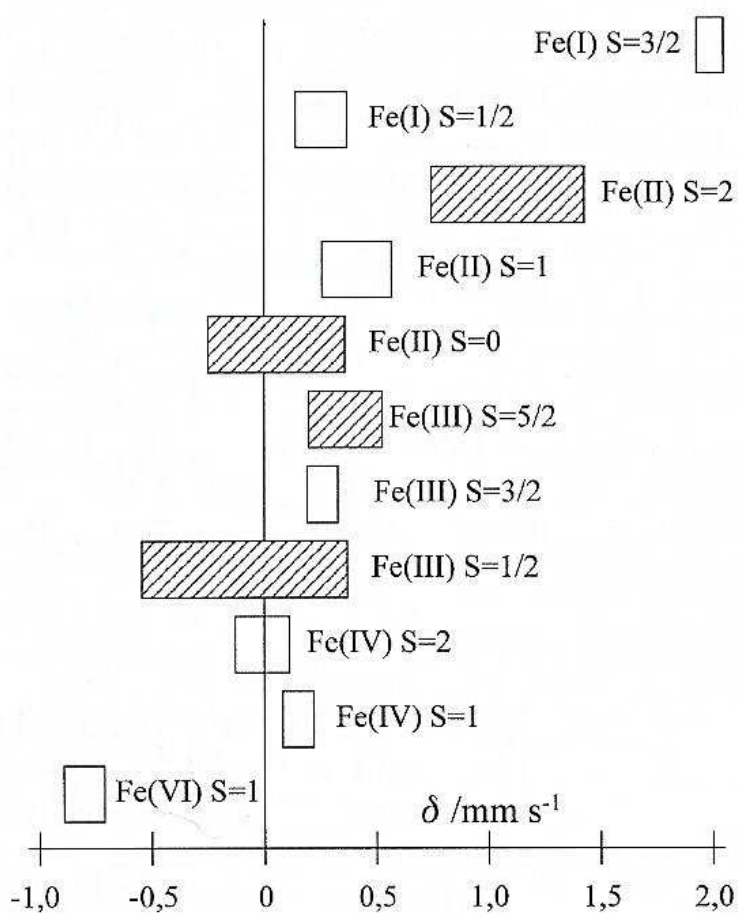
$$E_\gamma = E_0 + E_D = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right), \quad (12)$$

kde E_0 je energie γ záření emitovaného zdrojem v klidu, E_D je dopplerovská energie, v je relativní rychlost pohybujícího se zdroje záření a c rychlost světla. Rychlosti používané ve spektroskopii ^{57}Fe se pohybují v rozsahu 0 až $\pm 10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, u ostatních nuklidů až $\pm 100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Spektra ukazují maximální rezonanci a tím nejnižší transmisi ideálně tam, kde se emisní a absorpční linie překrývají.

Kvůli nízké energetické šířce Mössbauerova jaderného přeskočků (v řádu 10^{-8} eV) je rezonanční spektrum vysoce senzitivní na energetické variace γ záření. Interakce mezi jádrem a okolními elektrony s energií srovnatelnou s šířkou linií přeskočků se zobrazí v Mössbauerově spektru. Interakce kladně nabitého jádra s elektrickými a magnetickými poli elektronů v obalu atomu se nazývají hyperjemné interakce. Tzv. monopólová interakce z coulombické interakce mezi jádrem atomu a elektrony dává vzniknout izomernímu posunu. Efekt magnetické dipólové interakce je znám jako magnetické štěpení. Elektrická kvadrupólová interakce způsobuje vznik

kvadrupólového štepení. Ostatní interakce jsou velmi malé a nelze je v Mössbauerově spektru zachytit.

Izomerní posun vzniká na základě toho, že jádro atomu má konečný objem a s-elektrony mají schopnost proniknout do jádra a strávit v jaderném regionu zlomek času. Elektronový stav atomu se během Mössbauerova experimentu nemění. Poloměr jádra v základním a excitovaném stavu se lehce liší. To má za následek ztrátu nebo zisk coulombické energie jádra, když emituje γ záření. To způsobuje posun v Mössbauerově spektru, který je vždy relativní – mezi zdrojem záření a absorbérem. Měřený izomerní posun je tedy dán v porovnání se standardem. Izomerní posun ukazuje i na velmi malé změny v elektronové hustotě v jádře. Dává informace o oxidačním stavu, spinu, vlastnostech vazeb a elektronegativitě ligandů. Izomerní posun pro atomy železa (v porovnání s kovovým železem) je na obrázku 17.



Obr. 17: Přibližný rozsah izomerního posunu ve sloučeninách železa v porovnání s kovovým Fe [57].

Elektrické hyperjemné interakce způsobují nejen posun spektrálních čar, ale i jejich rozštěpení. Taková interakce je možná pouze u jader, u kterých není rozložení elektrického náboje sféricky symetrické (mají nenulový kvadrupólový moment). Jestliže energetické hladiny jádra zářiče jsou kvadrupólově rozštěpeny a absorber nemá rozštěpeny energetické hladiny (nebo naopak), má Mössbauerovo spectrum charakteristickou strukturu dubletu. Pokud známe kvadrupólový moment jádra, můžeme určit velikost gradientu elektrického pole v oblasti jádra, která charakterizuje symetrii rozdělení nábojů v okolí jádra – získáme tak informaci o konfiguraci elektronů a iontů. A naopak, když známe velikost gradientu elektrického pole, můžeme určit velikost kvadrupólového momentu jádra [58].

Jestliže jádro atomu má nenulový magnetický moment a nachází se v časově konstantním magnetickém poli, dochází k rozštěpení energetických hladin, které se projeví v Mössbauerově spektru. Počet spektrálních čar pak není určen pouze počtem energetických stavů v magnetickém poli, ale také výběrovými pravidly. Z magnetického dipólového štěpení můžeme zjistit magnetické vlastnosti látky (ferro-, antiferro-, para- a diamagnetismus, velikost a orientace místních magnetických polí).

2.8. Metody studia termického chování skel

Jedná se o skupinu experimentálních metod, při nichž se sledují některé fyzikální vlastnosti studovaného systému v závislosti na teplotě podle určitého teplotního programu. Lze sledovat pochody probíhající v systému při zahřívání případně ochlazování (dynamické) nebo pochody při konstantní teplotě v závislosti na čase t .

Nejběžněji používanými metodami ke studiu termického chování skel jsou diferenční termická analýza (DTA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a také dilatometrické metody (termodilatometrie - TD, termomechanická analýza – TMA a její obdoba - dynamická mechanická analýza - DMA) [59].

2.8.1 Diferenční termická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční termická analýza (DTA) je jednou z metod patřících do skupiny metod spojených se změnou tepelných vlastností zkoumané látky.

Principem metody DTA je měření rozdílu teplot mezi dvěma vzorky – zkoušeným a referentním (standardem). Oba vzorky jsou stejným způsobem zahřívány či ochlazovány, přičemž referentní látka je zpravidla volena tak, že v měřeném intervalu teplot je dokonale inertní. Potom se veškeré děje spojené s výměnou tepla projeví ve zkoumaném vzorku diferencí teploty vůči standardu.

Obdobou DTA je tepelně vodivostní diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je pak rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem přepočítáván na tepelný tok.

U kompenzační DSC se měří tepelný tok, který je potřeba přidat nebo ubrat vzorku oproti standardu, v závislosti na teplotě. Mikropřihřev u vzorku zde kompenzuje změny teploty oproti standardu, tepelný tok, který je k tomu potřebný, je měřen. Křivky získané touto metodou jsou podobné jako u DTA, pouze obrácené. Tato metoda je použitelná pouze do určité maximální teploty, nad kterou už mikropřihřev nestačí kompenzovat změny teploty.

Každou látku je možné charakterizovat Gibbsovou energií G , která souvisí se změnou enthalpie, absolutní teplotou a entropií podle vztahu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (13)$$

Každý systém má za dané teploty T snahu dosáhnout takového stavu, který odpovídá nejmenší hodnotě ΔG . Příkladem může být přechod látky z jedné krystalické formy (modifikace) do jiné, která má za dané teploty nejmenší hodnotu ΔG , a je tedy stálější. Vytvoření stabilnější krystalické struktury může být i postupné přes několik mezistupňů. Takovou přeměnou může být procesy, jako například tání, sublimace, chemická reakce.

Přeměna je charakterizována teplotou a změnou enthalpie a právě k její registraci slouží metody DTA a DSC. Změna enthalpie bývá často spojená také se změnou hmotnosti látky v tuhém stavu např. při chemickém rozkladu, dehydrataci, oxidaci, sublimaci. Metoda DTA tedy indikuje děje spojené se změnou enthalpie ΔH , tj. tání, vypařování, sublimace, přeměny modifikací (fázové pochody I. řádu) a z chemických pochodů rozklady, dehydratace, oxidace. Takové pochody se na DTA (DSC) křivce projeví píkem.

Výsledkem DTA metody je záznam rozdílu teplot (ΔT) proti teplotě standardu (T_R) či vzorku (T_S). Diference ΔT je $\Delta T = T_S - T_R$. Pokud je $\Delta T < 0$ ($T_S < T_R$) jedná se o endotermní efekt, pokud je $\Delta T > 0$ ($T_S > T_R$) pak se jedná o efekt exotermní.

Tvar DTA křivky může být více či méně ovlivněn až 18 faktory. Mezi rozhodující patří zejména rychlost ohřevu, hmotnost a zrnitost vzorku, geometrie vzorku, umístění teplotního čidla, atmosféra v pracovní komůrce (např. kelímku) a rychlost jejího proudění nebo výměny. Tyto faktory mohou ovlivnit i výsledky dalších termoanalytických metod v závislosti na jejich principu [59].

2.8.2 Termodilatometrie, termomechanická analýza

Termodilatometrie je metoda, při které se měří změna délky (méně často objemu) vzorku při ohřívání nebo chlazení konstantní rychlostí. Na křivkách závislosti délkového protažení, popř. objemové změny na teplotě se projevují fázové přeměny prvního druhu skokem a druhého druhu zlomem. Směrnice dilatometrické křivky při dané teplotě vyjadřuje koeficient teplotní roztažnosti.

Pro vlastní experimentální měření se používá nejčastěji zařízení, které umožňuje sledovat délkové změny vzorků ve tvaru tyče, a to buď v uspořádání vertikálním, nebo horizontálním.

Termodilatometrické metody jsou využívány především ke stanovení koeficientu teplotní roztažnosti kovových i nekovových materiálů, dále ke studiu fázových přeměn typu solid-solid, ke stanovení transformační teploty anorganických i organických skel, ke sledování procesu slinování a průběhu chemických reakcí v pevných látkách. [59]

Termomechanická měření představují skupinu metod spojených s měřením mechanických vlastností vzorku při jeho ohřevu nebo chlazení konstantní rychlostí. Měřenou veličinou je deformace vzorku zatíženého konstantním mechanickým napětím. Podle způsobu namáhání vzorku mechanickým napětím je možno rozlišit několik metod termomechanického měření.

Nejčastěji jsou vyráběny komerční přístroje pro termomechanická měření, které variantou změny zařízení v přístroji umožňují sledovat tyto vlastnosti namáhání vzorku na tlak, na průnik, na tah a na ohyb.

Přímou měřenou veličinou je posun dilatační tyče sledující změnu vzorku, přičemž se používají běžné snímače jako ty u termodilatometrie. Indukční snímače používané v komerčních

aparaturách pro termomechanická měření umožňují registrovat změny délky s rozlišením řádově v nm.

Metoda tlakového namáhání je využívána zejména pro určení teplotní roztažnosti pevných látek. Ze závislosti délkové změny na teplotě je možné určit další důležité oblasti a teploty fázových přeměn jako je např. transformační rozsah, teplota měknutí, apod. Zatížení je možné volit obvykle od minimální hodnoty 100 mg až do několika stovek gramů.

Metoda penetrační je založena na měření hloubky průniku pevného hrotu v závislosti na čase do zahřívaného vzorku při konstantním zatížení. Podle změny rychlosti penetrace lze určit teploty fázových přeměn jako teplotu měknutí nebo tání, při nichž dochází ke změnám viskozity nebo objemu.

Metoda tahového namáhání je používána pro určení koeficientu teplotní roztažnosti materiálů, jsou-li ve formě vláken nebo fólií a pro studium relaxačních jevů. Metoda je vhodná pro sledování viskozity v rozsahu $10^8 - 10^{15}$ P·s.

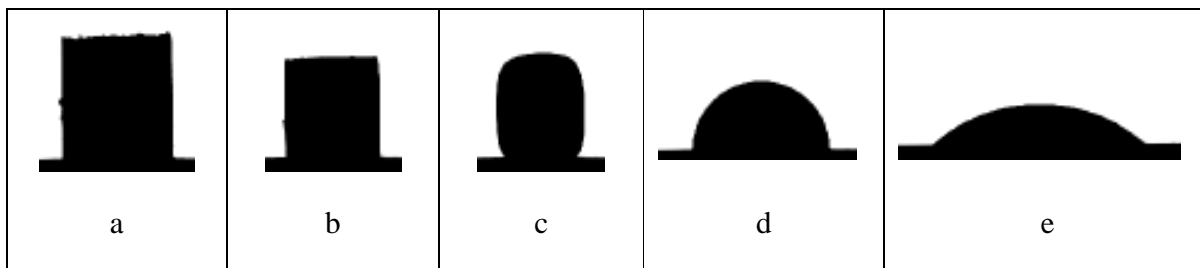
Metoda namáhání v ohybu poskytuje informaci o průběhu změny viskozity látek v rozsahu $10^8 - 10^{15}$ P jako funkce teploty. Vzorek bývá obvykle ve tvaru tyčinky nebo trámečku [59].

2.8.3 Vysokoteplotní mikroskopie

K dosud méně rozšířeným metodám studia termického chování skel patří vysokoteplotní mikroskopická termická analýza (HSM). Tato metoda, alternativně nazývaná také jako tzv. žárová mikroskopie nebo také optická dilatometrie, je nejvíce využívána v oblasti studia průběhu smršťování a objemových změn při výpalu keramických materiálů [60] a v poslední době také v oblasti studia obdobných změn při řízené krystalizaci skel [61], vedoucí ke vzniku v současné době stále více populárnějších sklokeramických materiálů. Vhodně řízenou krystalizací skel lze totiž zvýšit jejich pevnost, aniž by došlo k výrazným změnám některých optických vlastností. Nespornou výhodou metody HSM oproti konvenčním dilatometrickým metodám (TD, TMA, DMA) je možnost studia materiálu tzv. „in situ“, tj. bez působení externích sil. Další velkou výhodou je analýza změn několika geometrických faktorů současně, čímž se minimalizuje vliv případné anizotropie vzorku. Výhoda této „bezkontaktní“ metody spočívá také v tom, že na rozdíl od konvenčních dilatometrických technik může být vzorek sledován i při teplotách vyšších než je teplota jeho měknutí.

Princip HSM spočívá ve sledování rozměrových a tvarových změn vzorku při jeho zahřívání na základě analýzy jeho obrazu. K analýze se zpravidla používají práškové vzorky, vylisované definovaným tlakem zpravidla do formy válců a krychlí o velikosti 3-4 mm. Analyzovat lze samozřejmě i objemové vzorky. Kromě zvoleného teplotního režimu (teplotní interval, rychlost ohřevu) je velice důležitá také volba nosiče vzorku. Nejčastěji se používají destičky definované tloušťky a čistoty z platiny, korundu a grafitu. Geometrické změny se vyhodnocují pomocí obrazové analýzy ze změn průmětu vzorku, který je u nejmodernějších typů žárových mikroskopů nepřetržitě monitorován pomocí CCD kamery (z jedné strany je vzorek osvětlován výkonnou halogenovou lampou a z druhé strany je snímán kamerou). Primárním výstupem analýzy je tzv. žárově mikroskopická křivka (ŽM křivka), představující závislost relativních změn délky, šířky a plochy vzorku na teplotě. Dále se sleduje změna úhlu otavení hran a změna kontaktního úhlu vůči podložce. Výsledkem analýzy je charakterizace studovaného materiálu pomocí teplotních bodů a teplotních oblastí, jejichž znalost je důležitá pro optimalizaci technologického procesu při termickém zpracování materiálů.

K nejdůležitějším teplotním bodům vyhodnocovaným na ŽM křivce patří první deformační teplota, kdy se výška a plocha vzorku začnou zmenšovat a která je cca o 10-60°C vyšší, než teplota skelného přechodu vzorku, druhá deformační teplota (teplota, při které se tzv. tvarový faktor změní o 1,5% s ohledem na první obraz analyzovaného vzorku a úhel sledovaného rohu vzorku se změní o 10%), sférická teplota (teplota, při které se poměr výšky k šířce analyzovaného vzorku musí nacházet nejméně jednou mezi hodnotami 0,9-1, ale nesmí být menší než 0,85, zároveň musí být jeden z úhlů v rohu vzorku $\geq 150^\circ$ a tvarový faktor nejméně 0,8; tzv. teplota nesmáčení), hemisférická teplota (teplota, při které je hodnota tvarového faktoru nejméně 0,98 a výška analyzovaného vzorku dosáhne poloviny výchozí šířky; tzv. teplota smáčení), teplota tečení (teplota, při které analyzovaný vzorek taje buď na třetinu původní výšky nebo na třetinu výšky při hemisférické teplotě). Změna tvaru vzorku v rámci uvedených charakteristických teplot je patrná z obrázku 18.



Obr. 18: Tvar vzorku v nejvýznamnějších teplotních bodech na ŽM křivce (*a* - výchozí tvar, *b* - deformační teplota, *c* - sférická teplota, *d* - hemisférická teplota, *e* - teplota tečení).

Kromě uvedených údajů se ze ŽM křivky zpravidla dále vyhodnocuje deformační pásmo (teplotní rozmezí mezi deformační a hemisférickou teplotou) a oblast tečení (teplotní rozmezí mezi hemisférickou teplotou a teplotou tečení). Několikrát zmiňovaný tvarový faktor pak vyjadřuje poměr mezi hodnotami aktuálního a výchozího obvodu analyzovaného vzorku počítaného jako obvod kruhu stejné plochy jako má počáteční průmět vzorku.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

MgO	- p.a.; Penta
PbO	- 99,9 %; Sigma-Aldrich
ZnO	- p.a.; Penta
Fe ₂ O ₃	- ≥99 %; Sigma-Aldrich
Ga ₂ O ₃	- 99,99+ %; Sigma-Aldrich
In ₂ O ₃	- 99,99 %; Sigma-Aldrich
H ₃ BO ₃	- 99,5 %; Sigma-Aldrich
H ₃ PO ₄	- p.a., 85 %; Lachema Brno
(NH ₄)H ₂ PO ₄	- 99,5 %; Penta

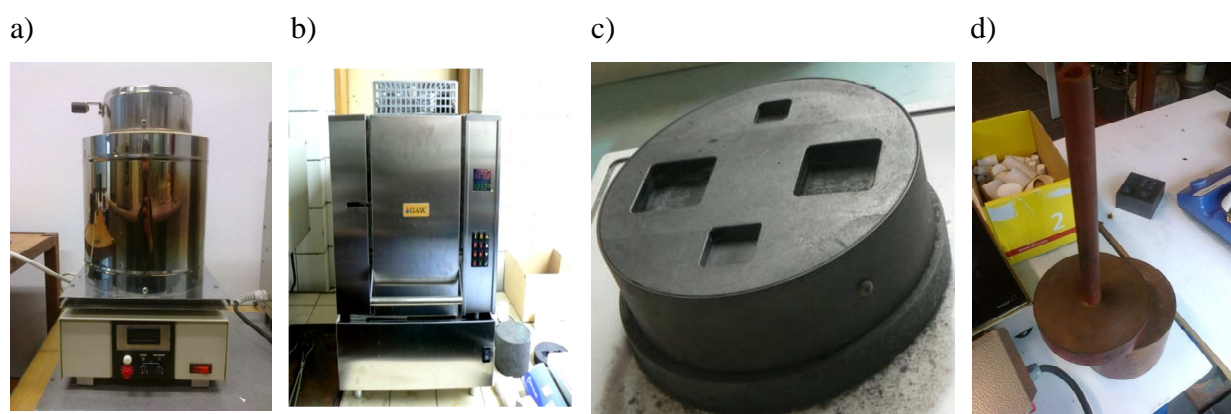
3.2 Příprava vzorků skel

Skla byla připravena a studována v devíti kompozičních řadách:

- řada A: aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅, a = 25-50 mol%;
- řada B: (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (v korundovém kelímku), b = 0-40 mol%;
- řada C: (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (v platinovém kelímku), c = 0-40 mol%;
- řada D: (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅, d = 0-20 mol%;
- řada E: 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅, e = 0-20 mol%;
- řada F: (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂, f = 0-12 mol%;
- řada G: (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, g = 0-35 mol%;
- řada H: (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅, h = 0-15 mol%;
- řada I: (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅, i = 0-30 mol%.

Syntéza byla prováděna v platinovém kelímku z H₃PO₄ (řady A, C, F-I), (NH₄)H₂PO₄ (řady B, D, E), In₂O₃, Ga₂O₃, Fe₂O₃, H₃BO₃, PbO, ZnO, MgO a TiO₂ s cílovou hmotností 10 g příslušného skla. U řad B, D a E byl použit korundový kelímek z důvodu vysoké chemické odolnosti skel a tudíž obtížnému čištění platinových kelímků. Řady B a C o stejném složení byly připraveny v různých kelímcích pro vzájemné porovnání. Směs výchozích látek byla nejprve s přídavkem vody homogenizována a následně kalcinována v kelímkové peci. Proces kalcinace probíhal v několika krocích v teplotním intervalu 25-600 °C. Při maximální teplotě byl kalcinát

temperován dvě hodiny. Poté byl kelímek vložen do muflové pece a v závislosti na složení pozvolna zahříván na teploty 700-1450 °C. Při maximální teplotě byla tavenina ponechána ≈ 10 minut, promícháním zhomogenizována a následně byla vylita do předeřtávané grafitové formy. Pro odstranění vnitřního pnutí byly vzorky 30 minut relaxovány při teplotě ≈ 5 °C pod teplotou skelné transformace zjištěnou z DSC křivek („midpoint“). Uvedeným postupem byly získány objemové vzorky o rozměrech ≈ 15x15x5,5 mm. V případě nízké sklotvornosti byla tavenina chlazená rychle mezi dvěma měděnými bloky (viz obr. 19). Tímto způsobem byly získány vzorky nepravidelného tvaru. Připravené vzorky skel byly přechovávány v LDPE sáčcích v exsikátorech se silikagelem, aby nedošlo k jejich kontaktu se vzdušnou vlhkostí.



Obr. 19: a) Kalcinační pec, b) tavicí pec, c) grafitová forma, d) měděné bloky pro rychlé chlazení taveniny.

Složení skel bylo kontrolováno na základě zjišťování hmotnostních úbytků a u vybraných vzorků také pomocí energiově-disperzní rentgenové fluorescenční analýzy (EDX). EDX analýza na elektronovém mikroskopu byla prováděna na objemových vzorcích na přístroji Lyra3 od firmy TESCAN při urychlovacím napětí 20 kV a v zorném poli 500x500 μm, Fotografie na elektronovém mikroskopu (SEM) byly pořízeny při urychlovacím napětí 5 kV, v rozměrech 50x50 μm.

3.3 Příprava vzorků pro analýzy

Pro analýzy byly použity jak objemové tak práškové vzorky skel. Objemové vzorky byly analyzovány buď v původní velikosti (Ramanova spektroskopie, měrná hmotnost, index lomu),

nebo byly nařezány do potřebného tvaru pomocí diamantové pily: Termodilatometrie (hranoly $\approx 5 \times 5 \times 12$ mm), chemická odolnost skel (krychle $\approx 5 \times 5 \times 5$ mm).

Práškové vzorky pro analýzy byly získány mletím objemových vzorků ve vibračním mlýně s korundovou vložkou, pro skla s obsahem Fe_2O_3 byla použita vložka nerezová. K mletí bylo použito ≈ 100 - 400 mg a po 30 s byl získán prášek o střední velikosti částic ≈ 10 μm . Práškové vzorky se využívaly v diferenční termické analýze, pro měření na vysokoteplotním mikroskopu a pro Mössbauerovu spektroskopii.

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na práškových vzorcích, které byly připraveny izotermní krystalizací skel (přechlazených tavenin) při teplotách $600 - 1000$ $^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin v korundovém kelímku. Teplota byla volena na základě průběhu DSC křivky (teplota doběhu posledního krystalizačního píku). Krystalované vzorky byly následně rozemlety ve vibračním mlýně.

Pro studium mechanismu krystalizace a rychlosti nukleace byly použity vzorky skel o střední velikosti částic $\approx 120, 300, 600$ a 900 μm připravené drcením skel v třecí misce a sítováním.

NMR analýzy byly prováděny na Univerzitě Lille ve Francii. Pro analýzy byly vzorky zaslány v objemové formě a na práškovou formu potřebnou pro měření NMR byly rozemlety na místě.

3.4 Stanovení měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_M skel

Měrná hmotnost objemových vzorků skel byla stanovena Archimedovou hydrostatickou metodou s použitím toluenu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). U skel byla porovnána jejich hmotnost na vzduchu (m_1) s hmotností vzorků ponořených do organického rozpouštědla (m_2). Hmotnost (m_2) je tedy rovna hmotnosti skla na vzduchu (m_1) snížené o hmotnost použité kapaliny (toluen) vytlačené vzorkem skla, přičemž hmotnost vytlačené kapaliny je pak Archimédovým zákonem definována jako součin objemu vytlačené kapaliny a její hustoty (ρ_k). Protože objem vytlačené kapaliny je roven objemu měřeného vzorku, lze za tento objem dosadit podíl hmotnosti skla na vzduchu (m_1) a měrné hmotnosti vzorku skla (ρ). To znamená, že:

$$m_2 = m_1 - \frac{\rho_k \cdot m_1}{\rho}, \quad (14)$$

kde ρ_k je měrná hmotnost toluenu ($0,8669 \text{ g.cm}^{-3}$). Z této rovnice (14) lze pak jednoduchou úpravou získat vztah (15) pro výpočet měrné hmotnosti vzorku skla ρ :

$$\rho = \frac{\rho_k \cdot m_1}{m_1 - m_2}. \quad (15)$$

Na základě takto stanovené měrné hmotnosti, ρ , byl následně vypočten molární objem skla V_M s použitím vztahu:

$$V_M = \frac{M_S}{\rho}, \quad (16)$$

kde M_S je střední molární hmotnost vzorku skla, která byla pro řadu A vypočtena pomocí vztahu:

$$M_S = xM(\text{ZnO}) + yM(\text{P}_2\text{O}_5) + zM(\text{In}_2\text{O}_3), \quad (17)$$

kde x , y , z jsou molární zlomky, pro které platí $x + y + z = 1$. Výpočty M_S pro skla dalších řad byly provedeny obdobným způsobem.

3.5 Stanovení chemické odolnosti skel

Chemická odolnost skel byla posuzována na základě rychlosti rozpouštění, DR, objemových vzorků (krychle o velikosti $\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$) v destilované vodě ($\text{pH} \approx 6$) při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (pro řady A, G, I) a při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (pro řady B-F s vysokou chemickou odolností). Před analýzou byly nejprve mikrometrickým šroubem nebo pomocí úchylkoměru zjištěny rozměry vzorků a na analytických vahách jejich hmotnost (m_v).

Do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml byla umístěna vždy jedna krychle skla na sklolaminátovou síťku, aby byl umožněn přístup vody i ke spodní straně krychle, a poté bylo přilito 100 ml destilované vody. Následovalo dvouhodinové třepání na třepáče Kavalier, typ LT 2 při laboratorní teplotě ($25 \text{ }^\circ\text{C}$; řady A, G, I). Po jednom nebo více dnech loužení v zavitosti na jejich odolnosti vůči působení vody byly krychle z baňky vyjmuty, umyty v ethanolu a sušeny po dobu $\approx 30 \text{ minut}$ v sušárně při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vychladnutí byla na analytických vahách

zjištěna jejich hmotnost (m_{rv}). Skla s obsahem Fe_2O_3 (řady B-F), která vůči působení vody při 25 °C vykazovala vysokou odolnost, byla analyzována při vyšší teplotě. Erlenmayerovy baňky se vzorky byly umístěny do vodní lázně Memmert, která byla temperována na 80 °C a 2 hodiny protřepávány. Chemická odolnost vzorků se zjišťovala po 3 nebo více dnech loužení.

Rychlost rozpouštění skel v destilované vodě při dané teplotě byla vypočtena pomocí vztahu:

$$DR = \frac{m_v - m_{rv}}{A \cdot t}, \quad (18)$$

kde m_v je původní hmotnost vzorku (g), m_{rv} je hmotnost vzorku po rozpouštění (g), A je výchozí povrch vzorku (cm^2), t je doba rozpouštění (min) a DR je rychlost rozpouštění ($g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$).

3.6 Stanovení indexu lomu a disperze viditelného záření skel

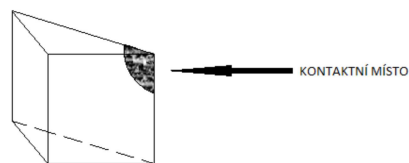
Index lomu skel byl zjišťován na objemových vzorcích metodou mezního úhlu na přístroji Metricon model 210/M (obr. 20) při třech vlnových délkách: 452,9; 532 a 637,3 nm. Při měření musel být vzorek v přímém kontaktu s hranolem tak, aby vzniklo kontaktní místo (obr. 21). Ze získaných disperzních křivek byly následně vypočteny hodnoty Abbeova čísla v_d :

$$v_d = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}, \quad (19)$$

kde n_D je index lomu pro vlnovou délku 589,9 nm, n_F pro 486,1 nm a n_C pro 656,3 nm (Fraunhoferovy spektrální linie D, F a C).



Obr. 20: Metricon model 210/M.



Obr. 21: Způsob nalezení kontaktního místa pro měření indexu lomu objemových vzorků skel.

3.7 Studium termického chování skel

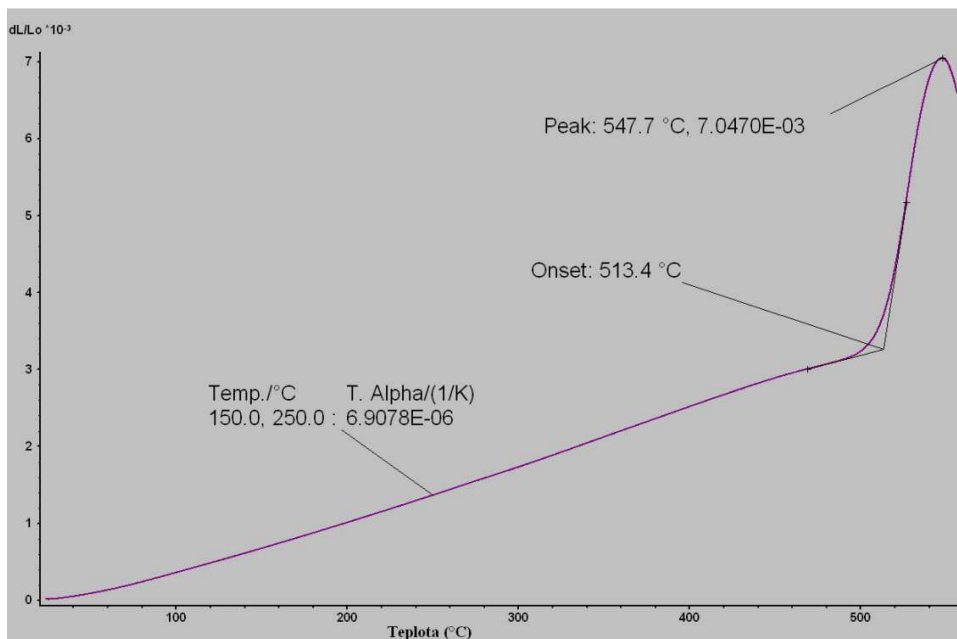
3.7.1 Termodilatometrie

Dilatační měření byla prováděna na přístroji DIL 402 PC firmy Netzsch (obr. 22). Vzorky skel byly vloženy mezi opěrnou korundovou destičku a tlačnou korundovou tyč. Síla vložená na vzorek byla 30 cN a vzorek byl ohříván rychlostí $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ od laboratorní teploty až na teplotu vyšší ($\approx 5\text{ °C}$) než dilatometrická teplota měknutí skla.

Ze získaných termodilatometrických křivek byl odečten lineární koeficient teplotní roztažnosti α v rozmezí 150-250 °C, teplota skelné transformace T_g (onset) a dilatometrická teplota měknutí T_d . K vyhodnocení byl použit program Proteus Analysis. Typický průběh termodilatometrické křivky pro analyzovaná skla je uveden na obrázku 23.



Obr. 22: Dilatometr DIL 402PC NETZSCH.



Obr. 23: Průběh a vyhodnocení termodilatometrické křivky vzorku o složení $20\text{MgO} - 20\text{Fe}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 40\text{P}_2\text{O}_5$ získané na přístroji DIL 402 PC.

3.7.2 Diferenční termická analýza

Termické chování skel bylo studováno také pomocí tepelně-vodivostní DSC na přístroji firmy Netzsch, model DTA 404PC (obr. 24). Analýza byla prováděna na práškových vzorcích o střední velikosti částic $\approx 10 \mu\text{m}$ v platinových kelímcích (řady A-C) nebo kelímcích z křemenného skla (řady D-I) v teplotním intervalu 30-1000 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Navážka vzorků byla $\approx 100 \text{ mg}$ a jako standard byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ze získaných křivek DSC byly odečteny teploty skelné transformace T_g (midpoint), teploty krystalizace T_c jako extrapolované body náběhu krystalizačních píků (onset), teploty T_p odpovídající maximum krystalizačních píků a teploty tání T_m (onset). Typický průběh DSC křivky a způsob vyhodnocení charakteristických termoanalytických parametrů je uveden na obrázku 25.

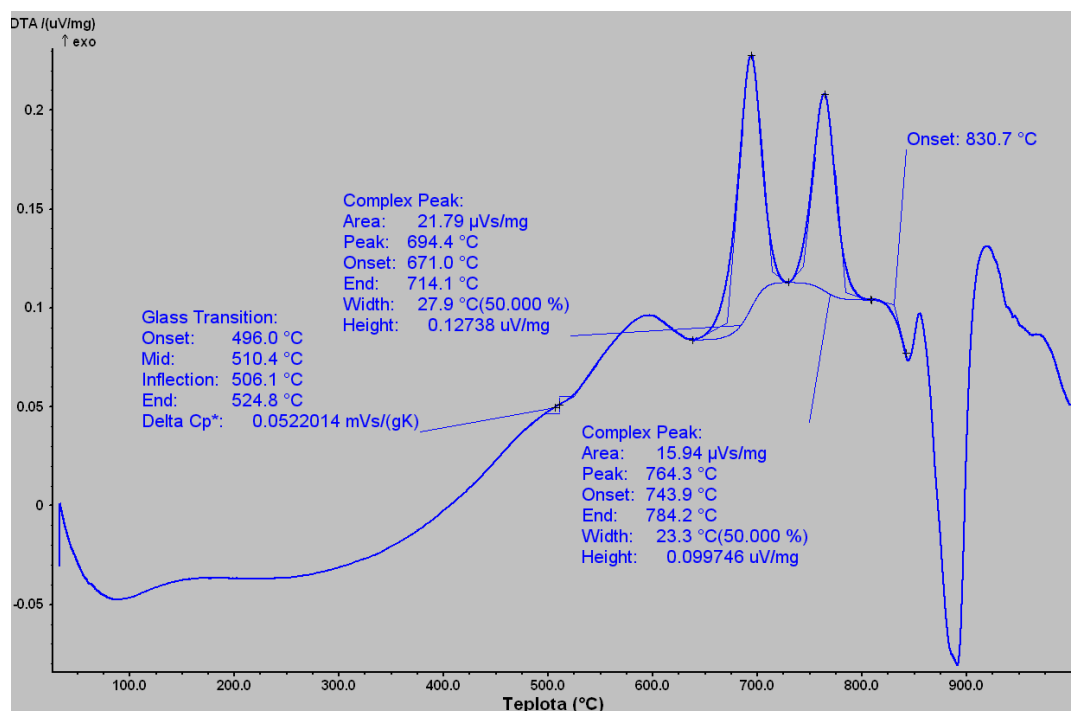
Studium mechanismu krystalizace bylo prováděno na vzorcích skel o zrnitosti 120, 300, 600 a 900 μm (viz kap. 3.3) v teplotním intervalu 30-1000 °C při rychlosti ohřevu 10 °C \cdot min $^{-1}$. Navážka vzorků byla 100 mg a jako standard byl použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ze získaných křivek DSC byly odečteny teploty maxima krystalizačního píku T_p , výšky píků $(\delta T)_p$ a pološířky píků $(\Delta T)_p$.

Studium kritické rychlosti chlazení bylo prováděno na práškových vzorcích o střední velikosti částic $\approx 10 \mu\text{m}$ v platinových kelímcích. Navážka vzorků byla 100 mg a jako standard byl opět použit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Práškový vzorek byl ohříván rychlostí 10 °C \cdot min $^{-1}$ na teplotu o $\approx 50 \text{ °C}$

vyšší, než je teplota odpovídající extrapolované teplotě doběhu posledního píku tání. Zde se tavenina udržovala při konstantní teplotě po dobu 3 minut a poté byla danou rychlostí ($3\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ochlazována až na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$. Po chlazení byl vzorek opět ohříván rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ve výše uvedeném teplotním intervalu.



Obr. 24: Přístroj DTA 404PC NETZSCH.



Obr. 25: Průběh a vyhodnocení DSC křivky vzorku o složení $45\text{ZnO} - 10\text{In}_2\text{O}_3 - 45\text{P}_2\text{O}_5$ získané na přístroji DTA 404PC.

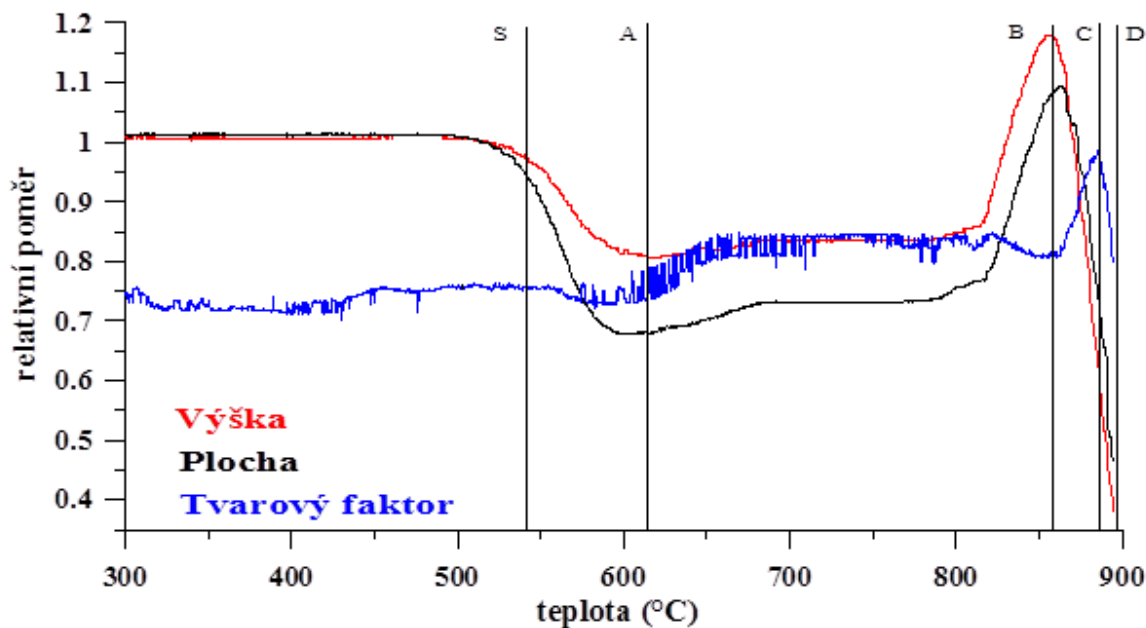
3.7.3 Vysokoteplotní mikroskopie

Vysokoteplotní mikroskopie (HSM) byla prováděna na přístroji EM 201, Hesse Instruments (obr. 26). HSM křivky byly získány analýzou zkušebního tělíska vylišaného z práškového vzorku pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce 3 mm. Vzorky byly měřeny na destičce z korundu při rychlosti ohřevu $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v dynamické vzduchové atmosféře.

Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HSM v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty sintrační teploty, T_{def} , deformační teploty, $T_{\text{def}2}$, teploty tečení, T_f . Z některých křivek byla zjištěna rovněž sférická teplota (teplota nesmáčení), T_s a teplota hemisférická (teplota smáčení), T_h . Průběh vybraných typů křivek získaných z vysokoteplotního mikroskopu je ukázán na obrázku 27.



Obr. 26: Žárový mikroskop EM 201 HESSE INSTRUMENTS.



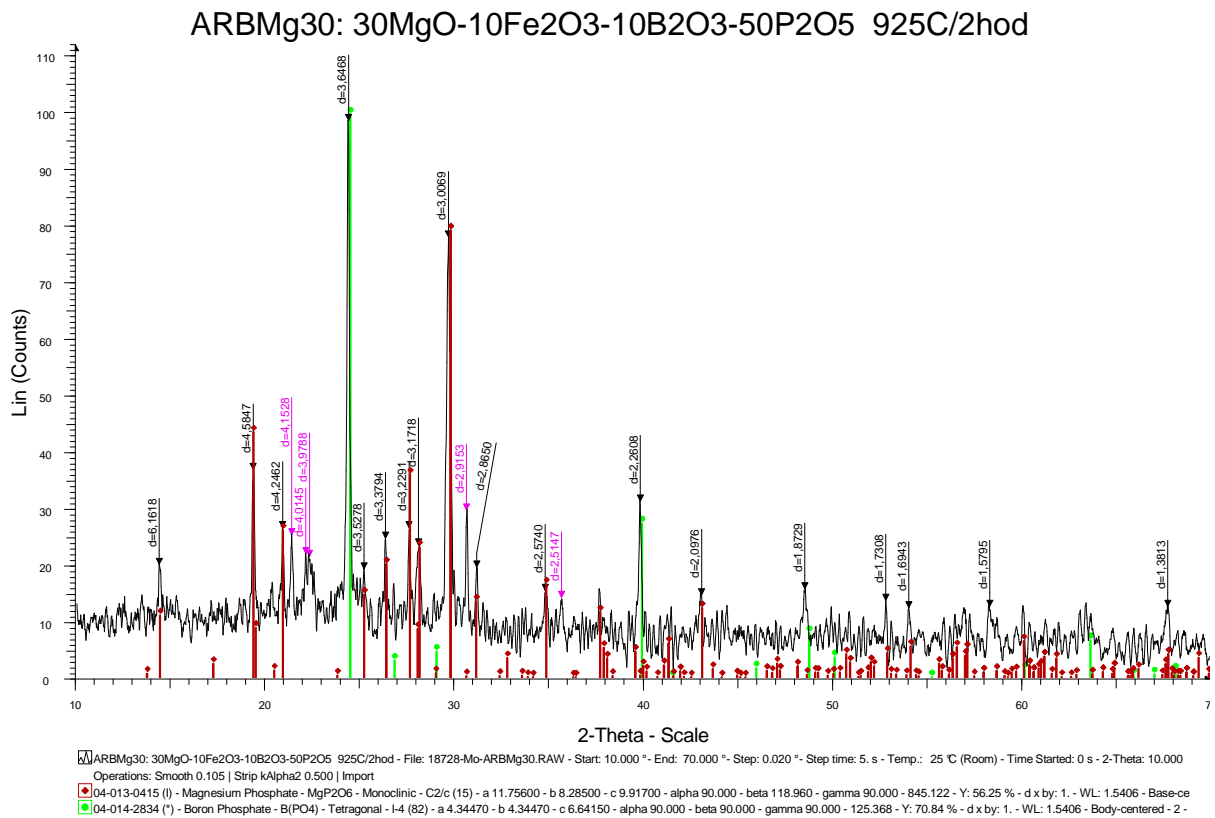
Obr. 27: HSM křivky získané analýzou práškového vzorku skla $40\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (AR 140) a způsob vyhodnocení teploty sintrování (T_{def} ; S), deformační teploty ($T_{def(2)}$; A), sférické teploty (T_s ; B), hemisférické teploty (T_h ; C) a teploty tečení (T_f ; D).

3.8 Rentgenová difrakční analýza krystalických fází

Rentgenová difrakční analýza (XRD) produktů krystalizace skel byla prováděna na práškových vzorcích (kap. 3.3) pomocí rentgenového difraktometru D8 Advance firmy BRUKER (obr. 28) vybaveném θ, θ vertikálním goniometrem. Jako zdroj rentgenového záření byla použita rentgenová lampa s měděnou antikatodou ($U=40$ kV, $I=30$ mA). Záření K_β bylo odstraněno zařazením sekundárního monochromátoru a difraktované záření K_α bylo analyzováno scintilačním detektorem. Měření bylo prováděno v rozsahu $10-70^\circ$ (2θ) s krokem $0,02^\circ/2s$. Výsledkem analýzy byla zjištěná závislost intenzity difraktovaného paprsku na dvojnásobku úhlu dopadu 2θ . Identifikace vzniklých krystalických fází byla provedena srovnáním naměřených difrakčních linií s tabelovanými daty (databáze PDF 4). Způsob vyhodnocení je patrný z obrázku 29, na kterém je uveden difraktogram vzorku o složení $30\text{MgO}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 28: Rtg difraktometr BRUKER D8 Advance.

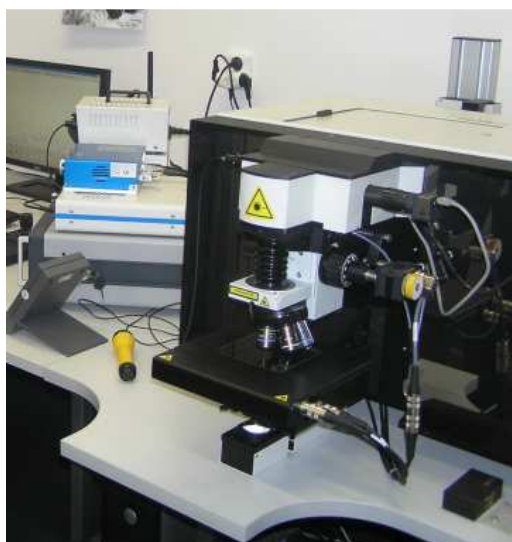


Obr. 29: Rtg difraktogram vzorku o složení 30MgO-10Fe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ získaný na přístroji BRUKER D8 Advance.

3.9 Studium struktury skel

3.9.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla získána při pokojové teplotě na objemových vzorcích skel Ramanovým spektrometrem Jobin Yvon LaBRam HR (obr. 30) v rozsahu 60–1760 cm^{-1} . Vyhodnocena byla Stokesova část spektra. K excitaci Ramanova záření byl použit diodový laser Nd:YAG s vlnovou délkou záření 532 nm. Při analýze studovaných vzorků fosforečnanových a borofosforečnanových skel byla použita expozice 3 s, akumulace 10x, mřížka s 600 vrypů/mm a objektiv 10.



Obr. 30: Ramanův spektrometr Jobin Yvon LaBRam HR.

3.9.2 Nukleární magnetická rezonance

Měření nukleární magnetické rezonance (MAS NMR) byla prováděna ve Francii (Univerzita Lille) na práškových vzorcích. Počty akumulovaných skenů byly voleny podle koncentrace zkoumaného jádra ve vzorku. Získaná spektra nebyla nijak upravována.

Spektra jader ^{31}P ($S = 1/2$) byla měřena na spektrometru BRUKER Advance 400 MHz s magnetem 9,4 T a s použitím 4 mm sondy. Rychlost rotace vzorku byla 14 kHz s Larmorovou frekvencí 162,3 MHz, délkou pulzu 2,5 μs ($\pi/4$), relaxačním časem 300 s, který byl dostatečný pro relaxaci při zvolené síle magnetického pole. Chemický posun ve spektrech byl vztažen ke standardu H_3PO_4 (85%).

3.9.3 Mössbauerova spektroskopie

Měření Mössbauerových spekter probíhala na práškových vzorcích na Univerzitě Palackého v Olomouci.

Spektra byla měřena při pokojové teplotě za použití Mössbauerova spektrometru operujícího s konstantním zrychlením a vybaveného zdrojem ^{57}Co (Rh). Získaná Mössbauerova spektra byla zpracována (odstranění šumu a fitování) pomocí programu MossWinn. Hodnoty izomerního posunu byly vztaženy k folii $\alpha\text{-Fe}$ při pokojové teplotě. Chyba určení jednotlivé plochy subspektra byla $\pm 2\%$. Ionty se nacházely ve vysokospinovém stavu 2 (Fe^{2+}), respektive 5/2 (Fe^{3+}).

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Skla systému ZnO-In₂O₃-P₂O₅

4.1.1 Charakteristika skel

Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) bylo připraveno 6 vzorků homogenních skel v kompoziční řadě A: aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅ (a = 25; 30; 35; 40; 45; 50 mol% ZnO). Vzorky jsou označeny AR I25 – AR I50. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny v tabulce I. Teplota tavení byla v rozmezí 1200 – 1400 °C, s růstem obsahu ZnO klesala na teplotu 1200 °C u skel s obsahem 40 a 45 mol% ZnO, u skla s 50 mol% ZnO pak stoupla na 1300 °C. Ze zjištěných hmotnostních úbytků během přípravy (většinou do 2 hm%) lze předpokládat, že se teoretické a výsledné složení skel příliš neliší.

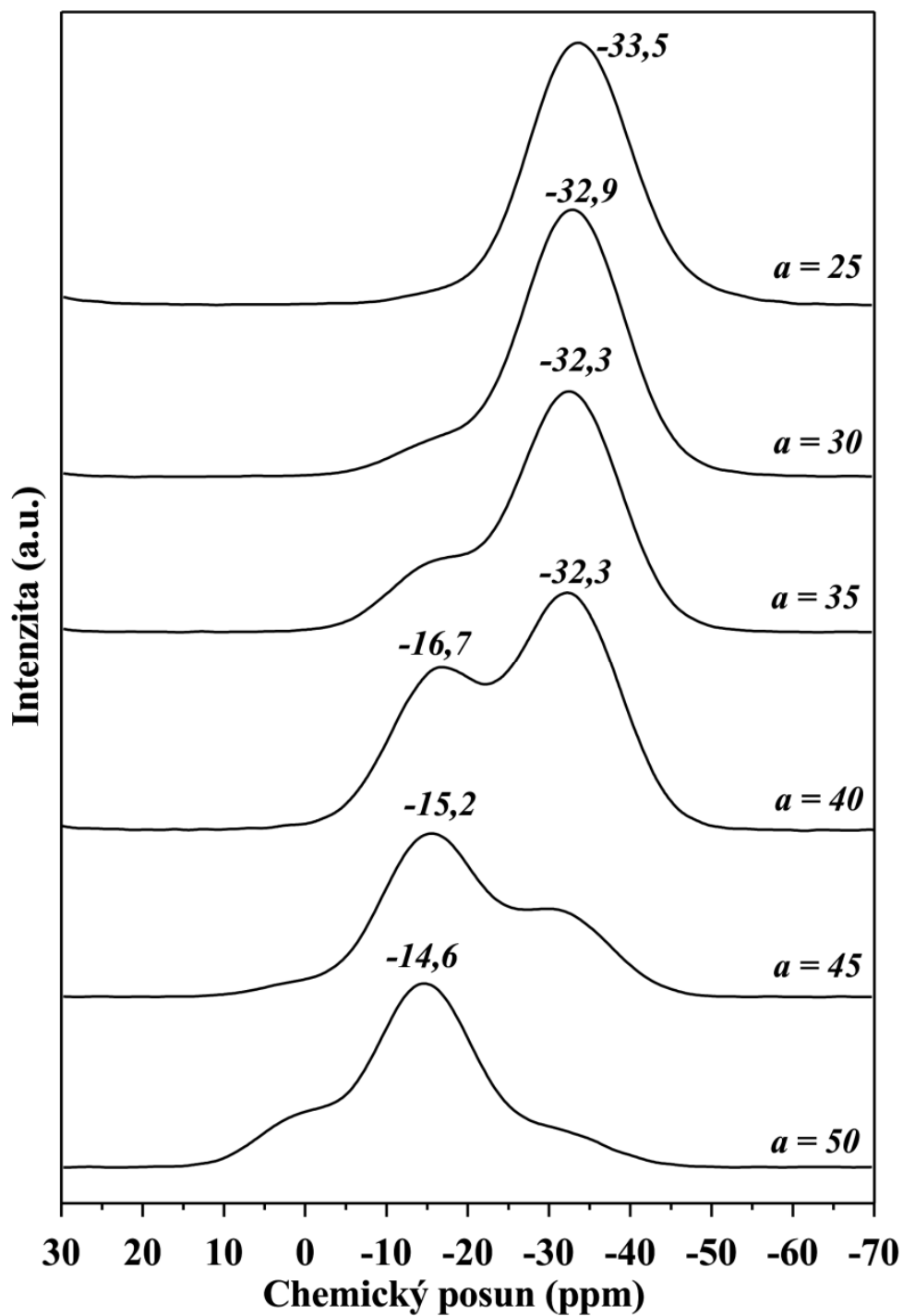
Tab. I: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅ (řada A).

Vzorek	ZnO	In ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%			
AR I25	25	10	65	bezbarvé sklo
AR I30	30	10	60	bezbarvé sklo
AR I35	35	10	55	bezbarvé sklo
AR I40	40	10	50	bezbarvé sklo
AR I45	45	10	45	bezbarvé sklo
AR I50	50	10	40	bezbarvé sklo

Oblast sklotvornosti systému ZnO-In₂O₃-P₂O₅ byla zkoumána v práci [62], která se věnovala termickým vlastnostem tohoto systému.

4.1.2 Studium struktury skel

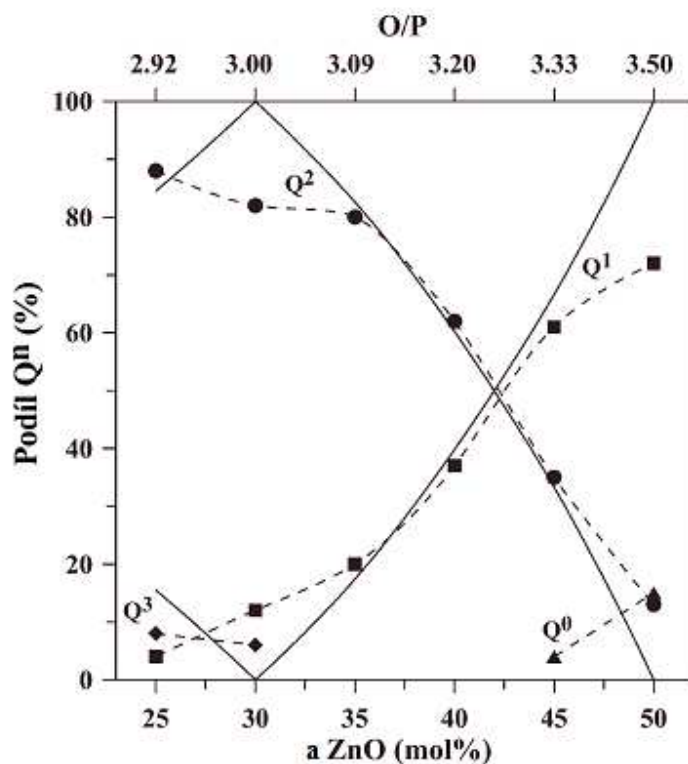
MAS NMR spektra jader ³¹P ve sklech kompoziční řady aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅ jsou uvedena na obrázku 31. Spektra byla analyzována a rozložena pomocí programu DMFIT, posun pro jednotlivé Qⁿ celky a jejich obsah ve skle je v tabulce II. Graf zastoupení jednotlivých fosforečnanových strukturních celků Qⁿ v závislosti na obsahu ZnO je uveden na obrázku 32.



Obr. 31: MAS NMR spektra jader fosforu ^{31}P pro skla řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Tab. II: Obsah a chemický posun Q^n jednotek ve sklech řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Vzorek	ZnO	In ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Q ³		Q ²		Q ¹		Q ⁰	
	mol%			ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
AR I25	25	10	65	-43,65	8,18	-33,42	87,73	-18,37	4,09	-	-
AR I30	30	10	60	-40,85	6,47	-32,65	82,00	-17,20	11,53	-	-
AR I35	35	10	55	-	-	-32,56	80,39	-15,85	19,61	-	-
AR I40	40	10	50	-	-	-32,41	62,07	-16,11	36,90	-3,78	1,03
AR I45	45	10	45	-	-	-31,15	34,87	-15,17	61,07	0,72	4,06
AR I50	50	10	40	-	-	-31,05	13,14	-14,65	71,82	0,93	15,04

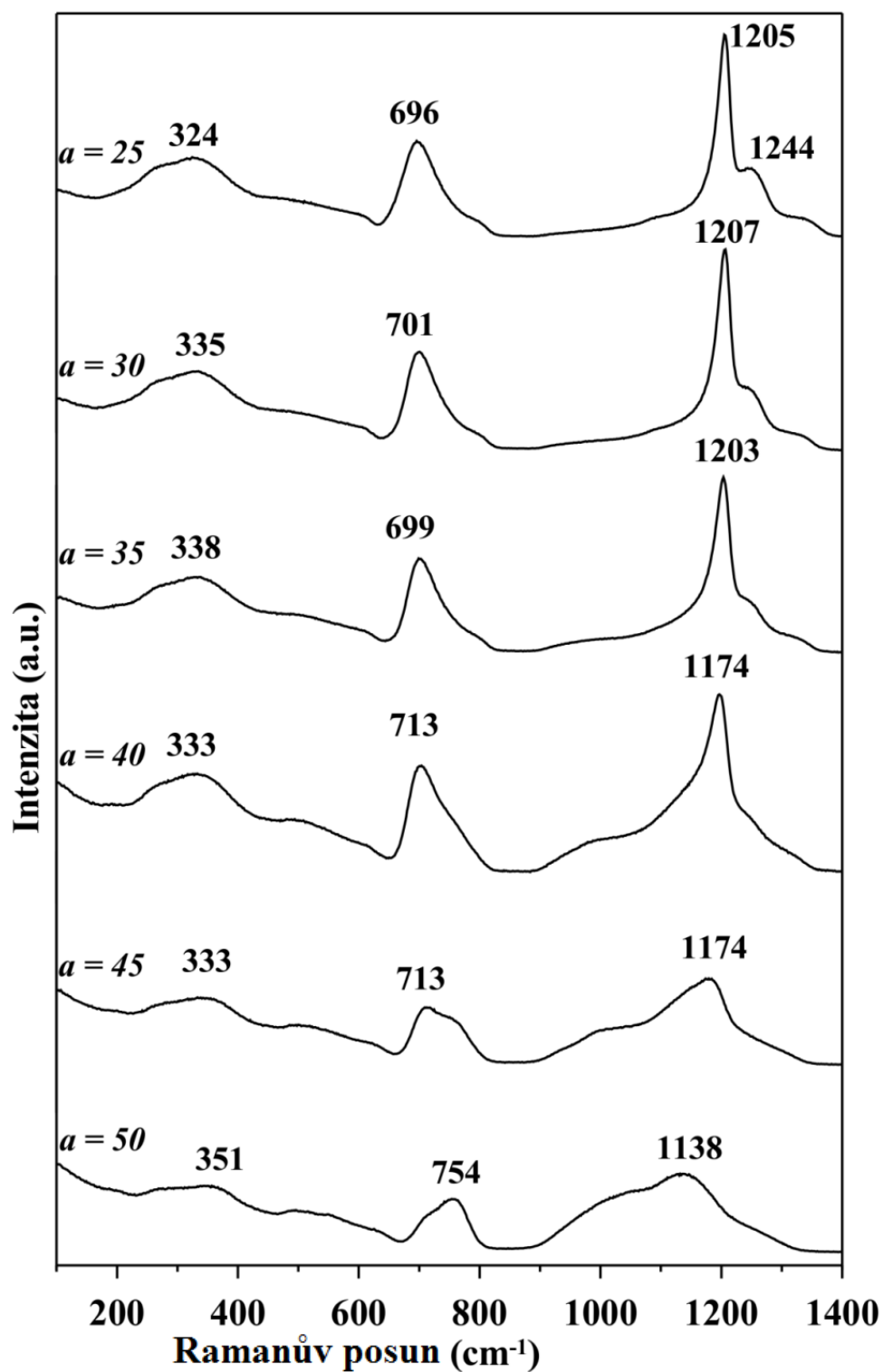


Obr. 32: Kompoziční závislost relativního zastoupení fosforečnanových strukturních celků Q^n celků ve struktuře skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A). Plné čáry reprezentují teoretické množství Q^n celků spočítaných podle Browa [63]. Přerušované čáry (pouze pro vedení oka) reprezentují reálné hodnoty zjištěné z NMR spekter.

Z obrázku 32 je patrné, že teoretické a naměřené hodnoty relativních podílů Q^n celků v oblasti 35-45 mol% ZnO se téměř neliší. Rozdíly mezi hodnotami v oblasti 25-30 mol% ZnO (60-65 mol% P₂O₅, v ultrafosforečnanové oblasti), jsou dány tím, že fosforečnanová skla

připravená v otevřených kelímcích obsahují vždy malé množství vody, která depolymerizuje fosforečnanovou strukturní síť tvorbou vazeb P-OH a snižuje obsah Q^3 jednotek [64]. Další odklon od teoretické hodnoty je u skla obsahujícího 50 mol% ZnO, kde by měly být přítomny pouze jednotky Q^1 . Zdá se, že v tomto vzorku dochází k disproportionaci jednotek Q^1 podle rovnice $Q^1 \rightarrow Q^2 + Q^0$ stejně jako v zinečnatých polyfosforečnanových sklech [65].

Ramanova spektra skelných vzorků byla proměřena způsobem uvedeným v kapitole 3.9.1. Získaná Ramanova spektra jsou ukázána na obrázku 33. Ramanovo spektrum skla s obsahem 25 mol% ZnO se příliš neliší od Ramanova spektra skla metafosforečnanu zinečnatého [65,66]. Dominantní pás při 1205 cm^{-1} odpovídá symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku v metafosforečnanových strukturních celcích typu Q^2 , zatímco pás při 696 cm^{-1} může být přiřazen symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi strukturními jednotkami Q^2 [67]. Ramanovo spektrum skla s obsahem 25 mol% ZnO dobře koreluje s ^{31}P MAS NMR spektrem a ukazuje na dominantní roli fosforečnanových strukturních jednotek Q^2 v tomto skle. Tvar těchto dvou dominantních Ramanových pásů se výrazně mění s růstem obsahu ZnO ve sklech. Hlavní vibrační pás odpovídající vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ se posunuje k nižším vlnovým číslům a nové pásy se objevují v oblasti $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Tyto pásy mohou být přiřazeny symetrickým valenčním vibracím $\nu_s(\text{PO}_3)$ nemůstkových atomů kyslíku ve fosforečnanových strukturních celcích Q^1 (1048 cm^{-1}) [65] a symetrickým valenčním vibracím $\nu_s(\text{PO}_4)$ nemůstkových atomů kyslíku ve fosforečnanových strukturních celcích Q^0 (970 cm^{-1}) [65]. Druhý dominantní pás (symetrická valenční vibrace $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi Q^2 celky) také mění tvar kvůli výskytu pásu při 754 cm^{-1} , který patří symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ mezi fosforečnanovými strukturními jednotkami Q^1 [65]. Tyto změny také odpovídají datům získaným z ^{31}P MAS NMR spektroskopie (obr. 31 a 32), které ukazují, že dominantní strukturní roli s růstem obsahu ZnO přebírají fosforečnanové strukturní celky Q^1 . Všechny pozorované změny v Ramanových spektrech odpovídají změnám v zinečnatých polyfosforečnanových sklech studovaných Browem [65], jelikož oxid inditý přispívá ke změnám poměru O/P a vazby In-O mají iontový charakter, jak bylo ukázáno už dříve [62].



Obr. 33: Ramanova spektra skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

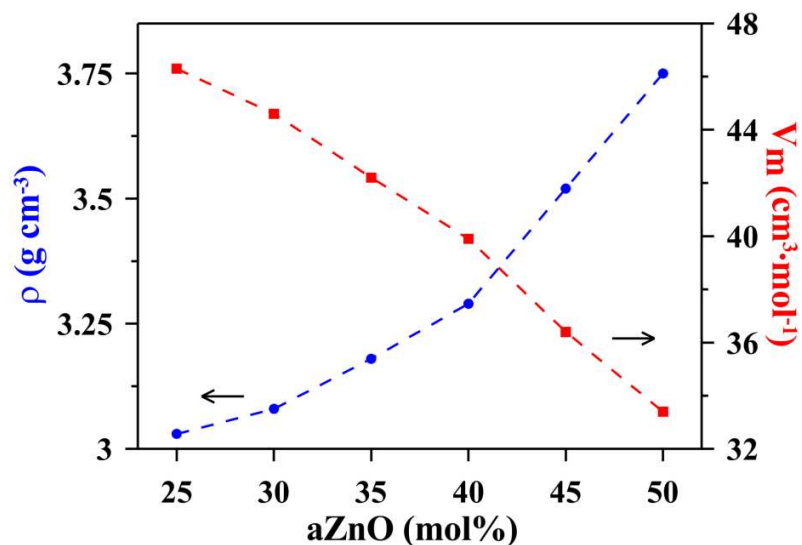
4.1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

Měrná hmotnost skel, ρ , byla zjišťována Archimédovou hydrostatickou metodou, postupem uvedeným v kap. 3.4. Molární objem, V_M , byl vypočten jako podíl středních molárních hmotností skel, M_S , a zjištěných hodnot měrných hmotností ($V_M = M_S/\rho$; viz kap. 3.4.). Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro skla jsou uvedeny v tabulce III, kompoziční závislosti hodnot ρ a V_M na pak na obrázcích 34.

Tab. III: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

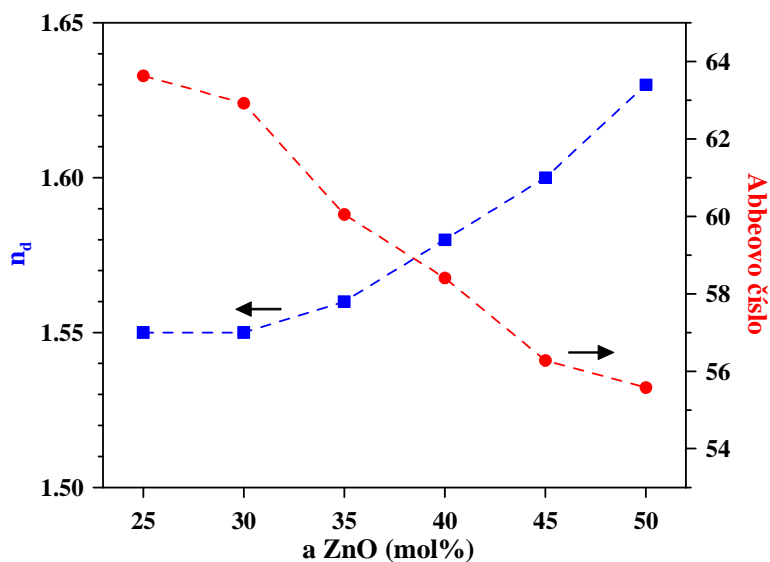
Vzorek	ZnO	P ₂ O ₅	In ₂ O ₃	ρ	V_M
	mol %			g·cm ⁻¹	cm ³ ·mol ⁻¹
ARI25	25	65	10	3,03	46,3
ARI30	30	60	10	3,08	44,6
ARI35	35	55	10	3,18	42,2
ARI40	40	50	10	3,29	39,9
ARI45	45	45	10	3,52	36,4
ARI50	50	40	10	3,75	33,4

Z hodnot ukázaných v tabulce III vyplývá, že měrná hmotnost v kompoziční řadě A roste s růstem obsahu oxidu zinečnatého, zatímco molární objem s růstem jeho obsahu klesá. Sklo se stává kompaktnějším, což je dáno tím, že zaměňujeme oxid se sedmi atomy za oxid se dvěma atomy.



Obr. 34: Závislost měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_m , na obsahu ZnO skel kompoziční řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Index lomu n_d (587,6 nm) byl proměřen způsobem uvedeným v kapitole 3.6. Ze získané disperzní křivky byly odvozeny hodnoty Abbeova čísla. Kompoziční závislost indexu lomu a Abbeova čísla je uvedena na obrázku 35.



Obr. 35: Závislost indexu lomu, n_d a Abbeova čísla na obsahu ZnO skel kompoziční řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

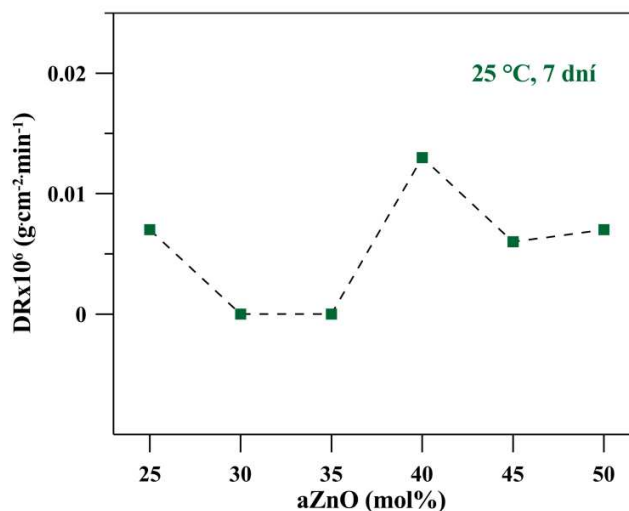
S růstem obsahu oxidu zinečnatého ve skle roste index lomu a tudíž i polarizovatelnost atomů, ze kterých se sklo skládá. S vyšším obsahem ZnO klesá hodnota Abbeova čísla, všechna skla ale mají Abbeovo číslo vyšší než 55, patří tedy mezi skla korunová s nízkou disperzí viditelného záření.

Fosforečná skla s obsahem oxidu inditého mají obecně vysokou odolnost proti rozpouštění ve vodě [62]. Chemická odolnost skel řady A byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě při teplotě 25 °C způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorky skel byly ve vodě ponechány sedm dní. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku je uvedena v tabulce IV a obrázku 36.

Tab. IV: Rychlost rozpouštění, DR, skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Vzorek	ZnO	In ₂ O ₃	P ₂ O ₅	DR·10 ⁷
	mol%			g·cm ⁻² ·min ⁻¹
AR I25	25	10	65	0,07
AR I30	30	10	60	0,00
AR I35	35	10	55	0,00
AR I40	40	10	50	0,13
AR I45	45	10	45	0,06
AR I50	50	10	40	0,07

Z naměřených hodnot je patrné, že chemická odolnost skel je relativně vysoká. Hodnoty DR·10⁷ se pohybují v rozmezí 0-0,13 g·cm⁻²·min⁻¹. Vzorky s 30 a 35 mol% oxidu zinečnatého se za sedm dní nerozpustily vůbec. Nejnížší odolnost byla naopak zjištěna u skla s obsahem 40 mol% ZnO.



Obr. 36: Rychlost rozpouštění skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ v závislosti na složení skla při teplotě 25 °C a době loužení 7 dní.

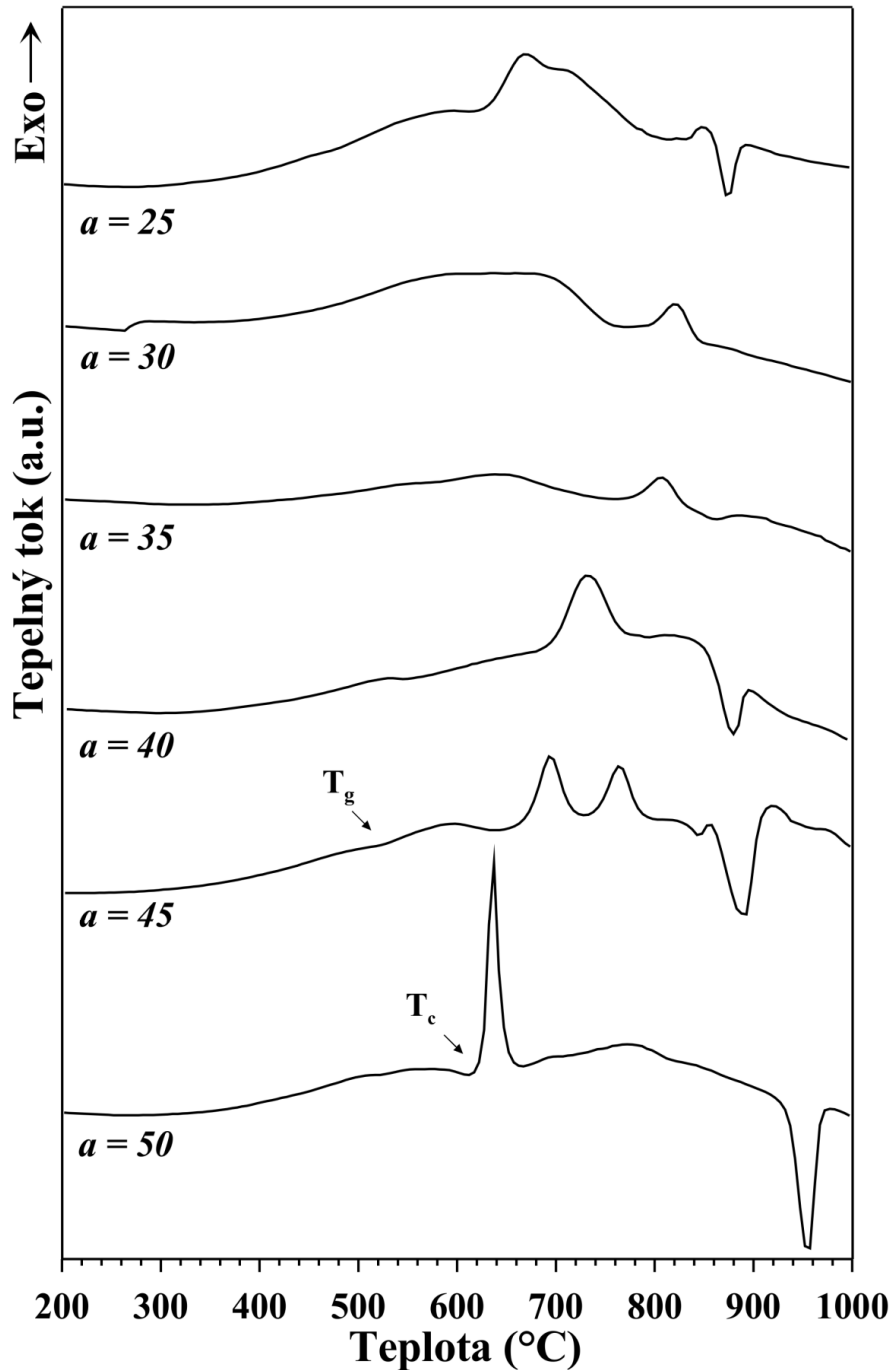
4.1.4 Termické chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

Diferenční termická analýza byla provedena na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel řady A ($a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$) jsou uvedeny na obrázku 37. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace T_g (midpoint), extrapolované náběhy krystalizačního píku T_c (onset), teploty maxim krystalizačních píků T_p a teploty tání T_m vzniklých krystalických fází (onset). Údaje získané při rychlosti ohřevu $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ práškových vzorků skel ($\approx 10\text{ }\mu\text{m}$, kap. 3.3) jsou uvedeny v tabulce V.

Z DSC křivek vyplynulo, že všechna skla řady A ($a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$), resp. jejich podchlazené kapaliny, při zahřívání krystalizují, některé z nich ve více krocích. Teplota skelného přechodu klesá s rostoucím obsahem ZnO, dosahuje minima u skla se 45 mol% ZnO a poté pozvolna stoupá. Krystalizační teplota podobný trend nevykazuje, nejvyšší je u skla s 30 mol% ZnO, nejnižší u skel s 25 a 35 mol% ZnO. Termická stabilita skel byla posuzována na základě rozdílu teplot T_c a T_g (ΔT), přičemž vyšší hodnota parametru ΔT znamená vyšší termickou

stabilitu. Nejvyšší odolnost vůči krystalizaci při ohřevu, tj. nejvyšší termická stabilita byla zjištěna u vzorku o složení $40\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, nejméně termicky stabilní vzorek měl složení $25\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-65\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 37: DSC křivky práškových vzorků skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

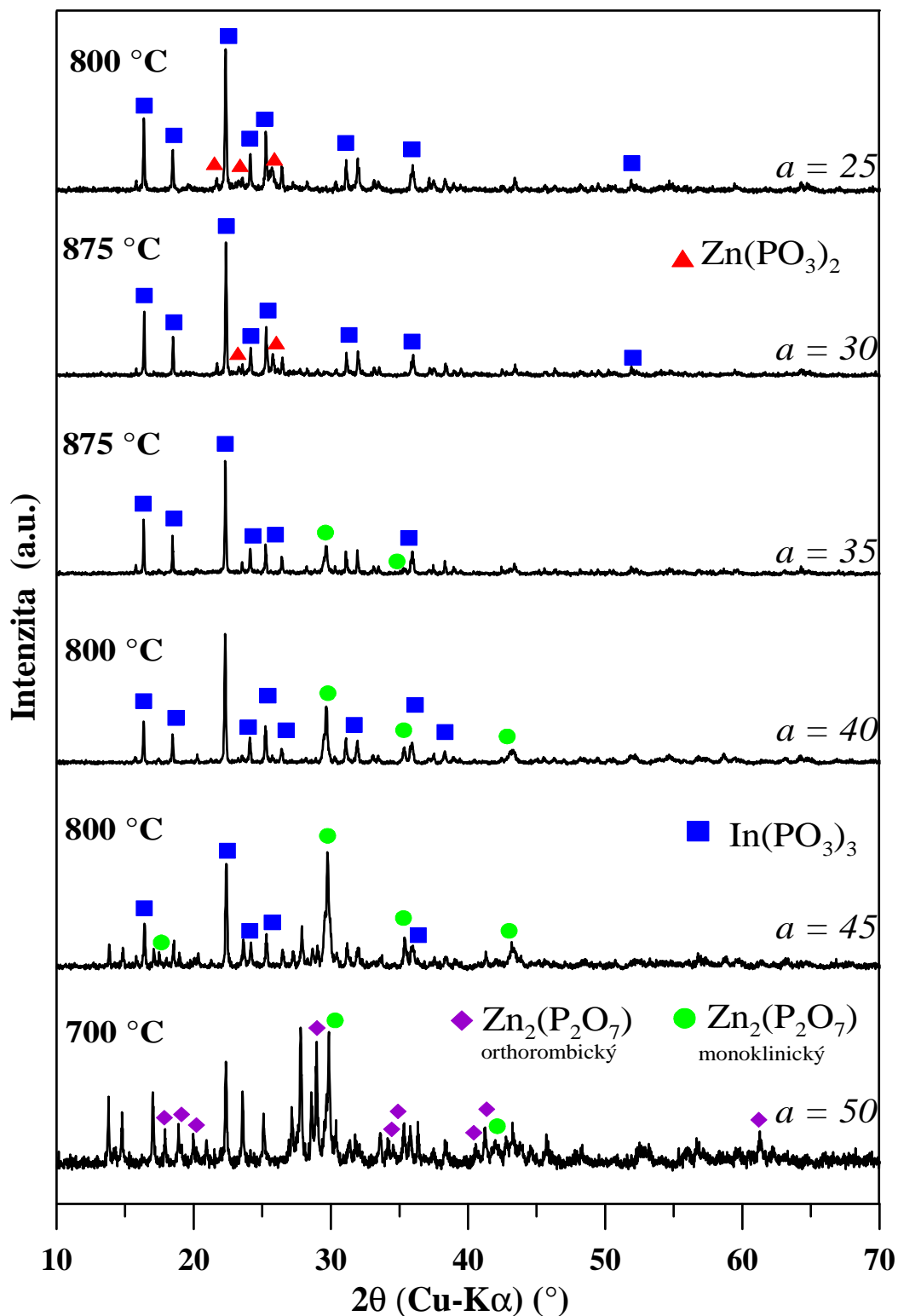
Tab. V: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A) při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Vzorek	ZnO	P ₂ O ₅	In ₂ O ₃	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol %			°C				
AR I25	25	65	10	606	632	669	861	26
AR I30	30	60	10	611	796	821	-	185
AR I35	35	55	10	563	628	640	-	65
AR I40	40	50	10	527	735	770	904	208
AR I45	45	45	10	509	672	694	830	163
AR I50	50	40	10	514	628	635	937	114

* $\Delta T = T_c - T_g$

Analýza krystalických fází vzniklých izotermní teplotou skel (kap. 3.3) byla provedena práškovou rentgenovou difrakční metodou (kap. 3.8). Skla byla krystalizovaná při teplotě, která odpovídala extrapolované teplotě doběhu posledního krystalizačního píku na DTA křivkách (700 – 875 °C). Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompoziční řadě A jsou uvedeny na obrázku 38.

Z rtg difraktogramů vyplývá, že zakrystalizované vzorky skel s 25 a 30 mol% ZnO obsahují hexagonální Zn(PO₃)₂ a In(PO₃)₃ metafosforečnanové fáze. U vzorků s 35-45 mol% ZnO mizí fáze Zn(PO₃)₂ a místo ní se objevuje monoklinický Zn₂(P₂O₇), což souvisí se změnou metafosforečnanových celků ve sklech na celky difosfosforečnanové. V difraktogramu vzorku o složení 45ZnO-10In₂O₃-45P₂O₅ jsou píky příslušející neznámé sloučenině, které se nepodařilo za pomoci databáze PDF4 přiřadit. U skla s 50 mol% ZnO pak mizí i In(PO₃)₃ a objevuje se orthorombická fáze Zn₂(P₂O₇). Píky příslušející neznámé fázi pak mají vyšší intenzitu, než u vzorku se 45 mol% ZnO, což však ale nutně neznamená její vyšší obsah.



Obr. 38: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A) temperovaných při teplotách 700-875 $^\circ\text{C}$ (2 hod.).

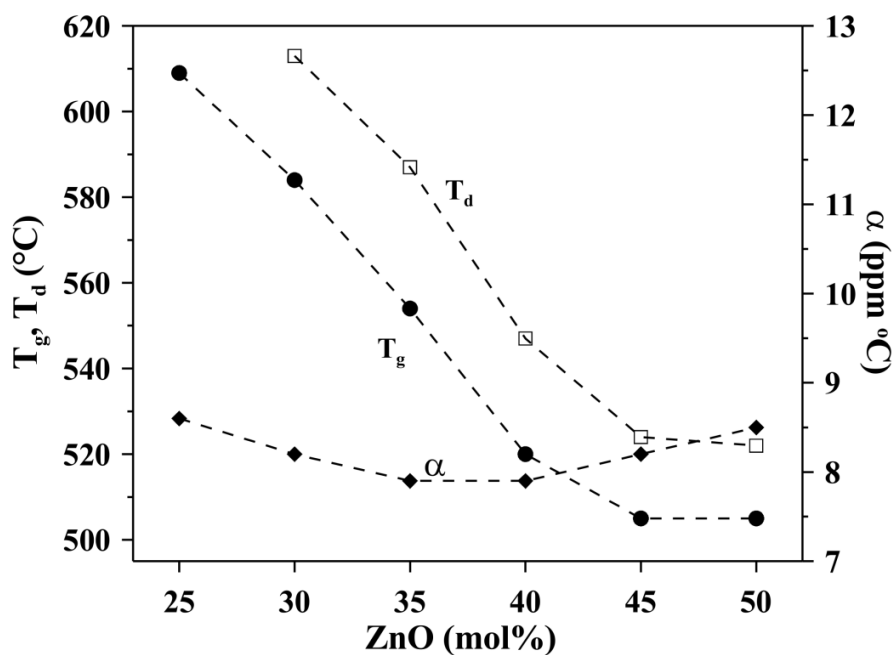
Postupem uvedeným v kapitole 3.7.1 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel (hranoly $\approx 5 \times 5 \times 12$ mm) na teplotě při konstantním zatížení 30 cN. Ze získaných dilatometrických křivek byly způsobem uvedeným na obrázku 24 (kap. 3.7.1) odečteny hodnoty teplot skelné transformace, T_g , dilatometrických teplot měknutí, T_d , a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti, α (150-250°C). Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce VI a jejich závislosti na obsahu ZnO pak na obrázku 39.

Kompoziční závislosti hodnot T_g získaných z TD křivek jsou obdobné jako závislosti získané z DSC křivek. Samotné hodnoty teplot skelné transformace odečtené z dilatometrických křivek byly podobné nebo vyšší než hodnoty zjištěné z křivek DSC, což souvisí jednak s odlišným principem obou metod TA, odlišnými experimentálními podmínkami, ale také s použitým způsobem odečtu hodnot T_g ze získaných termoanalytických křivek.

V kompoziční řadě $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A) je patrný pokles hodnot teploty skelné transformace s růstem obsahu oxidu zinačnatého i z hodnot naměřených pomocí termodilatometrie. Naproti tomu ve sklech s konstantním obsahem P_2O_5 se hodnoty T_g zvyšují s rostoucím obsahem In_2O_3 [66]. Naměřený pokles souvisí s poklesem vazebných sil ve sklech (energie vazeb P-O je $599,1 \pm 12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, vazeb Zn-O pak $159 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [67]). Dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu ZnO také klesá. Koeficient teplotní roztažnosti se s přihlédnutím k chybě měření v celé řadě téměř nemění.

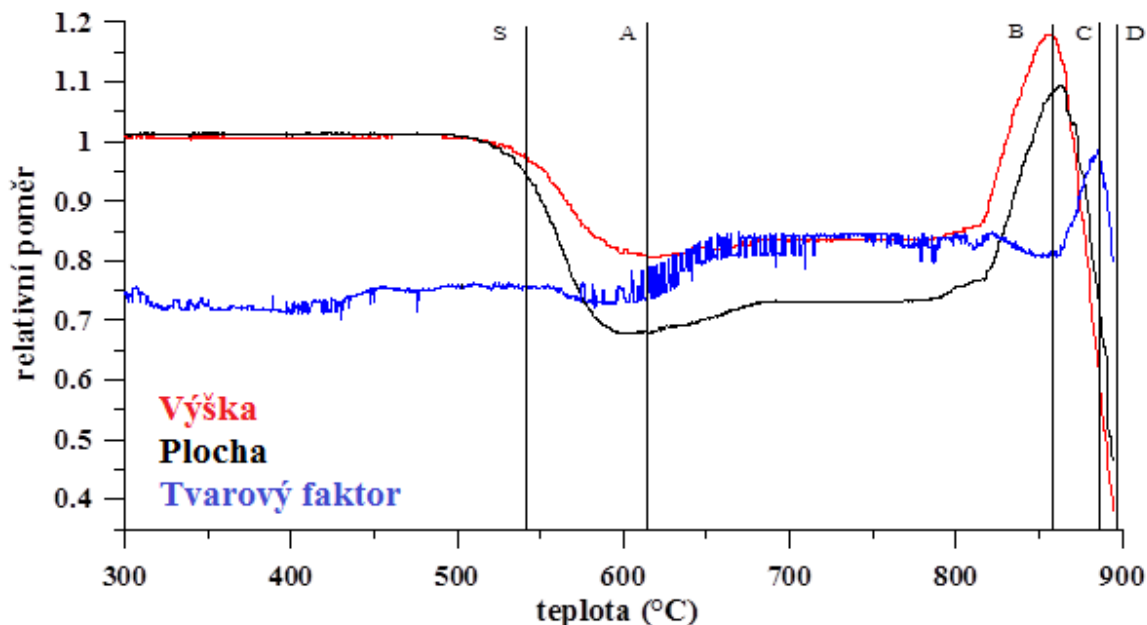
Tab. VI: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Vzorek	ZnO	In_2O_3	P_2O_5	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%			ppm °C ⁻¹	°C	
AR I25	25	10	65	8,6	611	-
AR I30	30	10	60	8,2	576	612
AR I35	35	10	55	7,9	554	587
AR I40	40	10	50	7,9	520	547
AR I45	45	10	45	8,2	505	524
AR I50	50	10	40	8,5	509	522



Obr. 39: Teplota skelné transformace, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d a koeficient teplotní roztažnosti, α , v závislosti na obsahu ZnO vzorků skel řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu (HSM) byla provedena za experimentálních podmínek popsanych v kapitole kap. 3.7.3. Žárově mikroskopické křivky byly získány analýzou zkušebního tělíska vylisovaného z práškového vzorku pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce 3 mm. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HSM v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty druhé deformační teploty, $T_{\text{def}(2)}$, sférické teploty, T_s a teploty tečení, T_f . Způsob odečtu těchto charakteristických teplot z HSM křivek je uveden na obrázku 40, získané hodnoty $T_{\text{def}(2)}$, T_s a T_f pro všechna studovaná skla pak v tabulce VII.



Obr. 40: HSM křivky získané analýzou práškového vzorku skla $40\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (AR I40) a způsob vyhodnocení první deformační teploty (teploty sintrování) (T_{def} ; S), druhé deformační teploty ($T_{\text{def}(2)}$; A), sférické teploty (T_s ; B), hemisférické teploty (T_h ; C) a teploty tečení (T_f ; D).

Z obrázku 41 je patrné, že teplota počátku první deformace T_{def} skla AR I40: $40\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (obr. 42; S) přibližně odpovídá teplotě skelné transformace odečtené z DTA a TD křivky. S dalším zvyšováním teploty došlo u vzorku AR I40 k výraznému poklesu výšky a plochy průmětu vzorku, což souvisí s jeho slinováním. V teplotní oblasti, kde dosáhla výška a plocha průmětu vzorku minima, byla odečtena druhá deformační teplota $T_{\text{def}(2)}$ (obr. 41; A), která souvisí s dilatační teplotou měknutí zjištěnou z dilatometrické křivky. Odchylka pravděpodobně souvisí s charakterem analyzovaného vzorku a použitými experimentálními podmínkami při obou metodách (objemový vzorek vs. lisovaný práškový vzorek, rychlost ohřevu aj.). S dalším zvyšováním teploty došlo při analýze práškového vzorku AR I40 k expanzi vzniklého slínku a nárůstem jeho objemu, s čímž souvisí nárůst plochy a výšky analyzovaného vzorku. Expanze byla „ukončena“ po dosažení teploty cca $690\text{ }^\circ\text{C}$, tj. před nástupem krystalizace (viz obr. 37). Proces krystalizace podchlazené skelné taveniny se na HSM křivkách významně neprojevil. K dalším výrazným změnám tvaru zkušebního tělíška došlo až po dosažení teploty $\approx 810\text{ }^\circ\text{C}$.

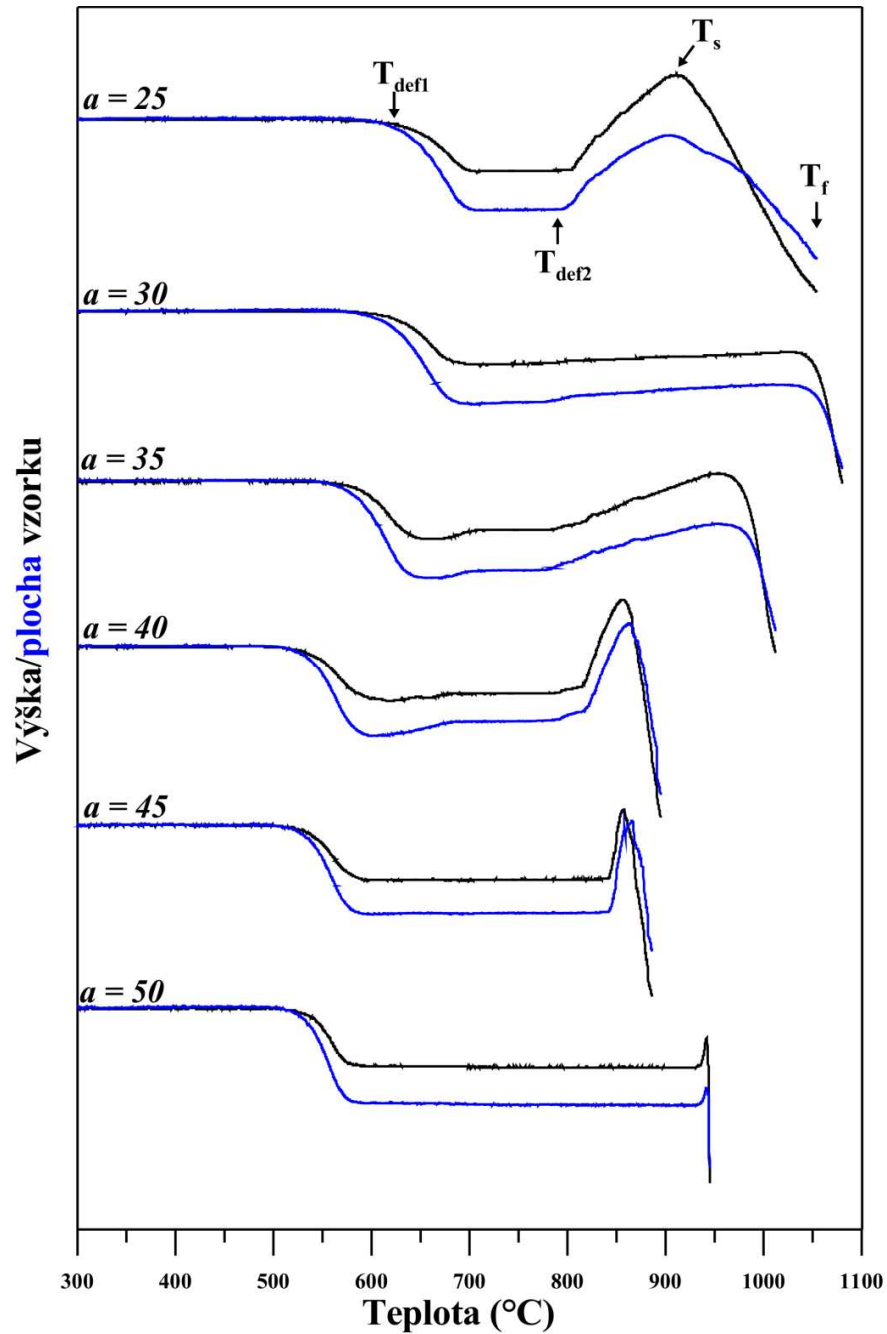
Z délkových a objemových změn, které nastaly nad touto teplotou a proběhly v poměrně úzkém teplotním intervalu ($\approx 870\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) byla postupně vyhodnocena hodnota sférické teploty (teploty nesmáčení), T_s , ($869\text{ }^\circ\text{C}$, obr. 42; B), hemisférické teploty (teploty smáčení), T_h , ($881\text{ }^\circ\text{C}$, obr. 41; C) a teploty tečení, T_f ($895\text{ }^\circ\text{C}$, obr. 41; D). Dosažení hemisférické teploty odpovídá maximální hodnotě tvarového faktoru a teplota tečení se téměř shoduje s teplotou odpovídající extrapolované teplotě doběhu píku tání na DSC křivce (obr. 37).

Tab. VII: Druhé deformační teploty, $T_{def(2)}$, sférické teploty, T_s , a teploty tečení, T_f , získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel kompoziční řady $a\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-(}90\text{-}a\text{)P}_2\text{O}_5$ (řada A).

Vzorek	ZnO	In ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def(2)} ± 8	T _s ± 5	T _f ± 3
	mol%			°C		
AR I25	25	10	65	827	962	1054
AR I30	30	10	60	643	-	1080
AR I35	35	10	55	608	984	1012
AR I40	40	10	50	614	869	895
AR I45	45	10	45	615	861	886
AR I50	50	10	40	936	942	945

HSM křivky všech skel připravených v řadě $a\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-(}90\text{-}a\text{)P}_2\text{O}_5$ jsou uvedeny na obrázku 41. Druhá deformační teplota byla nejvyšší na okrajích řady, nejnižší u vzorku o složení $35\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-}55\text{P}_2\text{O}_5$. Od dilatační teploty měknutí se liší právě díky rozdílnému charakteru vzorku. Nejvyšší teplota tečení byla u vzorku o složení $30\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$. Ostatní teploty tečení také souvisejí s teplotami tání naměřenými pomocí DTA, s výjimkou skla o složení $25\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$, u kterého došlo k tání krystalů výrazně dříve před dosažením teploty tečení. To může souviset s tím, že u vzorku dochází k tání více krystalických fází (v difraktogramu na obrázku 38 vidíme, že se zde nacházejí dvě krystalické fáze – $\text{Zn(PO}_3)_2$ a $\text{In(PO}_3)_3$), z nichž jedna taje při $861\text{ }^\circ\text{C}$ (DTA), druhá až při teplotě odpovídající teplotě tečení $1054\text{ }^\circ\text{C}$ (HSM). Sférické teploty se chovaly podobně jako teploty tečení, největší rozdíl mezi teplotou sférickou a teplotou tečení byl pak u vzorku o složení $25\text{ZnO-}10\text{In}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$, což může

souviset s táním krystalických fází $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ a $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ při různých teplotách, jak už bylo zmíněno výše.



Obr. 41: Výška a plocha vzorku v závislosti na teplotě pro skla řady $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada A).

4.2 Skla systému MgO-Fe₂O₃-P₂O₅

4.2.1 Charakteristika vzorků skel

Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) bylo připraveno 9 vzorků homogenních skel kompoziční řady B: (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (b = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 mol%) v korundovém kelímku. Vzorky byly označeny jako AR Fe0K – AR Fe40K. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny v tabulce VIII. Pro porovnání bylo dále připraveno 5 vzorků homogenních skel kompoziční řady C: (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (c = 0; 10; 20; 30; 40 mol%) v platinovém kelímku. Vzorky byly označeny jako AR Fe0Pt – AR Fe40Pt. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny tabulce IX. Teplota tavení byla 1200 – 1400 °C, v obou řadách byla nejvyšší na okrajích řady, nejnižší ve středu řady u skel s obsahem 20 mol% Fe₂O₃. U vybraných skel řad B a C byla provedena analýza EDX (viz kap. 3.2), ke zjištění jejich reálného složení a vlivu použitého kelímku na výsledné složení skla. Skla připravovaná v korundovém kelímku obsahovala mezi 0,25 – 1 mol% Al₂O₃. Složení skel je uvedeno v tabulce X (u skel připravovaných v korundovém kelímku přepočítáno bez oxidu hlinitého). Na základě zjištěných údajů lze předpokládat, že se teoretické a výsledné složení skel příliš neliší. Výjimkou byl vzorek AR Fe0Pt, který se v požadovaném složení nepodařilo připravit z důvodu přílišného vypařování oxidu fosforečného během tavení. U vzorku obdobného složení připravovaném v korundovém kelímku se tento problém nevyskytl, tudíž malý obsah Al₂O₃ má pravděpodobně vliv na chování taveniny vzorku během tavení skla bez oxidu železitého.

Tab. VIII: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady (40-b)MgO- b Fe₂O₃-60P₂O₅ (řada B), připravených v korundovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%			
AR Fe0K	40	0	60	bezbarvé sklo
AR Fe05K	35	5	60	hnědé sklo
AR Fe10K	30	10	60	hnědé sklo
AR Fe15K	25	15	60	černé sklo
AR Fe20K	20	20	60	černé sklo
AR Fe25K	15	25	60	černé sklo
AR Fe30K	10	30	60	černé sklo
AR Fe35K	5	35	60	černé sklo
AR Fe40K	0	40	60	černé sklo

Tab. IX: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C), připravených v platinovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%			
AR Fe0Pt	40	0	60	bezbarvé sklo
AR Fe10Pt	30	10	60	hnědé sklo
AR Fe20Pt	20	20	60	černé sklo
AR Fe30Pt	10	30	60	černé sklo
AR Fe40Pt	0	40	60	černé sklo

Tab. X: Teoretické a skutečné složení skel řad B a C zjištěné pomocí EDX.

Teoretické složení			Korund (řada B)			Platina (řada C)		
MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
mol%			mol%			mol%		
40	0	60	41,3	0	58,7	44,1	0	55,9
30	10	60	31,2	10,9	57,9	30,3	10,3	59,4
20	20	60	20,1	20,8	59,1	19,7	20,1	60,2
10	30	60	10,4	31,9	57,7	9,9	30,1	60,0
0	40	60	0	40	60	0	40,7	59,3

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byly analyzovány vybrané vzorky z řad B a C, které obsahovaly oxid železitý. Tato metoda byla určena k zjištění poměru iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vzorcích, dále ke zjištění izomerního posunu a kvadrupólového štěpení pro určení koordinace iontů ve skelné struktuře. Mössbauerova spektra skel řady B a C jsou na obrázku 42. Hodnoty izomerního posunu, kvadrupólového štěpení a poměru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jsou pro jednotlivé řady uvedeny v tabulkách XI a XII.

Z výsledků analýzy vyplynulo, že během přípravy skel se podle rovnice $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ část iontů Fe^{3+} přemění na ionty Fe^{2+} .

Pro iont Fe^{2+} je izomerní posun pro oktaedrickou koordinaci v krystalickém $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $\delta = 1,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [68]. Pro iont Fe^{3+} je izomerní posun pro oktaedrickou koordinaci v krystalickém $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ $\delta = 0,45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [69], pro tetraedrickou koordinaci v krystalickém FePO_4 $\delta = 0,31 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [70].

Tab. XI: Izomerní posun, kvadrupólové štěpení a poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ řady (40-b) $\text{MgO-bFe}_2\text{O}_3\text{-60P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravené v korundovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	$\delta \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$		QS (mm·s ⁻¹)		Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
				Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
AR Fe10K	30	10	60	1,24	0,40	2,15	0,81	2,13
AR Fe20K	20	20	60	1,21	0,39	2,20	0,87	1,86
AR Fe30K	10	30	60	1,22	0,38	2,19	0,89	2,13
AR Fe40K	0	40	60	1,21	0,37	2,21	0,91	1,17

Tab. XII: Izomerní posun, kvadrupólové štěpení a poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ řady (40-c) $\text{MgO-cFe}_2\text{O}_3\text{-60P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravené v platinovém kelímku.

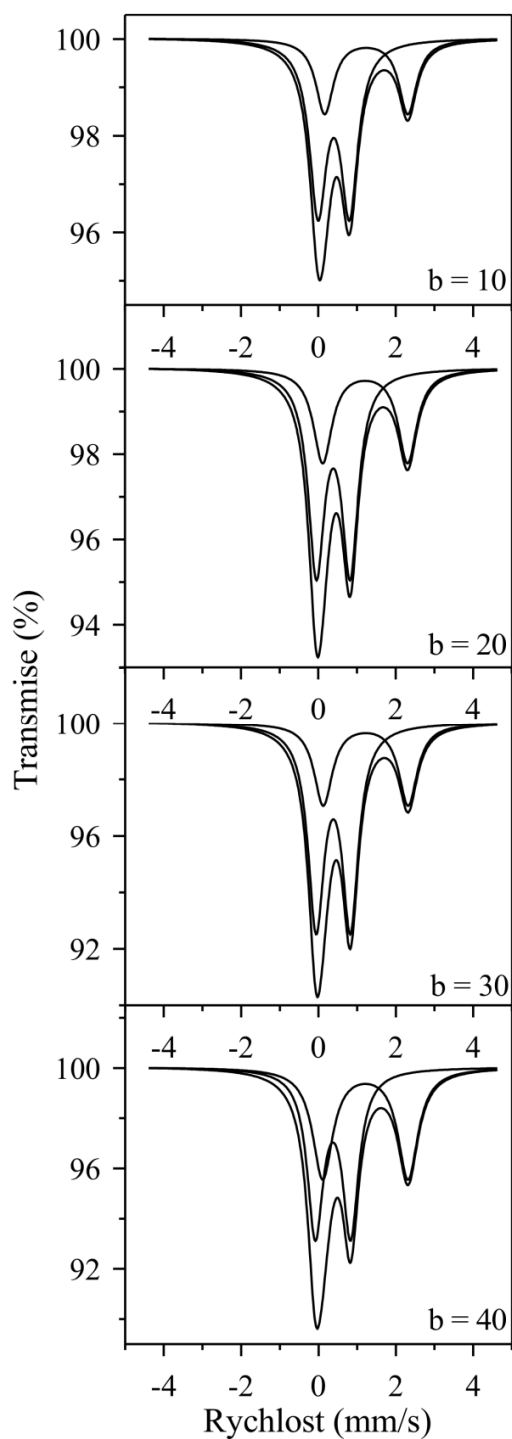
Vzorek	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	$\delta \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$		QS (mm·s ⁻¹)		Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
				Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
AR Fe10Pt	30	10	60	1,25	0,41	2,12	0,73	1,18
AR Fe20Pt	20	20	60	1,24	0,39	2,15	0,84	3,35
AR Fe30Pt	10	30	60	1,22	0,38	2,19	0,89	4,88
AR Fe40Pt	0	40	60	1,21	0,38	2,23	0,89	2,23

Naměřené hodnoty izomerního posunu iontů Fe^{2+} v rozmezí hodnot $1,21 - 1,25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ukazují, že tyto ionty se ve sklech vyskytují v oktaedrické koordinaci. U iontů Fe^{3+} byl naměřen izomerní posun v rozmezí $0,37 - 0,41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, což ukazuje na deformovanou oktaedrickou koordinaci. Tyto výsledky jsou v souladu se strukturou navrhnoutou Yuem [35], která je na obrázku 9 (kap. 2.5).

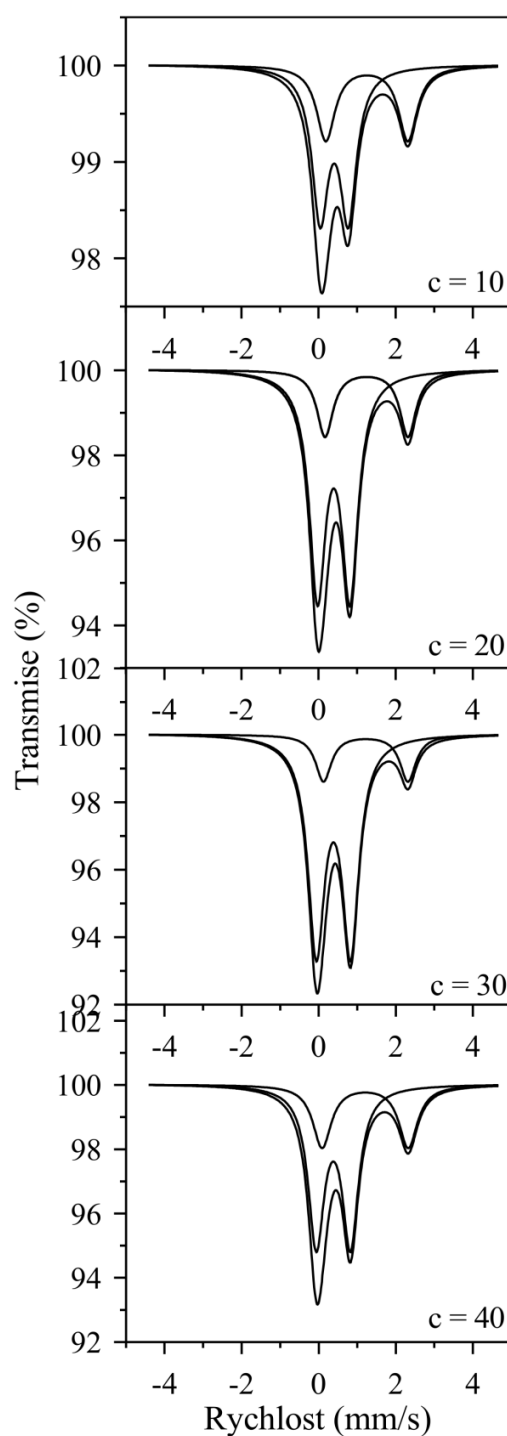
Kvadrupólové štěpení je interakce kvadrupólového momentu jádra s gradientem elektrického pole v jádře Fe. Pro vysokospinové Fe^{3+} ionty jsou elektrony sféricky symetrické. Jedině posuny kubické symetrie přispívají ke kvadrupólovému štěpení, a tudíž je to přímé měřítko místního posunu pro ionty. Hodnoty kvadrupólového štěpení pro Fe^{2+} ionty jsou větší než hodnoty pro Fe^{3+} ionty, protože Fe^{2+} ionty ztrácí symetrii kvůli elektronu navíc [58].

Obsah Fe^{2+} se u skel řady B ((40-b) MgO -b Fe_2O_3 -60 P_2O_5 – korund) nejprve zvyšuje, poté klesá a nakonec roste na maximum s růstem obsahu oxidu železitého, v řadě C ((40-c) MgO -c Fe_2O_3 -60 P_2O_5 – platina) jeho obsah nejprve prudce klesá a ke konci řady opět roste. Pokud porovnáme zjištěné hodnoty podle typu kelímku použitého k syntéze skla, tak kromě skla s obsahem 10 mol% Fe_2O_3 vykazují skla syntetizovaná v korundovém kelímku vyšší obsah iontu Fe^{2+} . Obsah tohoto iontu může záviset teoreticky také na teplotě tavení a době, kterou tavenina stráví při maximální teplotě (ta však byla pro všechny vzorky přibližně stejná).

a)



b)



Obr. 42: a) Mössbauerova spektra řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravené v korundovém kelímku, b) Mössbauerova spektra řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravené v platinovém kelímku.

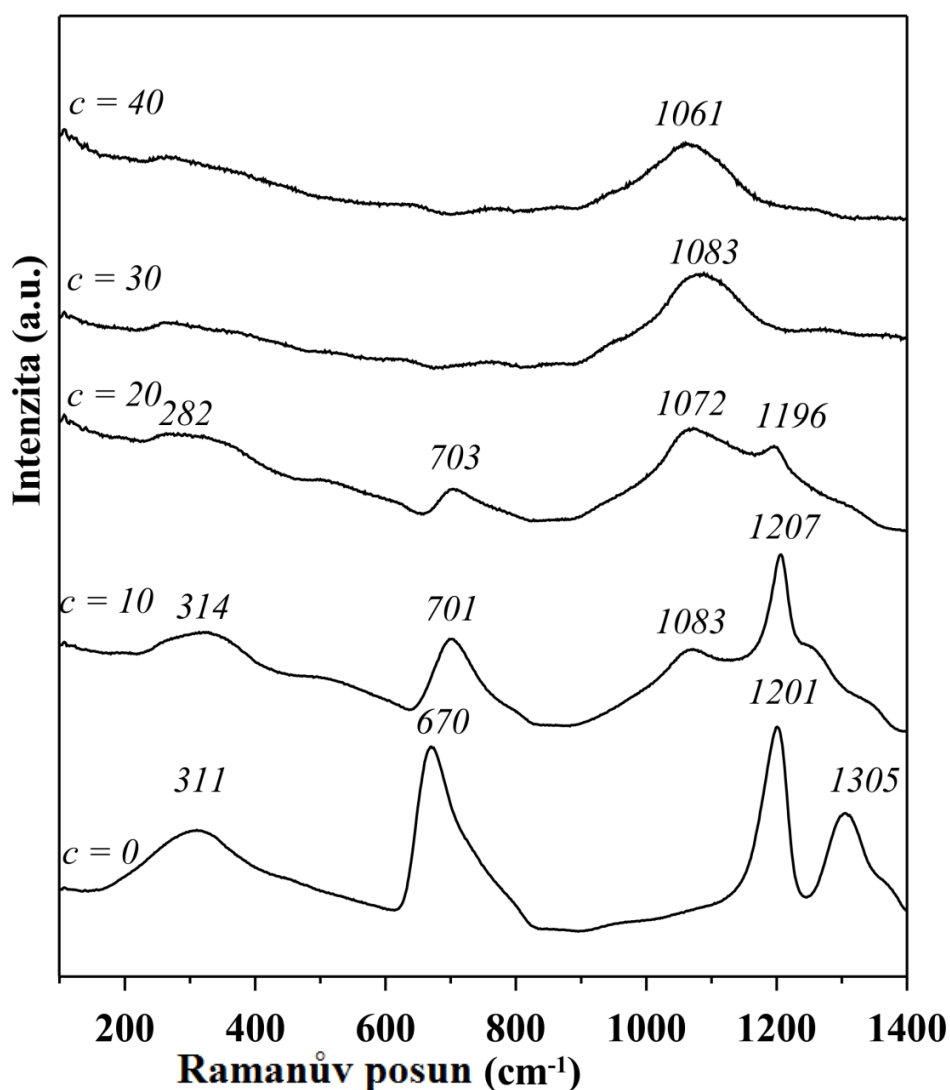
4.2.2 Studium struktury skel

Z důvodu ferromagnetismu sloučenin železa nebylo možné strukturu skel obsahujících oxid železitý analyzovat pomocí NMR, pro zkoumání struktury byla proto zvolena Ramanova spektroskopie.

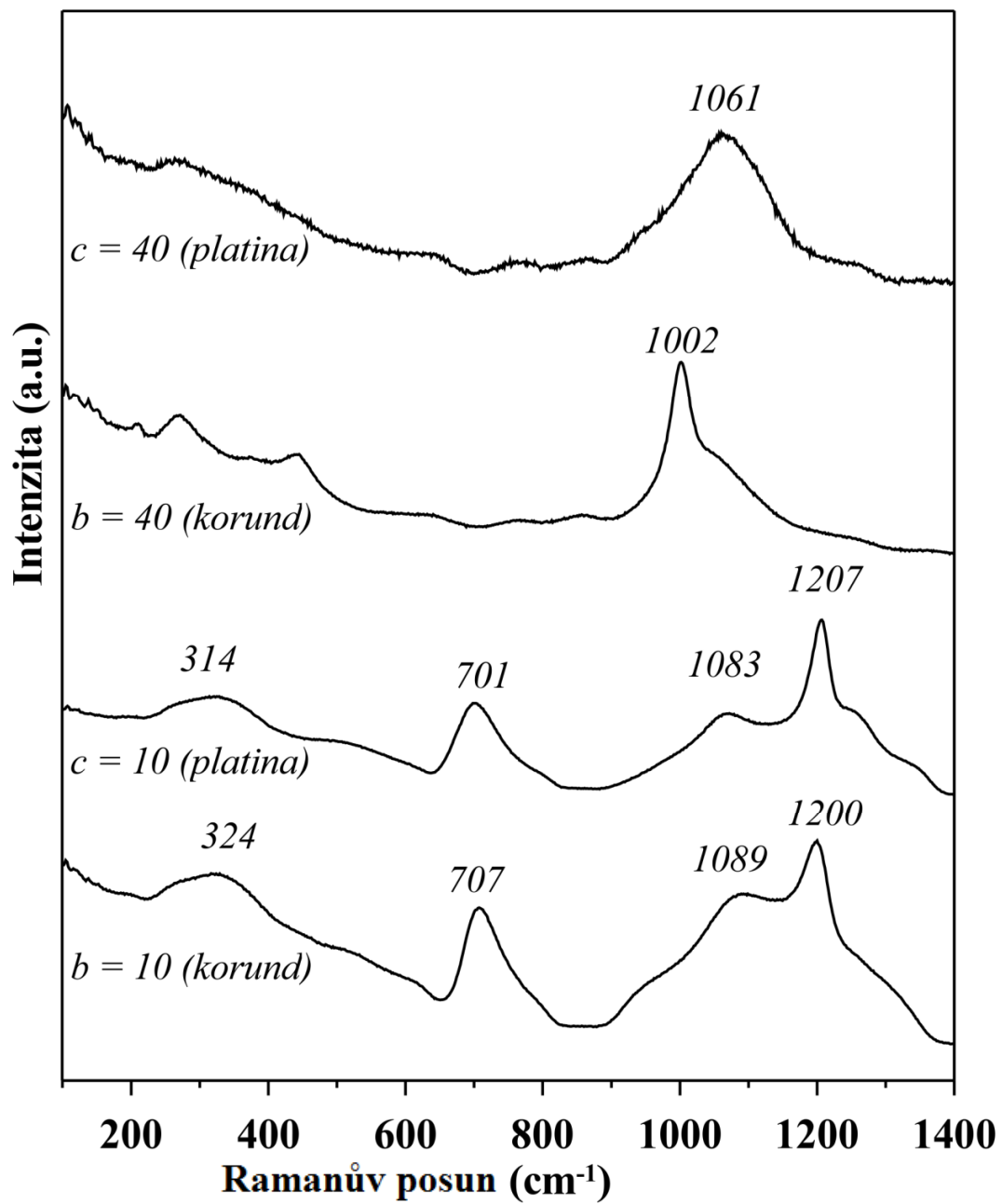
Ramanova spektra skelných vzorků řady C jsou uvedeny na obrázku 43. U skla o složení $40\text{MgO}-60\text{P}_2\text{O}_5$ v Ramanově spektru dominuje pás při 1201 cm^{-1} , který náleží symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku v metafosforečnanových strukturních celcích typu Q^2 . Pás s maximem 1305 cm^{-1} pak patří asymetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku v těchto strukturních celcích. Pás při 670 cm^{-1} může být přiřazen symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi strukturními jednotkami Q^2 . S růstem obsahu oxidu železitého pak intenzita těchto pásů klesá a začíná se objevovat pás při 1083 cm^{-1} , který přísluší symetrickým valenčním vibracím $\nu_s(\text{PO}_3)$ nemůstkových atomů kyslíku ve fosforečnanových strukturních celcích Q^1 . Maximum pásu ve středně-frekvenční oblasti se posunuje k vyšším vlnočtům, což souvisí s výskytem symetrické valenční vibrace $\nu_s(\text{POP})$ mezi fosforečnanovými strukturními jednotkami Q^1 . S dalším přidavkem Fe_2O_3 se stávají dominantními fosforečnanové strukturní celky Q^1 , které částečně disproportionují na celky Q^0 a Q^2 podle rovnice $2\text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^0 + \text{Q}^2$, jak bylo ukázáno v literatuře u skla o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ [71,72].

Na obrázku 44 jsou pro srovnání uvedena Ramanova spektra pro skelné vzorky o složení $30\text{MgO}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ a $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ připravené v platinovém a korundovém kelímku. Spektra skel s obsahem 10 mol% Fe_2O_3 mají při použití obou typů kelímku obdobný charakter. Vibrační pás odpovídající symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ má maxima v oblasti $1200/1207\text{ cm}^{-1}$. Je zde také patrný vibrační pás při $1089/1083\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá symetrické vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$. Ve středně-frekvenční oblasti spekter je pak patrný vibrační pás s maximem $707/701\text{ cm}^{-1}$ přiřazovaný symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosfátových strukturních celků Q^2 . Ramanova spektra vzorků se 40 mol% Fe_2O_3 se v závislosti na typu kelímku od sebe liší více. U vzorku z korundového kelímku je zde pás s maximem 1002 cm^{-1} , který můžeme přiřadit symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_4)$ nemůstkových atomů kyslíku v orthofosforečnanových strukturních celcích typu Q^0 a napravo od něj vidíme méně zřetelný pás odpovídající symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$ nemůstkových

atomů kyslíku v difosforečnanových strukturních celcích typu Q^1 . Ve vzorku z platinového kelímku je výraznější pás odpovídající celkům Q^1 (1061 cm^{-1}) a nalevo od něj méně výrazný pás, který můžeme přiřadit orthofosforečnanovým strukturním celkům Q^0 . Rozdíl ve spektrech skel se 40 mol% Fe_2O_3 je pak nejspíše dán tím, že sklo připravené v korundovém kelímku má výrazně vyšší obsah iontů Fe^{2+} (tab. XI a XII), které pak způsobují vyšší depolymerizaci skelné struktury a spektrum je podobné spektrům skel s vyšším obsahem Fe_2O_3 [73].



Obr. 43: Ramanova spektra skel řady $(40-c)\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravené v platinovém kelímku.



Obr. 44: Ramanova spektra vybraných skel řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) a $(40-c)\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C).

4.2.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

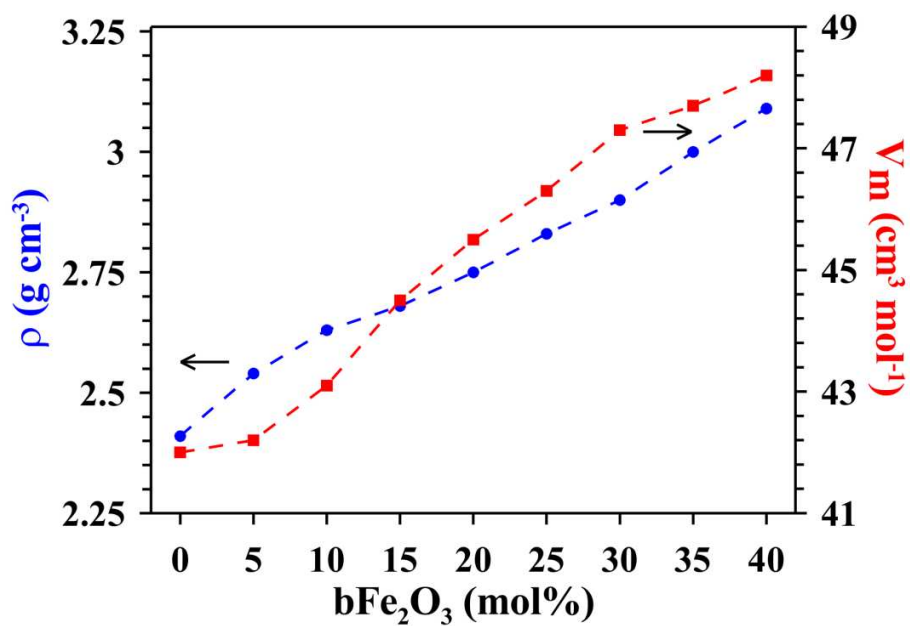
Měrná hmotnost skel, ρ a molární objem, V_M , byly zjišťovány postupem uvedeným v kap. 3.4. Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro skla připravená v rámci kompozičních řad B a C jsou uvedeny v tabulkách XIII a XIV, kompoziční závislosti hodnot ρ a V_M na pak na obrázcích 45 a 46.

Tab. XIII: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada B) připravené v korundovém kelímku.

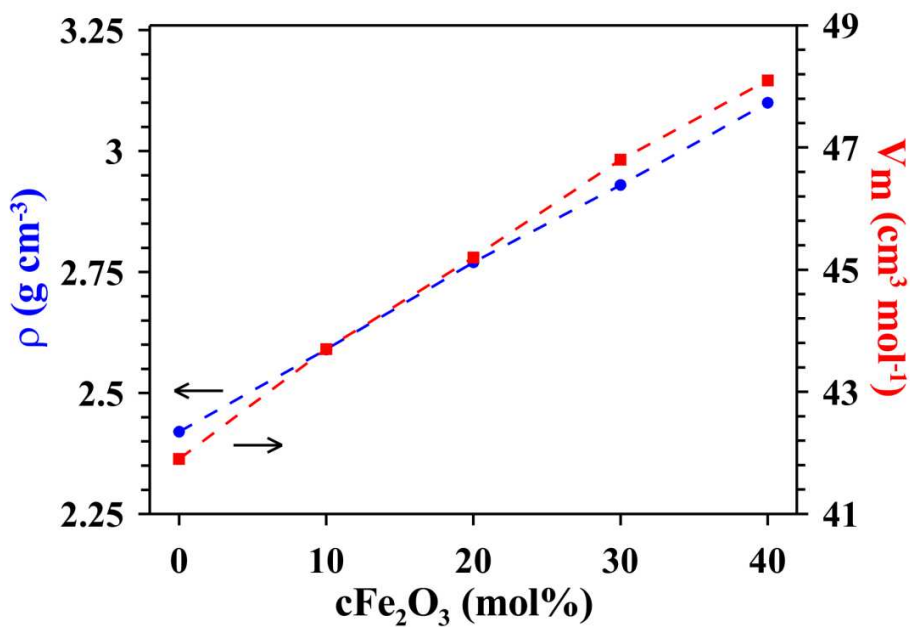
Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%			$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
AR Fe0K	40	0	60	2,43	41,7
AR Fe05K	35	5	60	2,53	42,4
AR Fe10K	30	10	60	2,61	43,4
AR Fe15K	25	15	60	2,71	44,0
AR Fe20K	20	20	60	2,79	44,9
AR Fe25K	15	25	60	2,86	45,9
AR Fe30K	10	30	60	2,91	47,1
AR Fe35K	5	35	60	3,00	47,7
AR Fe40K	0	40	60	3,09	48,2

Tab. XIV: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C) připravené v platinovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%			$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
AR Fe0Pt	40	0	60	2,42	41,9
AR Fe10Pt	30	10	60	2,59	43,7
AR Fe20Pt	20	20	60	2,77	45,2
AR Fe30Pt	10	30	60	2,93	46,8
AR Fe40Pt	0	40	60	3,10	48,1



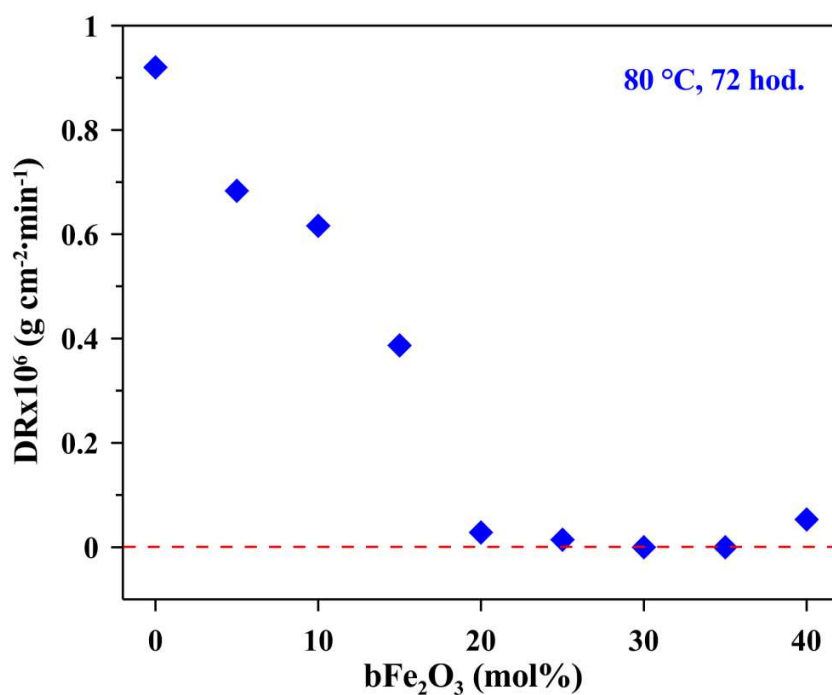
Obr. 45: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravené v korundovém kelímku v závislosti na obsahu Fe_2O_3 ve výchozí směsi.



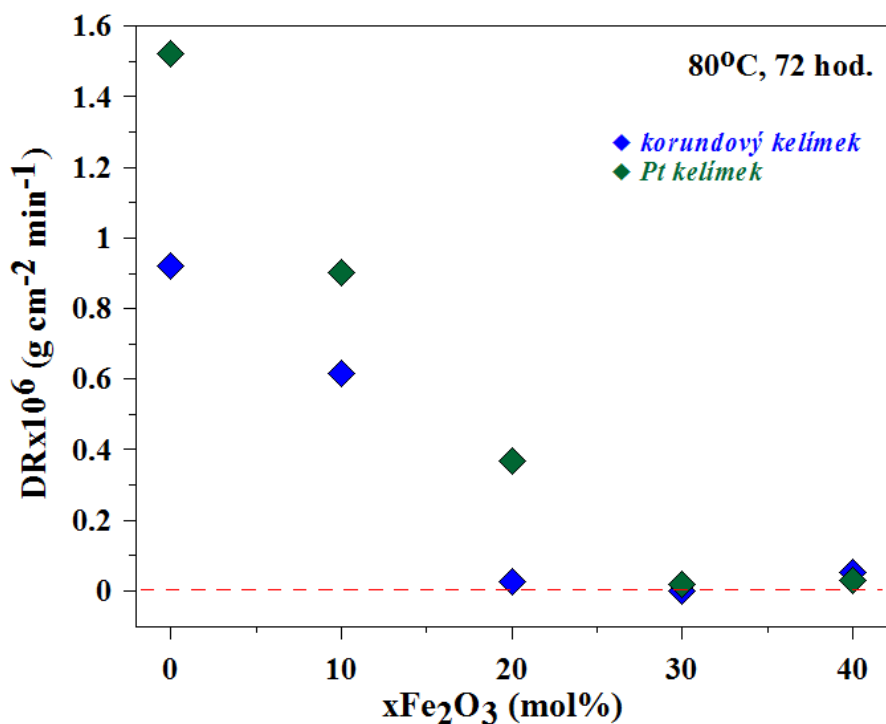
Obr. 46: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(40-c)\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravené v platinovém kelímku v závislosti na obsahu Fe_2O_3 ve výchozí směsi.

V obou kompozičních řadách roste s růstem obsahu oxidu železitého hustota i molární objem, jelikož nahrazujeme lehčí oxid oxidem těžším a oxid se dvěma atomy za oxid s pěti atomy. Pokud porovnáme hodnoty hustoty a molárního objemu u skel stejného složení v obou řadách, zjistíme, že hodnoty jsou podobné (v rámci chyby měření). Použitý materiál kelímku má na naměřené hodnoty tedy minimální vliv.

Chemická odolnost skel byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorky skel byly ve vodě ponechány tři dny při teplotě 80 °C. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku pro skla připravovaná v korundovém kelímku je na obrázku 47. Porovnání skel připravených v korundu a platině je na obrázku 48.



Obr. 47: Rychlost rozpouštění skel řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) v závislosti na složení skla při teplotě 80 °C a době loužení 72 hodin.

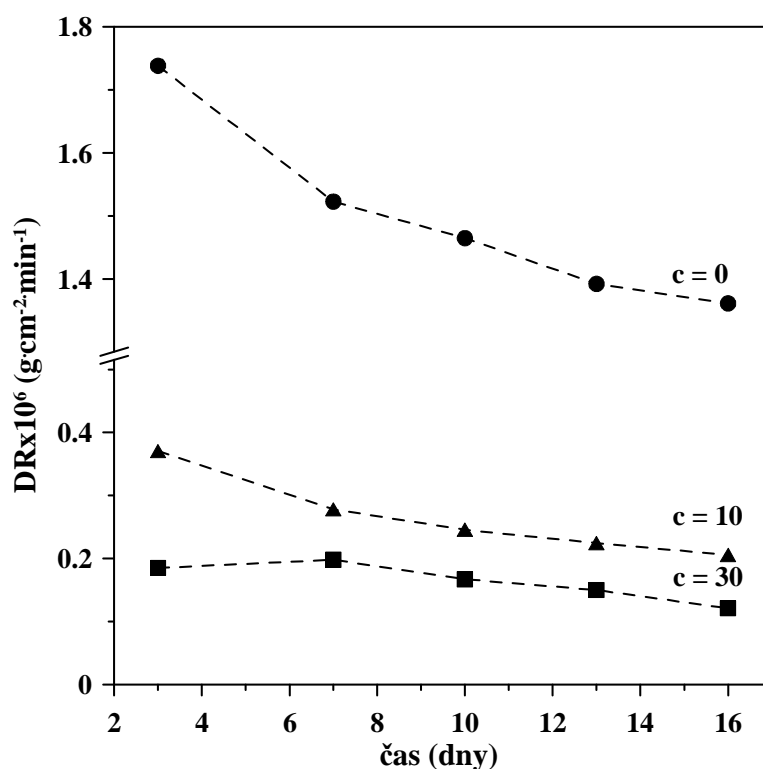


Obr. 48: Porovnání rychlosti rozpouštění skel řad B (korund) a C (platina) při teplotě 80 °C a době loužení 72 hodin.

Z grafu na obrázku 47 vidíme, že rychlost rozpouštění s růstem obsahu oxidu železitého ve sklech klesá, skla s 30 a 35 mol% Fe₂O₃ se během měření nerozpustila vůbec. Sklo o složení 40Fe₂O₃-60P₂O₅ mělo chemickou odolnost o něco nižší, než předchozí skla, přítomnost 5-10 mol% MgO ve sklech tedy chemickou odolnost oproti sklu o složení 40Fe₂O₃-60P₂O₅ mírně zvyšuje.

Z obrázku 48 je patrné, že skla s obsahem 0 – 20 mol% Fe₂O₃ připravovaná v platinovém kelímku mají nižší chemickou odolnost než skla připravená v korundovém kelímku. U skel s obsahem 30 – 40 mol% Fe₂O₃ je pak rozdíl v chemické odolnosti v závislosti na typu kelímku minimální.

Na obrázku 49 je rozpustnost vybraných skel řady C v závislosti na čase pro 3, 7, 10, 13 a 16 dní. Můžeme zde vidět, že s rostoucí dobou loužení rychlost rozpouštění klesá. Můžeme z toho usuzovat, že výchozí povrch skla se rozpouští rychleji, po vyloužení části materiálu vznikají na jeho povrchu vrstvy odolnější proti rozpouštění.



Obr. 49: Rychlost rozpouštění skel řady $(40-c)\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) při $80\text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na době loužení.

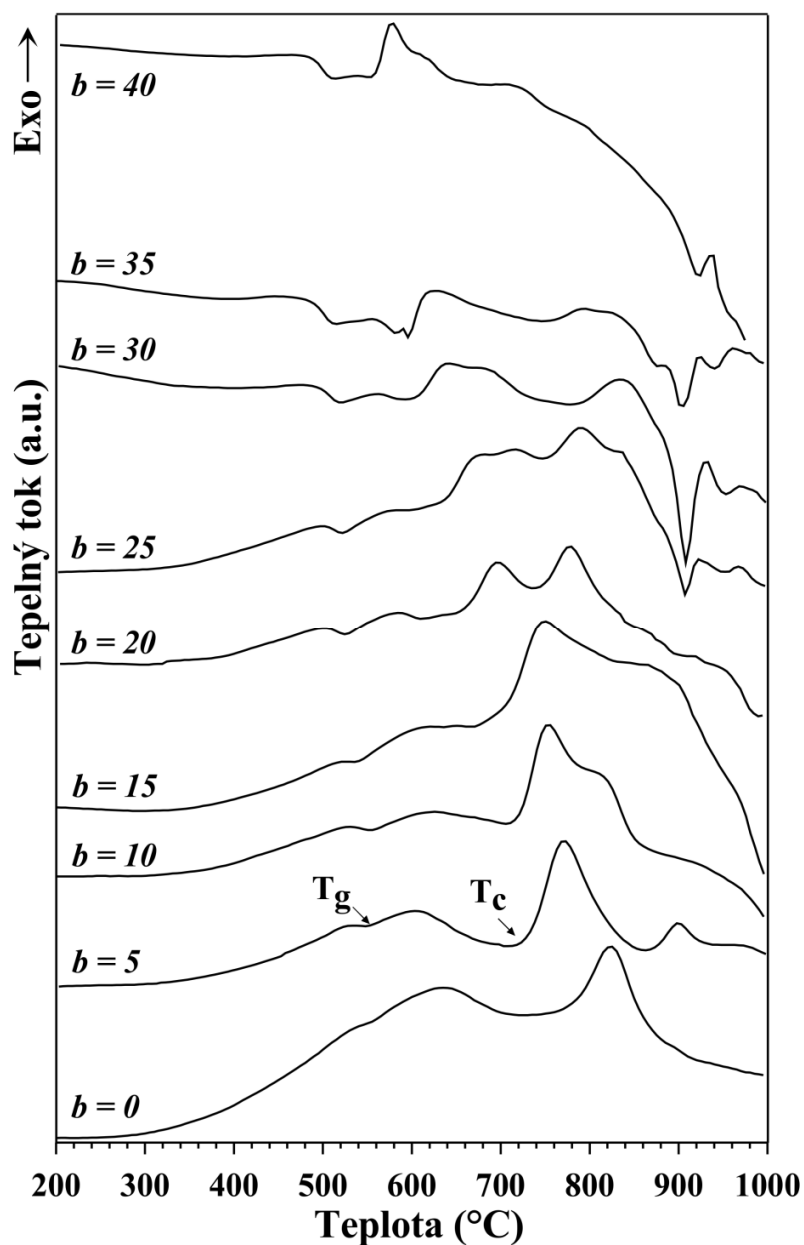
4.2.4 Studium termického chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

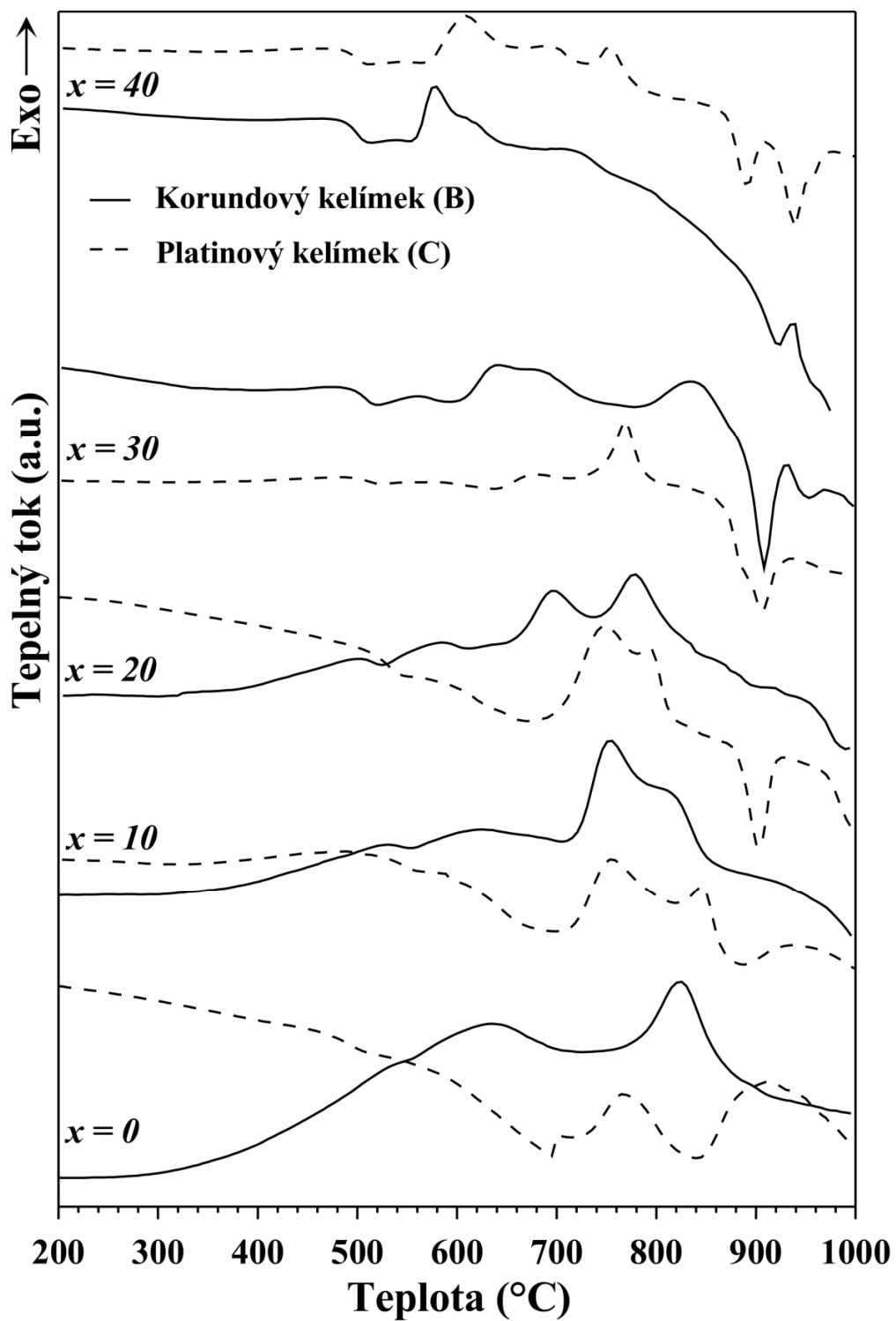
DSC analýzy byly provedeny na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel řady B $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (připravené v korundovém kelímku) jsou uvedeny na obrázku 50 a na obrázku 51 jsou porovnány DSC křivky skel stejného teoretického složení z řad B (korundový kelímek) a C (platinový kelímek). Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace T_g (midpoint), teploty počátku krystalizačního píku T_c (onset), teploty maxim krystalizačních píků T_p a teploty tání T_m vzniklých krystalických fází, jako extrapolované náběhy prvních píků odpovídajících tání (onset). Hodnoty těchto teplot odečtené z DSC křivek získaných při ohřevu ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

práškových vzorků skel o střední velikosti částic $\approx 10 \mu\text{m}$ (kap. 3.3, 3.7.2) jsou uvedeny v tabulce XV pro řadu B a v tabulce XVI pro řadu C.

Získaná data pro sklo AR Fe0Pt o složení $40\text{MgO}-60\text{P}_2\text{O}_5$ připraveného v platinovém kelímku nekorespondují s ostatními daty z důvodu složení, které se liší od složení teoretického (viz kap. 4.2.1).



Obr. 50: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravené v korundovém kelímku.



Obr. 51: Porovnání DTA křivek práškových vzorků řad B (připravené v korundovém kelímku) a C (připravené v platinovém kelímku) o stejném teoretickém složení.

Tab. XV: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada B) připravené v korundu při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%			°C				
AR Fe0K	40	0	60	545	784	823	-	239
AR Fe05K	35	5	60	540	733	771	984	193
AR Fe10K	30	10	60	542	722	753	-	180
AR Fe15K	25	15	60	530	704	749	912	174
AR Fe20K	20	20	60	514	662	697	869	148
AR Fe25K	15	25	60	512	639	682	895	127
AR Fe30K	10	30	60	506	609	641	892	103
AR Fe35K	5	35	60	501	584	633	889	83
AR Fe40K	0	40	60	499	560	580	910	61

* ΔT = T_c-T_g

Tab. XVI: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C) připravené v platině při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%			°C				
AR Fe0Pt	40	0	60	491	734	766	-	243
AR Fe10Pt	30	10	60	544	719	755	-	175
AR Fe20Pt	20	20	60	529	709	749	885	180
AR Fe30Pt	10	30	60	509	643	678	873	134
AR Fe40Pt	0	40	60	497	576	609	873	79

* ΔT = T_c-T_g

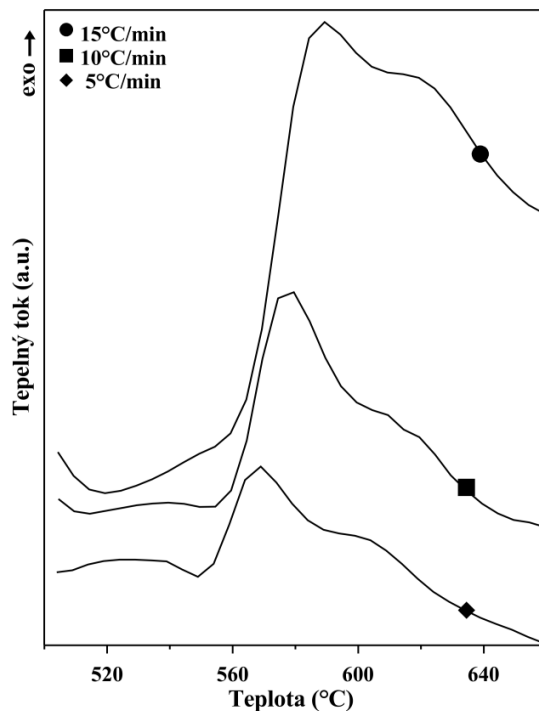
Z DSC křivek skel připravených v korundovém kelímku v kompoziční řadě B (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (obr. 50) vyplynulo, že všechna skla řady B, resp. jejich podchlazené kapaliny, při zahřívání krystalizují, některé z nich pak ve více krocích. Krystalizační teplota T_c s rostoucím obsahem Fe₂O₃ ve sklech lineárně klesá v rozmezí od 784 (b=0) do 560 °C (b=40). Termická stabilita skel byla posuzována na základě rozdílu teplot T_c a T_g (ΔT), přičemž vyšší hodnota parametru ΔT znamená vyšší termickou stabilitu. Nejvyšší odolnost vůči krystalizaci při ohřevu,

tj. nejvyšší termická stabilita byla zjištěna u vzorku AR Fe0K o složení 40MgO-60P₂O₅. S růstem obsahu Fe₂O₃ pak termická stabilita klesá. Teplota skelného přechodu T_g je pak u vzorků s obsahem Fe₂O₃ 0-10 mol% téměř stejná, u dalších vzorků pak klesá s růstem obsahu oxidu železitého ve sklech. Tento pokles je pravděpodobně způsoben tím, že klesá energie vazeb ve skelné struktuře (energie vazeb Mg-O 363,2±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb Fe-O pak 219,54±10 kJ·mol⁻¹ [67]). To, že k poklesu dochází až od 10 mol% Fe₂O₃, je pravděpodobně dáno tím, že struktura skla je nejdříve více provazována oktaedry a deformovanými oktaedry železa.

Z dat získaných pro skla v kompoziční řadě C (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (připravených v platinovém kelímku) pak vyplývá, že krystalizační teplota s rostoucím obsahem Fe₂O₃ ve sklech klesá v rozmezí od 734 (c=0) do 576 °C (c=40). Termická stabilita také ve stejné řadě klesá, ve srovnání s předchozí řadou B je pak mírně vyšší. Teplota skelného přechodu je nejnižší u skla o složení 40MgO-60P₂O₅, poté vystoupá na maximum u skla s 10 mol% Fe₂O₃ a poté s jeho dalším rostoucím obsahem opět klesá. Tato anomálie je dána tím, že sklo bez oxidu železitého mělo jiné složení, než odpovídá teoretickému (jak bylo uvedeno dříve), a proto hodnota teploty skelného přechodu neodpovídá ostatním vzorkům v řadě.

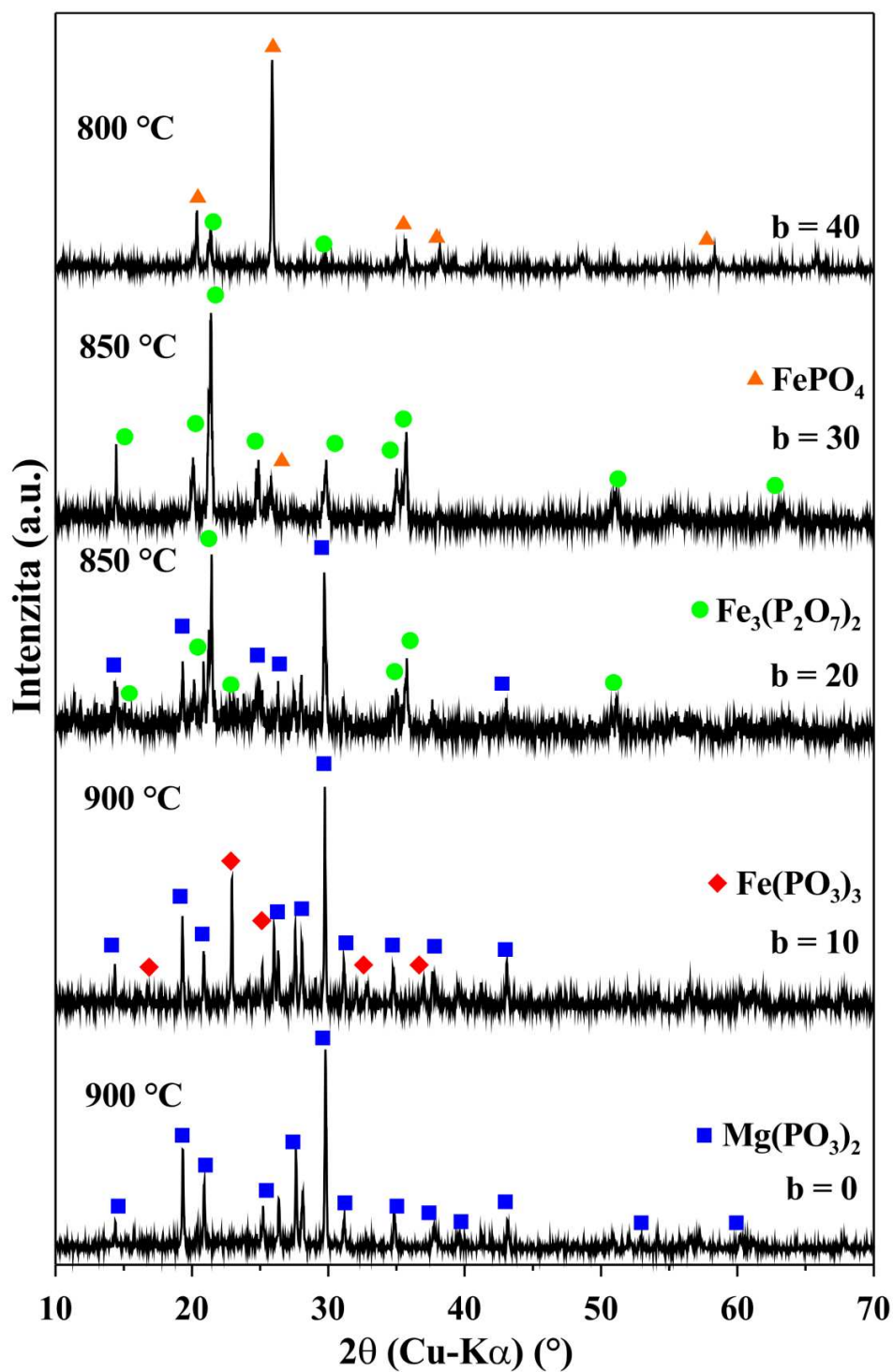
Pokud porovnáme DTA křivky práškových vzorků skel obou kompozičních řad (obr. 52), vidíme, že teplota skelného přechodu je u obou řad téměř stejná (s výjimkou vzorku AR Fe0Pt). Vliv způsobu přípravy a přítomnosti Al₂O₃ ve sklech se pak projevil u krystalizace skel – skla připravená platině s obsahem Fe₂O₃ 0-10 mol% krystalizují při nižší teplotě, skla s vyšším obsahem Fe₂O₃ krystalizují při teplotě vyšší. Tyto změny mohou být důsledkem toho, že přítomnost Al₂O₃ ve sklech mění mechanismus krystalizace z objemového na povrchový, jak je ukázáno dále, což vede ke změně tvaru DSC křivek a rozdílným krystalizačním teplotám.

U vzorku skla AR Fe40K (40Fe₂O₃-60P₂O₅) připraveného v korundovém kelímku byla zjišťována také aktivační energie krystalizace prvního krystalizačního píku, E_a. Hodnota aktivační energie krystalizace tohoto skla, resp. jeho podchlazené taveniny, stanovená Kissingerovou metodou [74] ze závislosti teploty odpovídající prvnímu maximu krystalizačního píku, T_p, na rychlosti ohřevu (5-15 °C·min⁻¹; obr. 52) je 304,1±2,5 kJ·mol⁻¹. Pokud vezmeme v úvahu tvar DSC křivky a produkty krystalizace skla (viz obr. 53), tento pík přísluší krystalizaci sloučeniny FePO₄. Druhý pík přísluší pravděpodobně krystalizaci sloučeniny Fe₃(P₂O₇)₂, která se vyskytuje u skel s obsahem oxidu železitého 20 a více mol%.

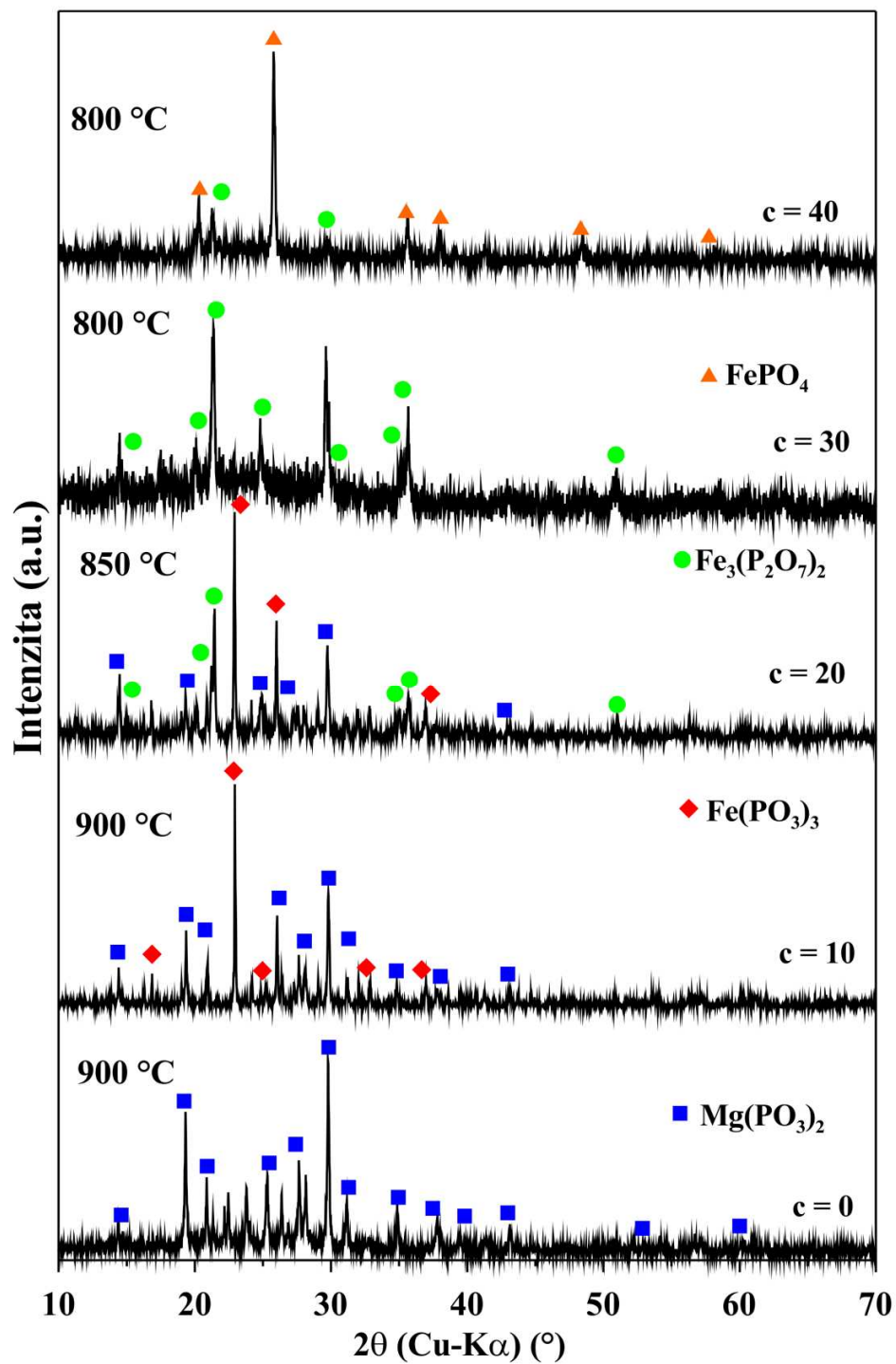


Obr. 52: DSC křivky vzorku AR Fe40K ($40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) pro různé rychlosti ohřevu.

Analýza krystalických fází vzniklých izotermní teplotou skel (kap. 3.3) byla provedena rentgenovou difrakční metodou (kap. 3.8). Skla byla krystalizována v rozmezí 800 – 900 °C v závislosti na extrapolované teplotě doběhu posledního krystalizační píku zjištěného z DTA křivek práškových vzorků. Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompozičních řadách B a C jsou uvedeny na obrázcích 53 a 54.



Obr. 53: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel temperovaných při teplotách 800-900 °C (2 hod.) řady $(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravených v korundovém kelímku.



Obr. 54: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel temperovaných při teplotách 800-900 °C (2 hod.) řady $(40-c)\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravené v platinovém kelímku.

Z rtg difraktogramů uvedených na obr. 53 je patrné, že podchlazená tavenina výchozího hořečnatého skla ($40\text{MgO}-60\text{P}_2\text{O}_5$) připraveného v rámci kompoziční řady B ($(40-b)\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$) při zahřívání krystalizuje za vzniku $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. S přidavkem oxidu železitého se objevují krystalické sloučeniny železa - $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ($b = 10$), $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($b = 20, 30, 40$) a FePO_4 ($b = 30$ a 40). Posun od metafosforečnanových celků přes difosforečnany k orthofosforečnanům koresponduje se zkracováním fosfátových řetězců, jak bylo zjištěno pomocí Ramanovy spektroskopie (kap 4.2.2). $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ obsahuje železnatý kation Fe^{2+} , který se vyskytuje ve sklech, jak bylo prokázáno pomocí Mössbauerovy spektroskopie (kap 4.2.2).

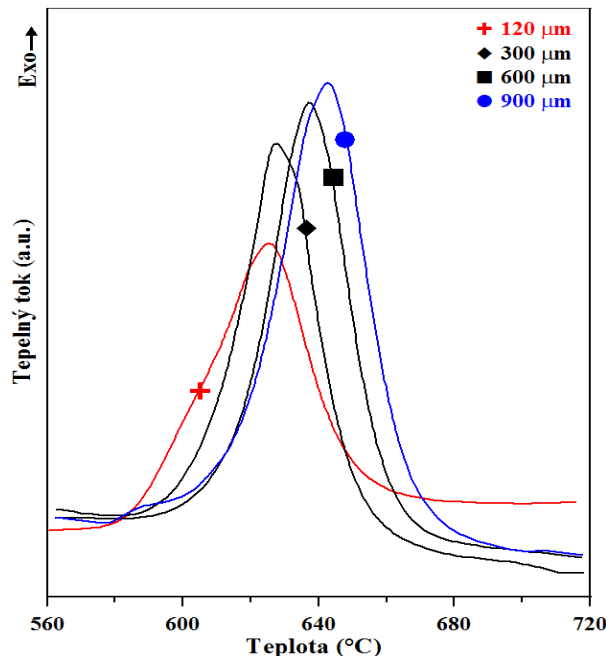
Krystalické sloučeniny vzniklé zahříváním skel připravených v platině (řada C) jsou na obrázku 54. Výsledky jsou podobné jako v předchozí řadě, největší rozdíl v získaných difraktogramech je patrný skel s obsahem 20 mol% Fe_2O_3 o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$. Rozdíl pravděpodobně souvisí s rozdílným obsahem kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} ve skelné struktuře. Vzorek AR Fe20K připravený v korundu o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ obsahuje 32 % Fe^{2+} , vzorek AR Fe20Pt připravený v platině o stejném teoretickém složení obsahuje pouze 17 % Fe^{2+} . Intenzita difrakčních čar $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, který obsahuje kationty Fe^{2+} , je nižší u vzorku, který byl připraven v platinovém kelímku, a navíc obsahuje oproti vzorku připraveném v korundu sloučeninu $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, která obsahuje kationt Fe^{3+} . Další vzorky skla se liší intenzitou difrakčních čar sloučenin obsahujících kationty Fe^{2+} nebo Fe^{3+} v závislosti na jejich obsahu zjištěném z Mössbauerovy spektroskopie (viz kap. 4.2.1).

U vzorků skel AR Fe40K (připravené v korundu) a AR Fe40Pt (připravené v platině) o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ byly pomocí DSC studovány další parametry charakterizující jejich termickou stabilitu a tendenci ke sklotvornosti: mechanismus krystalizace, rychlost nukleace a kritická rychlost chlazení. Při výběru vzorků byl zohledněn zejména průběh DSC křivek práškových vzorků (viz obr. 50 a 51).

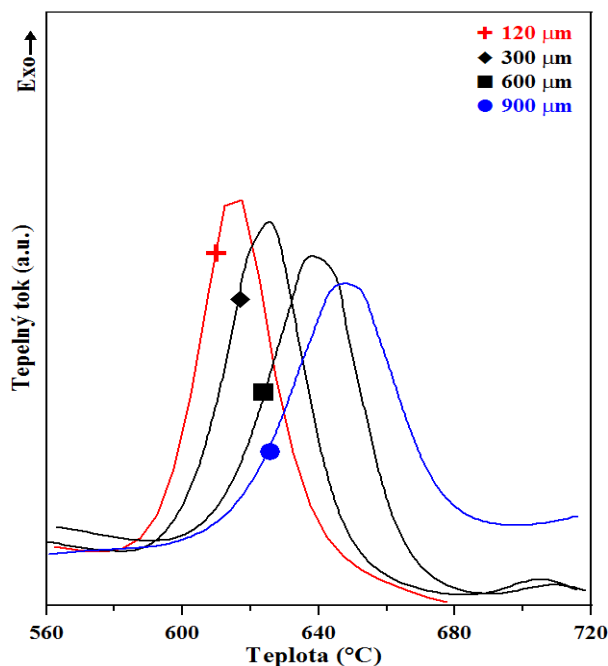
Mechanismus krystalizace (nukleace) skel byl studován pomocí tepelně-vodivostní DSC, metodou popsanou v práci [75], založenou na sledování změn teploty T_p (teploty odpovídající maximům krystalizačních píků), výšky krystalizačního píku, $(\delta T)_p$, a pološířky krystalizačního píku, $(\Delta T)_p$ v závislosti na zrnitosti analyzovaných skel (kap. 3.3). Použitá metoda vychází z předpokladu, že poměr objemu k celkovému efektivnímu povrchu všech skelných částic přítomných ve vzorku skla roste s rostoucí velikostí částic. To znamená, že

v případě převládající objemové nukleace by hodnoty parametrů $(\delta T)_p$ a $T_p^2/(\Delta T)_p$ měly s rostoucí velikostí částic vzrůstat, zatímco při převládající povrchové nukleaci by měla být pozorována opačná závislost. Z důvodu objektivnějšího porovnání získaných výsledků pro byly oba sledované parametry redukovány, tj. vztaženy na hodnoty získané pro nejmenší zrnitost skel (120 μm). Změny charakteru krystalizačního píku na DSC křivkách v závislosti na zrnitosti obou analyzovaných skel (120, 300, 600 a 900 μm) jsou ukázány na obrázcích 55 a 56. Závislosti redukováných hodnot $[(\delta T)_p]^R$ a $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na velikosti částic pro skla AR Fe40K a AR Fe40Pt jsou uvedeny na obrázcích 57 a 58.

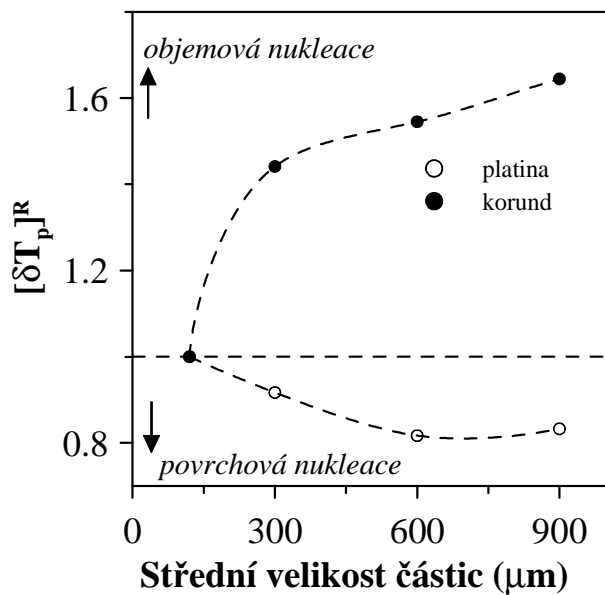
Ze zjištěných změn parametrů $[(\delta T)_p]^R$ a $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na zrnitosti analyzovaných skel (obr. 57 a 58) vyplynulo, že u skla připravovaného v korundu roste výška krystalizačního píku s růstem velikosti částic a převládá tak objemový mechanismus nukleace (krystalizace) nad mechanismem objemovým a u skla připravovaného v platině klesá výška krystalizačního píku s růstem velikosti částic a převládá tak povrchový mechanismus nukleace (krystalizace) nad mechanismem povrchovým. Přítomnost iontů Al^{3+} ve skle připraveném v korundovém kelímku zvyšuje tendenci ke krystalizaci objemovým mechanismem.



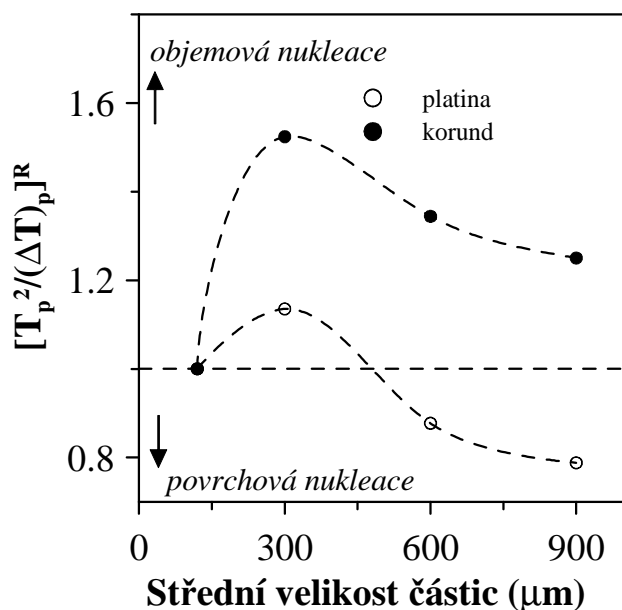
Obr. 55: Změna charakteru krystalizačního píku vzorku skla AR Fe40K o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ připraveného v korundovém kelímku v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



Obr. 56: Změna charakteru krystalizačního píku vzorku skla AR Fe40Pt o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ připraveného v platinovém kelímku v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



Obr. 57: Závislost redukované hodnoty výšky píku $[(\delta T)_p]^R$ na velikosti částic pro vzorky AR Fe40K a AR Fe40Pt ($40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$).



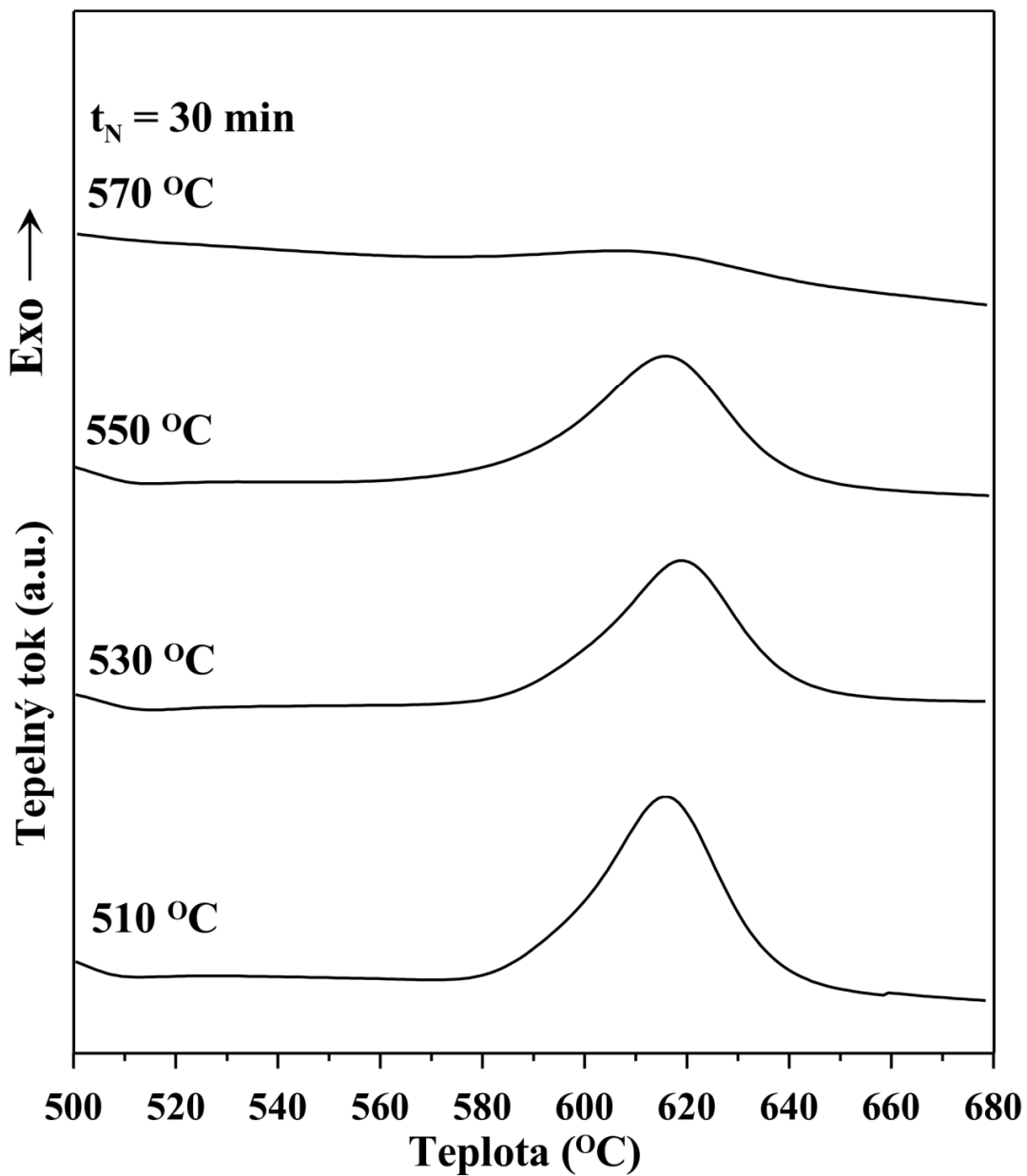
Obr. 58: Závislost redukované hodnoty parametru $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na velikosti částic pro vzorky AR Fe40K a AR Fe40Pt ($40Fe_2O_3-60P_2O_5$).

Ke studiu rychlosti nukleace vzorku AR Fe40K o složení $40Fe_2O_3-60P_2O_5$ byla použita metoda, kterou navrhl Ray se spoluautory [76], tomuto tématu se dále věnují práce [77] a [78]. Objemové vzorky skel byly nadrceny na částice o střední velikosti 120 μm (kap. 3.3) a analyzovány pomocí DSC.

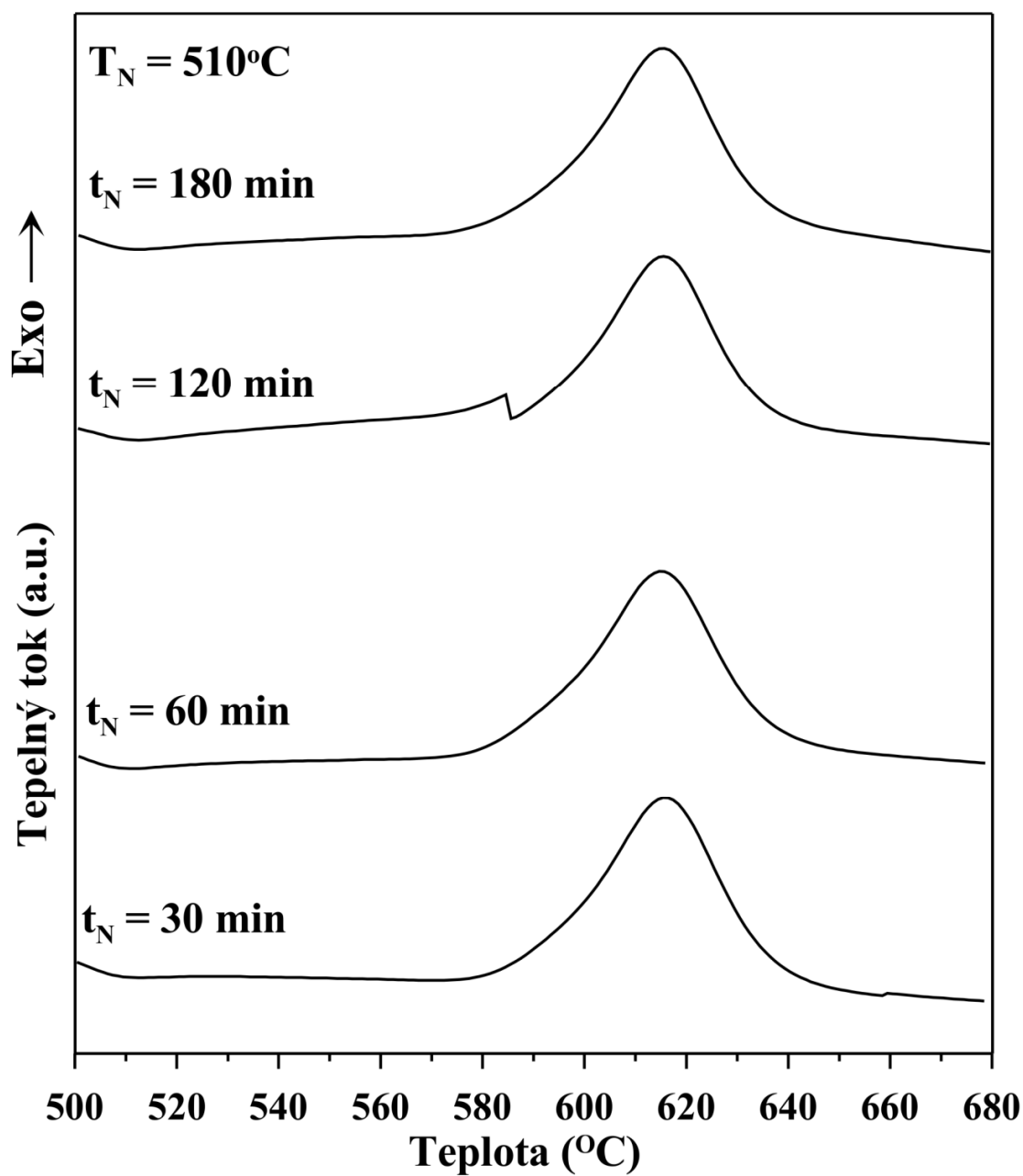
Podstata použité metody spočívá ve sledování změn výšky krystalizačních píků $(\delta T)_p$ a teploty T_p (teplota v maximu krystalizačního píku) v závislosti na době nukleace, t_N , a použité nukleační teplotě, T_N , zvolené v oblasti mezi T_c a T_g . Vzorky obou studovaných skel o střední velikosti částic $\approx 120\mu m$ byly nejprve neizotermně ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ohřívány na příslušnou teplotu T_N , po 30 minutách prodlevy při této teplotě ochlazeny na 200°C a poté opět stejnou rychlostí ohřívány na teplotu odpovídající konci krystalizačního procesu. Ze závislosti $(\delta T)_p$ na T_N byla odečtena teplota $T_{N(\max)}$, odpovídající maximu rychlosti nukleace. Při této teplotě byly vzorky následně temperovány po dobu 30-180 minut a pomocí DSC studována závislost teploty T_p na době nukleace (T_p vs. t_N). Teplotní režim DSC byl stejný jako v případě studia $(\delta T)_p$ vs. T_N . U vzorku skla AR Fe40K byly zvoleny nukleační teploty 510, 530, 550 a 570 °C.

Na obrázku 59 jsou uvedeny DSC křivky vzorku skla o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připraveného v korundovém kelímku získané po předchozí 30 minutové izotermní temperaci při výše uvedených nukleačních teplotách T_N . Dříve zjištěné hodnoty T_g pro práškový vzorek skla ($\approx 10\mu\text{m}$) toto sklo jsou $499\text{ }^\circ\text{C}$ (midpoint), T_c je pak $560\text{ }^\circ\text{C}$ (onset) (kap. 4.2.4, tab. XIV). Z rtg difrakční analýzy pak vyplynulo, že krystalizační pík je spojen se vznikem krystalického FePO_4 (obr. 53). Z obrázku 61, kde je uvedena závislost výšky píku na nukleační teplotě při nukleačním čase 30 minut, je patrné, že temperace po dobu 30 minut při teplotách T_N v rozmezí od $510\text{ }^\circ\text{C}$ do $550\text{ }^\circ\text{C}$ příliš neovlivňuje množství vznikajících stabilních nukleačních zárodků FePO_4 , a proto se poloha a charakter krystalizačního píku téměř nemění. K výrazné změně došlo až po 30 minutové temperaci při teplotě $570\text{ }^\circ\text{C}$, kdy při následném ohřevu krystalizační pík z DSC křivky analyzovaného skla o zrnitosti $120\mu\text{m}$ téměř vymizel. Velké množství nukleačních zárodků ve skle této zrnitosti tedy vzniká při teplotách vyšších než $550\text{ }^\circ\text{C}$ a v poměrně úzkém teplotním rozmezí. Z obrázku 62, kde je uvedena závislost výšky píku na nukleačním čase při nukleační teplotě $510\text{ }^\circ\text{C}$, pak můžeme vidět, že při nukleační teplotě $510\text{ }^\circ\text{C}$ nedochází k výrazné tvorbě nukleačních zárodků ani při delších nukleačních časech – sklo je při této teplotě relativně termicky stabilní. K výraznějším změnám termické stability by došlo až při vyšších nukleačních teplotách a delších nukleačních časech při těchto teplotách (viz obr. 59). Vzhledem k převažujícímu objemovému mechanismu krystalizace lze předpokládat, že se časy potřebné ke vzniku stabilních nukleačních zárodků budou s rostoucí velikostí částic skla AR Fe40K snižovat.

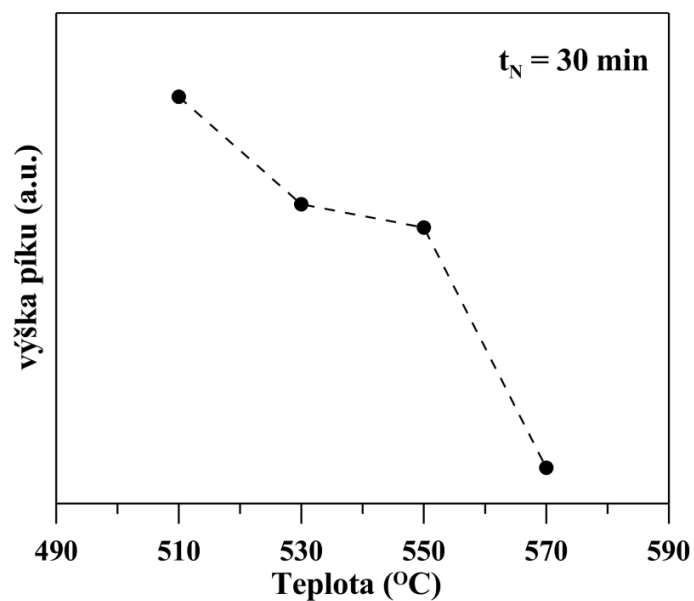
Dále se pro vzorky AR Fe40K a AR Fe40Pt (o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) zjišťovala kritická rychlost chlazení. Práškové vzorky skel byly nejdříve zahřívány rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu přibližně o $20\text{ }^\circ\text{C}$ vyšší, než je doběh posledního píku tání na DSC křivce. Při této teplotě byla tavenina ponechána 3 minuty. Tavenina pak byla chlazená s rychlostí chlazení až $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Maximální rychlost chlazení $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ byla dána experimentálními možnostmi měřicího přístroje. Získané DSC křivky pro rychlost chlazení $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jsou na obrázcích 63 a 64. Na obou obrázcích vidíme výrazný krystalizační pík na křivce chlazení a žádný krystalizační pík na křivce opětovného ohřevu. Vzorky při dané rychlosti chlazení tedy zakrystalizovaly a při opětovném zahřívání k další krystalizaci nedošlo. Můžeme tedy říct, že kritická rychlost chlazení je u obou vzorků vyšší než $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



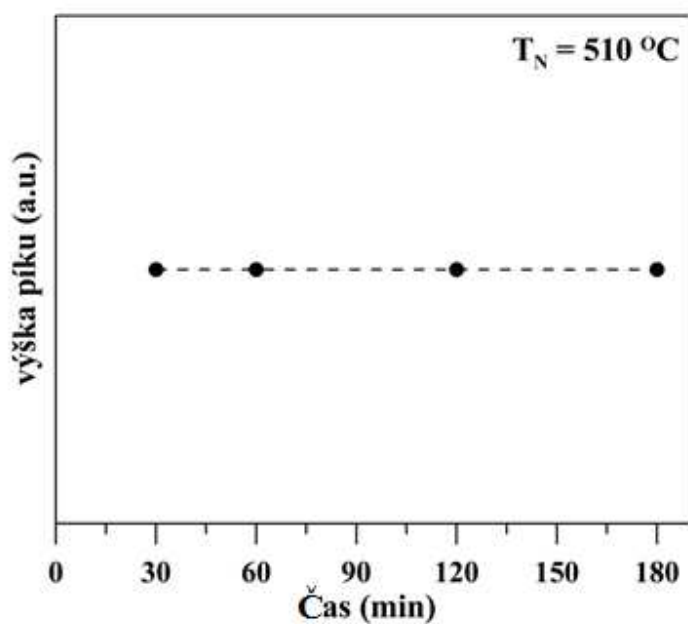
Obr. 59: DSC křivky vzorku skla $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připraveného v korundovém kelímku po nukleaci, která probíhala po dobu 30 minut při dané teplotě T_N pro velikost částic $120 \mu\text{m}$.



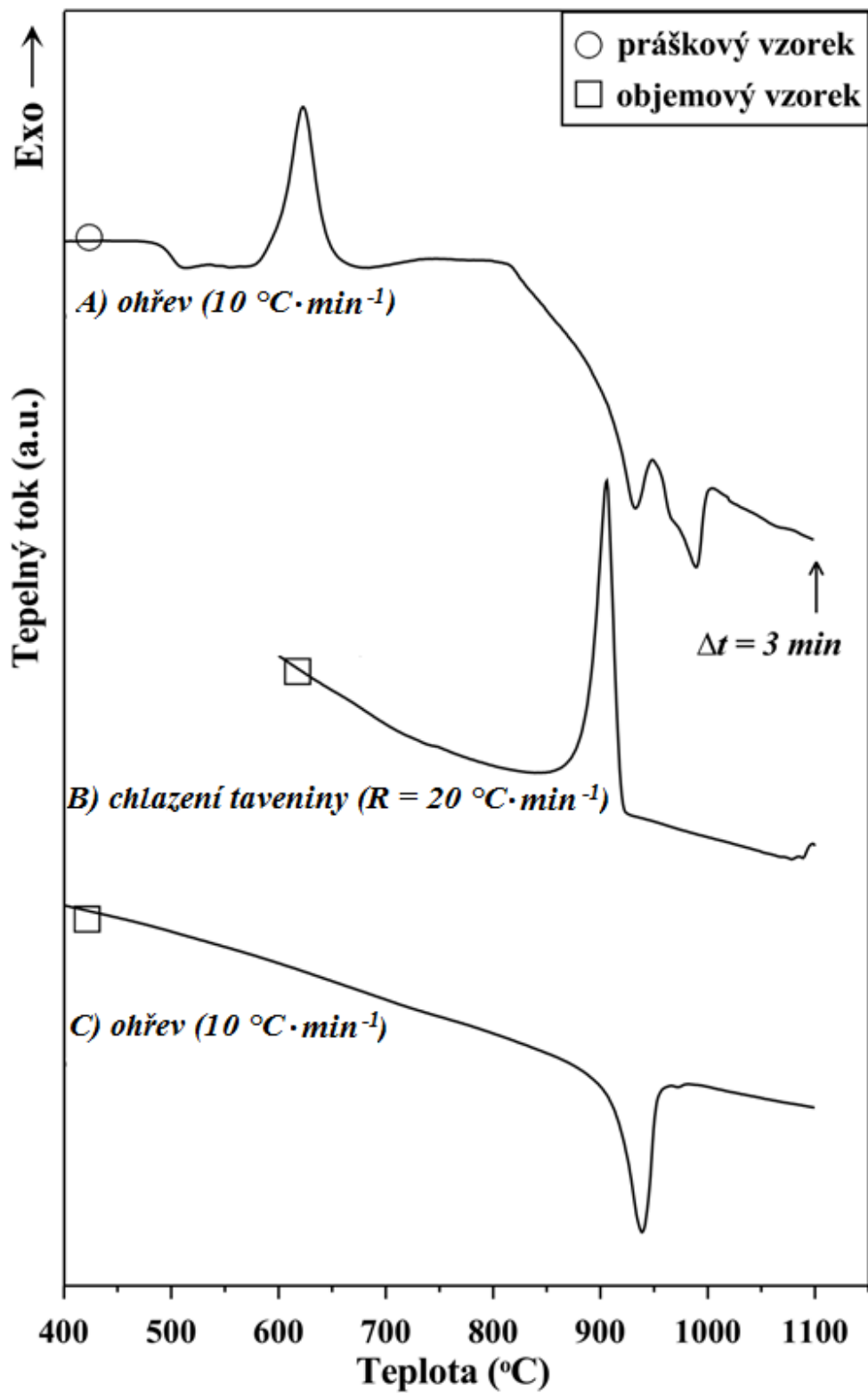
Obr. 60: DSC křivky vzorku skla $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připraveného v korundovém kelímku po nukleaci, která probíhala při teplotě 510°C po danou dobu t_N pro velikost částic $120\ \mu\text{m}$.



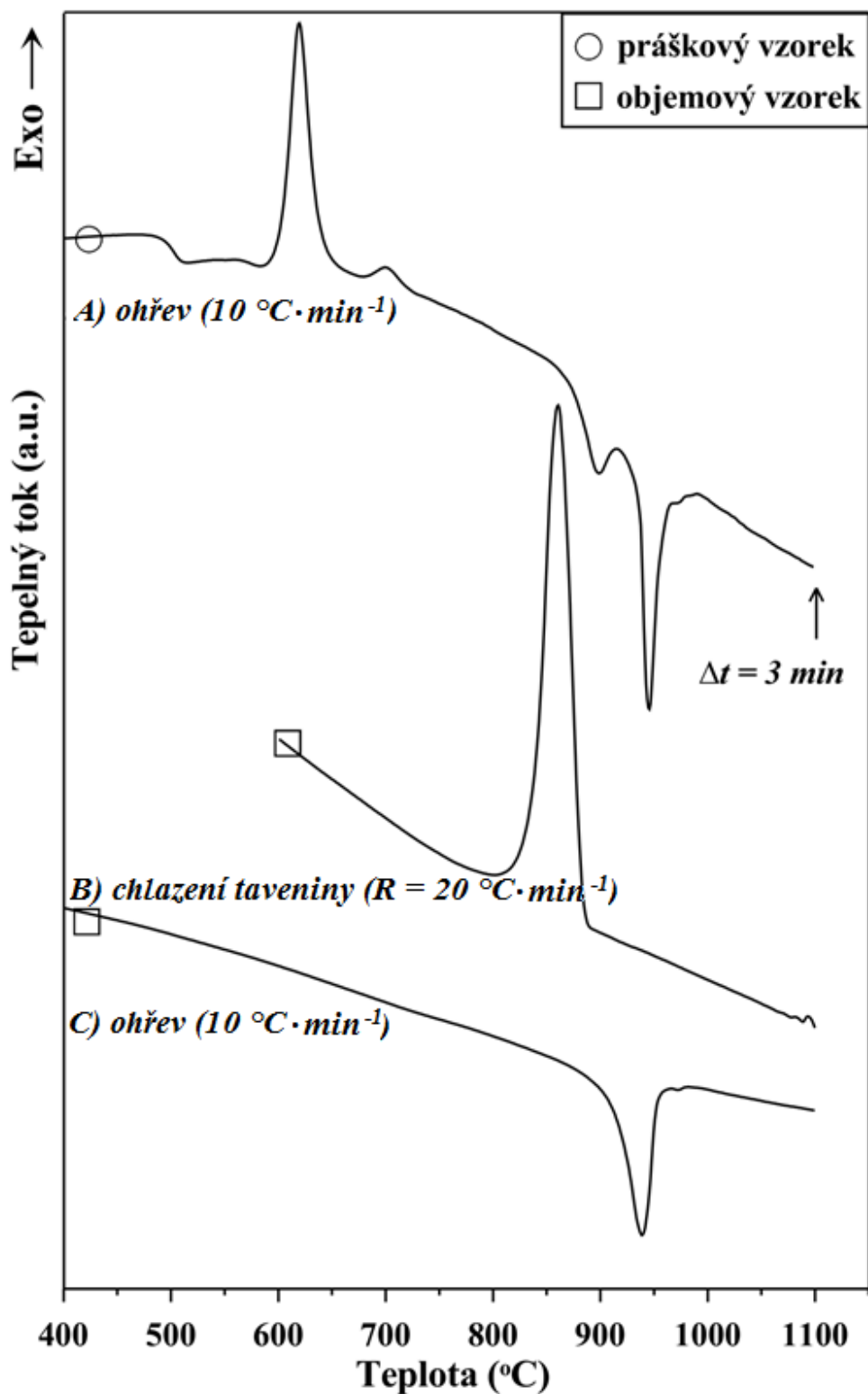
Obr. 61: Závislost výšky píku na nukleační teplotě při nukleačním čase 30 minut pro sklo $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připravené v korundovém kelímku.



Obr. 62: Závislost výšky píku na nukleačním čase při nukleační teplotě 510 °C pro sklo $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připravené v korundovém kelímku.



Obr. 63: DSC křivky vzorku skla $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40K) připraveného v korundovém kelímku získané při ohřevu (A), chlazení rychlostí $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B) a opětovném ohřevu (C).



Obr. 64: DSC křivky vzorku skla $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Fe40Pt) připraveného v platinovém kelímku získané při ohřevu (A), chlazení rychlostí $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B) a opětovném ohřevu (C).

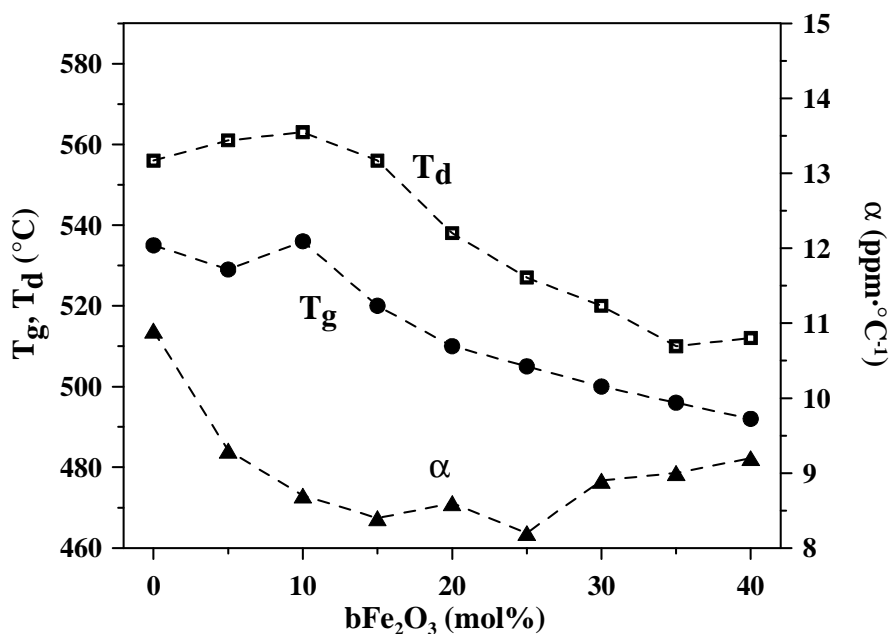
Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel na teplotě. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teplot skelné transformace, dilatometrických teplot měknutí, a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti v teplotním intervalu 150-250 °C. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce XVII pro řadu B připravenou v korundu a v tabulce XVIII pro řadu C připravenou v platině a jejich závislosti na obsahu Fe₂O₃ pak na obrázcích 65 a 66.

Tab. XVII: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada B) připravených v korundovém kelímku.

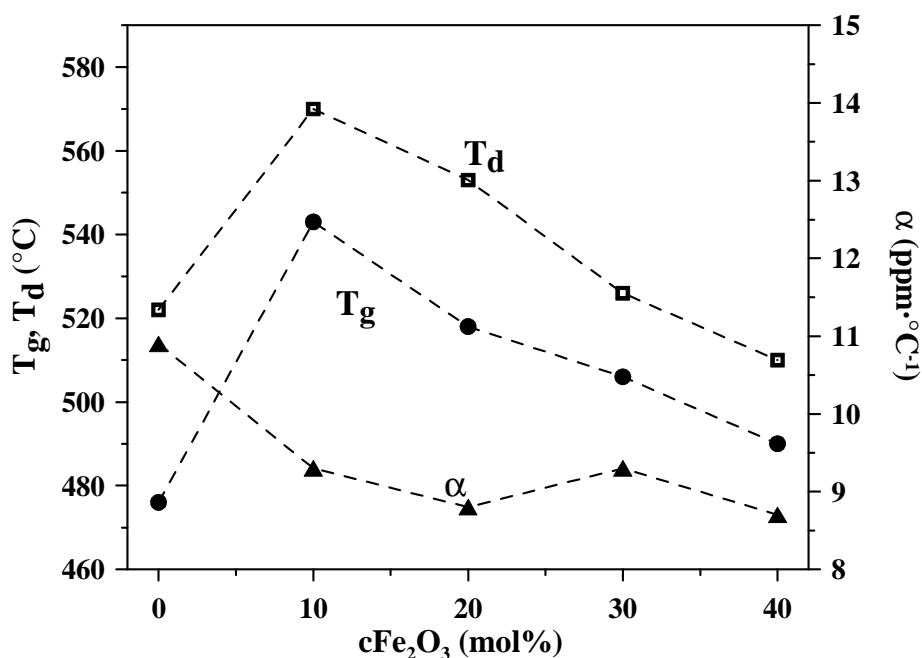
Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%			ppm·°C ⁻¹	°C	
AR Fe0K	40	0	60	10,9	535	556
AR Fe05K	35	5	60	9,3	529	561
AR Fe10K	30	10	60	8,7	536	563
AR Fe15K	25	15	60	8,4	520	556
AR Fe20K	20	20	60	8,6	510	538
AR Fe25K	15	25	60	8,2	505	527
AR Fe30K	10	30	60	8,9	500	520
AR Fe35K	5	35	60	9,0	496	510
AR Fe40K	0	40	60	9,2	492	512

Tab. XVIII: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C) připravených v platinovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%			ppm·°C ⁻¹	°C	
AR Fe0Pt	40	0	60	10,9	476	522
AR Fe10Pt	30	10	60	9,3	543	570
AR Fe20Pt	20	20	60	8,8	518	553
AR Fe30Pt	10	30	60	9,3	506	526
AR Fe40Pt	0	40	60	8,7	490	510



Obr. 65: Teplota skelné transformace (T_g), dilatometrická teplota měknutí (T_d) a koeficient teplotní roztažnosti (α) v závislosti na obsahu Fe_2O_3 vzorků skel řady B $(40-b)MgO-bFe_2O_3-60P_2O_5$ připravených v korundovém kelímku.



Obr. 66: Teplota skelné transformace (T_g), dilatometrická teplota měknutí (T_d) a koeficient teplotní roztažnosti (α) v závislosti na obsahu Fe_2O_3 vzorků skel řady C $(40-b)MgO-bFe_2O_3-60P_2O_5$ připravených v platinovém kelímku.

Z tabulky XVII a obrázku 65 je patrné, že teplota skelného přechodu a dilatační teplota měknutí v řadě B je až do obsahu 10 mol% Fe_2O_3 téměř stejná, poté začne klesat až na hodnotu 492 °C. Pokud porovnáme teplotu skelného přechodu naměřenou pomocí termodilatometrie a pomocí DTA, tak zjistíme, že vykazují stejný trend a teploty naměřené pomocí DTA jsou o něco málo vyšší, než ty získané termodilatometrií, což souvisí s odlišným způsobem měření a vyhodnocování křivek. Koeficient teplotní roztažnosti je v řadě B pro všechna skla přibližně stejný s výjimkou skla bez oxidu železitého.

U skel řady C připravovaných v platině je vidět z tabulky XVIII a obrázku 66, že koeficient tepelné roztažnosti je podobný jako u skel řady B připravovaných v korundu, teploty skelného přechodu jsou mírně vyšší. Výjimku zde tvoří sklo bez oxidu železitého, které se ale, jak už bylo uvedeno dříve, nepodařilo připravit v přesném složení a naměřené hodnoty tak nekorespondují s ostatními výsledky.

Porovnáním výsledků z TD obou kompozičních řad je vidět, že vycházejí podobně. Na chování vzorků skel během TD analýzy nemá tedy přítomnost Al_2O_3 téměř vliv.

Změna teploty skelného přechodu při záměně MgO za Fe_2O_3 je pravděpodobně souvisí s poklesem síly vazeb ve skelné struktuře (energie vazeb Mg-O $363,2 \pm 12,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vazeb Fe-O pak $219,54 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [67]) a zesíťování skelné struktury oktaedry a deformovanými oktaedry železa.

Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu byla provedena za experimentálních podmínek popsanych v kapitole kap. 3.7.3. Žárově mikroskopické křivky byly získány analýzou zkušebního tělíška vylisovaného z práškového vzorku pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce 3 mm. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HMTA v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty druhé deformační teploty, $T_{\text{def}(2)}$ a teploty tečení, T_f . Získané hodnoty $T_{\text{def}(2)}$, a T_f pro všechna studovaná skla pak v tabulkách XIX (řada B) a XX (řada C).

Na obrázku 67 je pak závislost teploty tečení pro skla řad B a C připravovaná v korundu a platině v závislosti na jejich složení. Teploty dosahují minima ve středu kompoziční řady, což souvisí s tím, že skla ve středu kompoziční řady se dala připravovat při nejnižších teplotách tavení. Skla připravovaná v korundu mají teploty tečení vyšší pravděpodobně z důvodu přítomnosti iontů Al^{3+} ve skle. Vzhledem k tomu, že teplota tečení závisí na stupni krystalizace

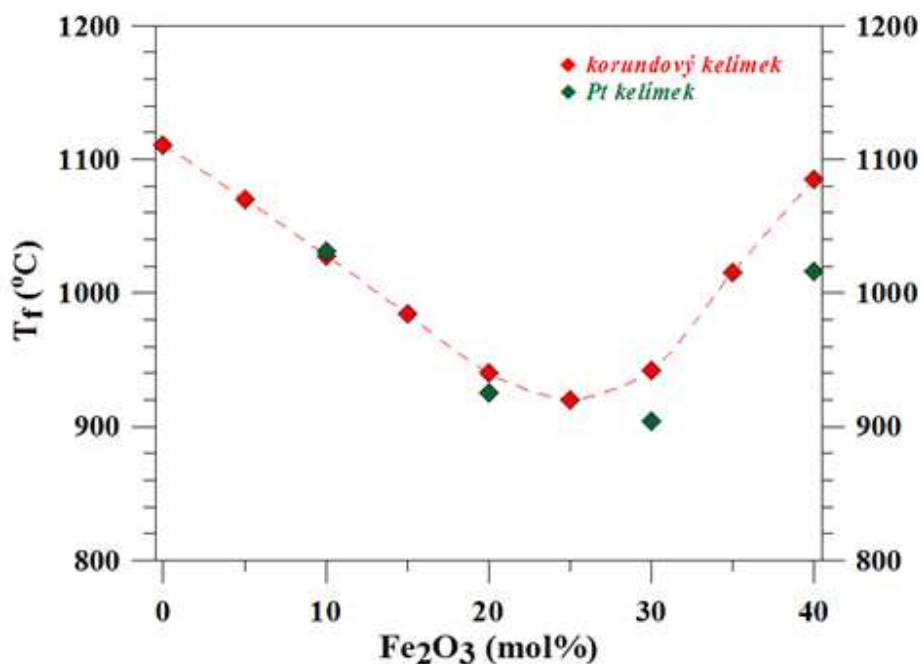
vzorku (krystalické vzorky tečou při vyšších teplotách než vzorky částečně skelné), je jedno z možných vysvětlení to, že ionty Al^{3+} ve vzorku iniciují krystalizaci, a proto vzorky s obsahem 20 a více mol% Fe_2O_3 připravené v korundu krystalizují dříve (viz obr. 51), a stupeň dosažené krystalizace přechlazené taveniny je u vzorků řady B vyšší.

Tab. XIX: Druhé deformační teploty, $T_{\text{def}(2)}$ a teploty tečení, T_f získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel kompoziční řady $(40\text{-}b)\text{MgO}\text{-}b\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada B) připravených v korundovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def2} ± 8	T _f ± 3
	mol%			°C	
AR Fe0K	40	0	60	633	1111
AR Fe05K	35	5	60	664	1070
AR Fe10K	30	10	60	646	1028
AR Fe15K	25	15	60	630	984
AR Fe20K	20	20	60	544	940
AR Fe25K	15	25	60	618	920
AR Fe30K	10	30	60	843	942
AR Fe35K	5	35	60	888	1015
AR Fe40K	0	40	60	909	1085

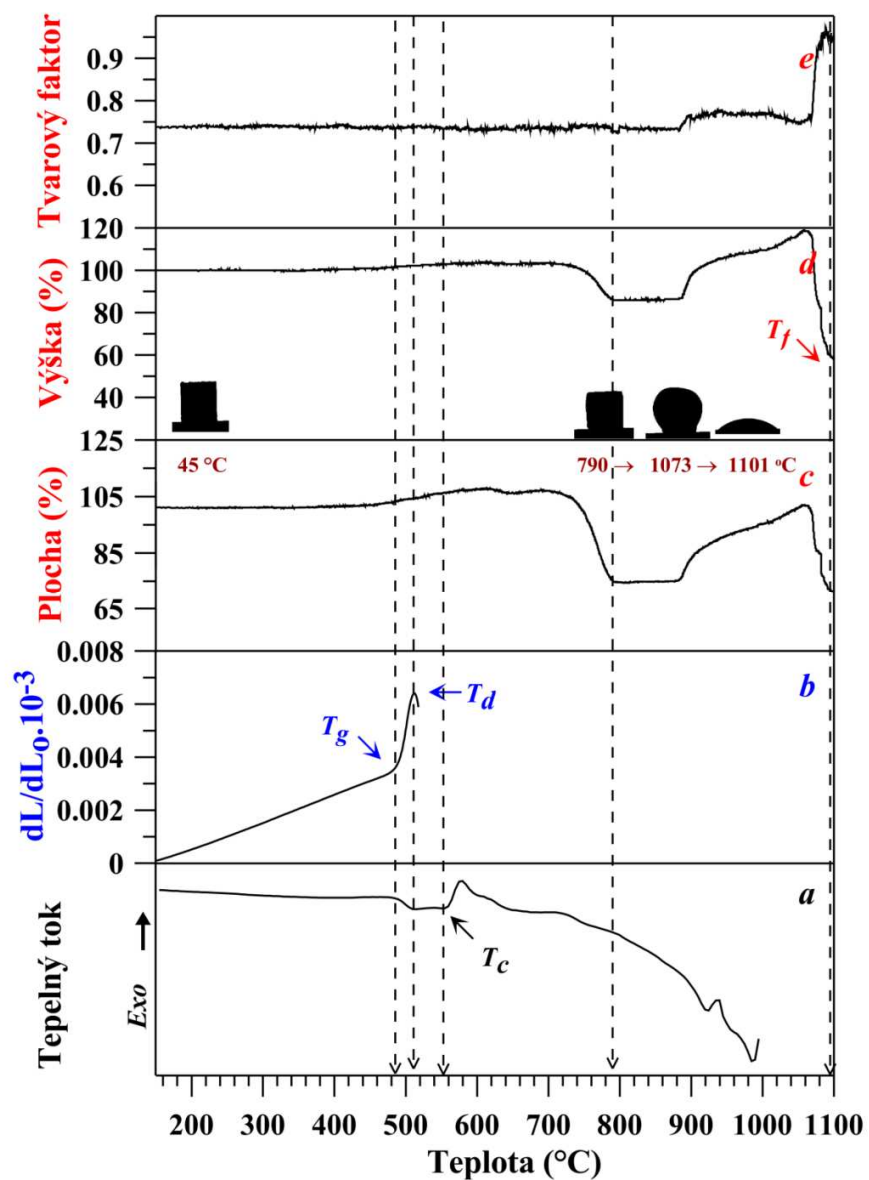
Tab. XX: Druhé deformační teploty, $T_{\text{def}(2)}$ a teploty tečení, T_f získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel kompoziční řady $(40\text{-}c)\text{MgO}\text{-}c\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada C) připravených v platinovém kelímku.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def2} ± 8	T _f ± 3
	mol%			°C	
AR Fe0Pt	40	0	60	788	-
AR Fe10Pt	30	10	60	676	1046
AR Fe20Pt	20	20	60	651	971
AR Fe30Pt	10	30	60	629	904
AR Fe40Pt	0	40	60	746	1016

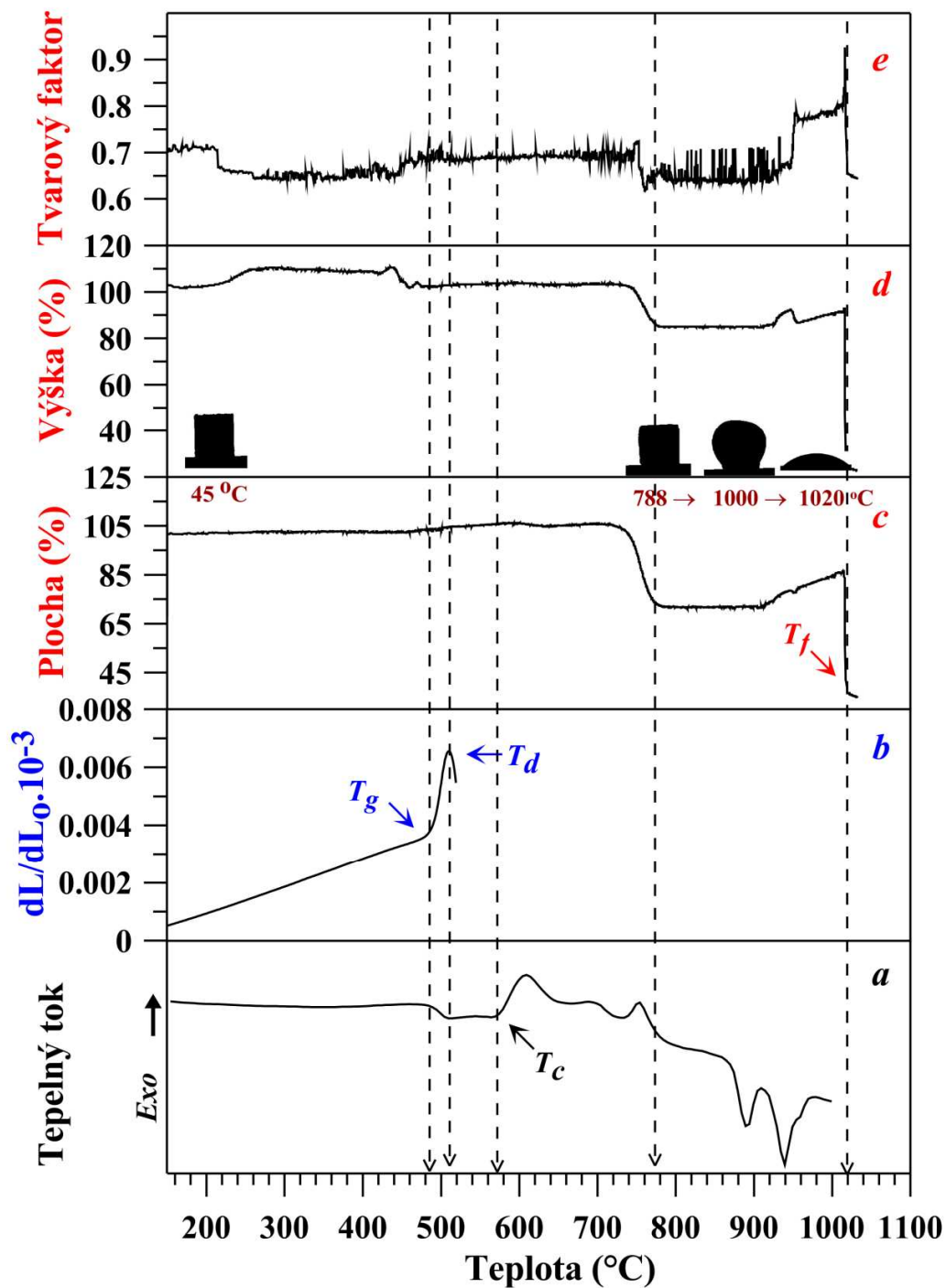


Obr. 67: Teplota tečení, T_f , pro skla řad B a C připravená v korundu a platině v závislosti na složení.

Na obrázcích 68 a 69 je porovnání výsledků z DTA, termodilatometrie a HSM pro skla AR Fe40K a AR Fe40Pt o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$. Na těchto obrázcích vidíme, jak se projevuje dosažení teploty skelného přechodu na DTA křivkách a TD křivkách – T_g z TD křivky odpovídá onsetu T_g z DTA křivky, na HSM křivkách se prakticky neprojevuje. Krystalizační teplota se pak na HSM křivkách také neprojevívá. Konec poklesu křivek výšky a plochy průmětu vzorku odpovídá konci slinování vzorku a na DTA křivkách odpovídá přibližně konci krystalizace vzorku.



Obr. 68: Porovnání výsledků z DTA (a), termidilatometrie (b) a HSM – plocha průmětu vzorku (c), výška vzorku (d) a tvarový faktor v závislosti na teplotě pro vzorek AR Fe40K o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ připravený v korundovém kelímku.



Obr. 69: Porovnání výsledků z DTA (a), termidilatometrie (b) a HSM – plocha průmětu vzorku (c), výška vzorku (d) a tvarový faktor v závislosti na teplotě pro vzorek AR Fe40Pt o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ připravený v platinovém kelímku.

4.3 Skla systému MgO-Fe₂O₃-B₂O₃-P₂O₅

4.3.1 Charakteristika vzorků skel

Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) bylo připraveno 5 homogenních vzorků skel v kompoziční řadě D: (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (d = 0; 5; 10; 15; 20 mol%) a řadě E: 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (e = 0; 5; 10; 15; 20 mol%). Vzorky byly označeny jako AR FeB0 – AR FeB20, respektive AR B0 – AR B20. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny v tabulkách XXI a XXII. Teplota tavení byla v rozmezí 1200 – 1400 °C, v řadě D klesala s růstem obsahu oxidu železitého, v řadě E stoupala s růstem obsahu oxidu boritého. Změřené hmotnostní úbytky během přípravy skel byly přibližně do 4 hm%.

Tab. XXI: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (řada D).

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%				
AR FeB0	40	0	10	50	bezbarvé sklo
AR FeB05	35	5	10	50	hnědé sklo
AR FeB10	30	10	10	50	černé sklo
AR FeB15	25	15	10	50	černé sklo
AR FeB20	20	20	10	50	černé sklo

Tab. XXII: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (řada E).

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%				
AR B0	20	20	0	60	černé sklo
AR B05	20	20	5	55	černé sklo
AR B10	20	20	10	50	černé sklo
AR B15	20	20	15	45	černé sklo
AR B20	20	20	20	40	černé sklo

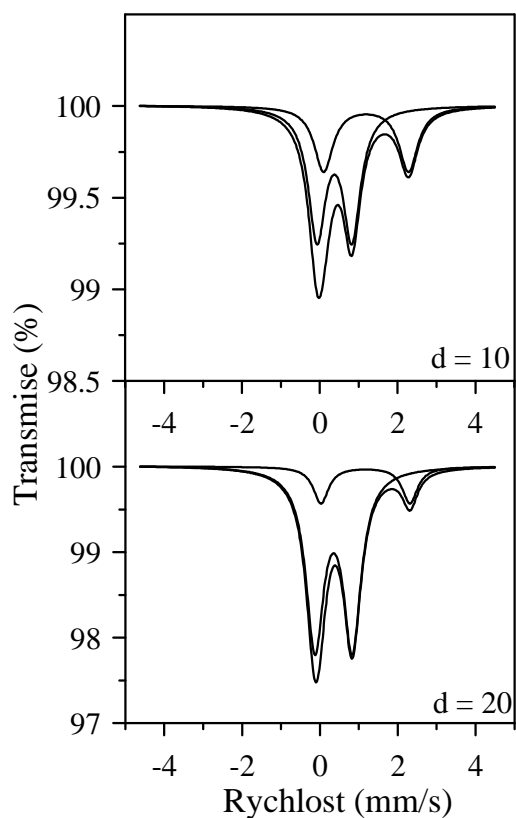
Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byly proměřeny vybrané vzorky z řad D a E, které obsahovaly oxid železitý. Tato metoda byla určena k zjištění poměru iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vzorcích, dále ke zjištění izomerního posunu a kvadrupólového štěpení pro určení koordinace iontů ve skelné struktuře. Mössbauerova spektra pro řady D a E jsou na obrázcích 70 a 71. Hodnoty izomerního posunu, kvadrupólového štěpení a poměru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jsou pro jednotlivé řady uvedeny v tabulkách XXIII a XXIV. Hodnoty izomerního posunu pro ideální koordinace Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů jsou uvedeny v kapitole 4.2.2.

Tab. XXIII: Izomerní posun, kvadrupólové štěpení a poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ řady (40-d) $\text{MgO-dFe}_2\text{O}_3$ -10 B_2O_3 -50 P_2O_5 (řada D).

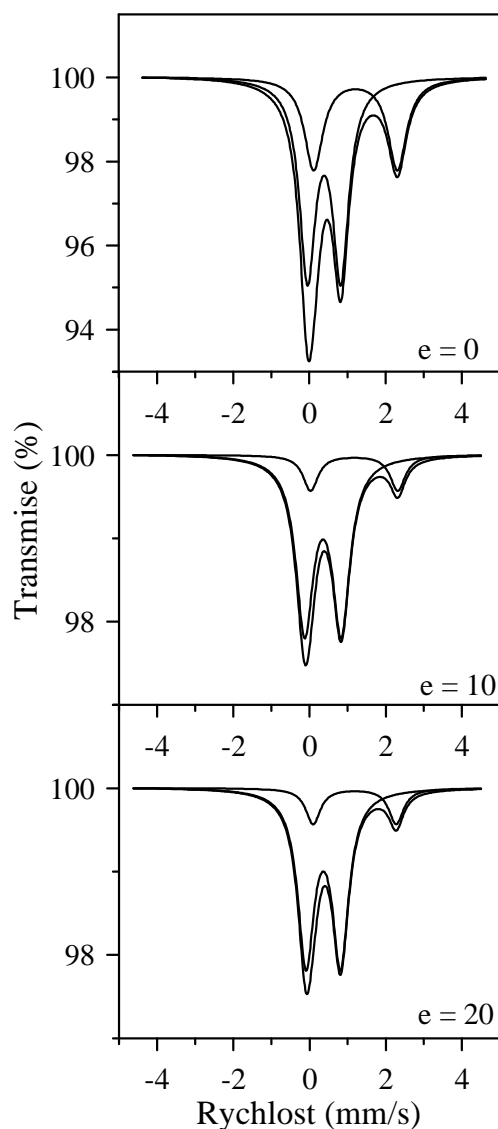
Vzorek	MgO	Fe_2O_3	B_2O_3	P_2O_5	δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)		QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)		Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
					Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
AR FeB10	30	10	10	50	1,19	0,38	2,18	0,90	1,86
AR FeB20	20	20	10	50	1,18	0,36	2,18	0,91	5,25

Tab. XXIV: Izomerní posun, kvadrupólové štěpení a poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ řady 20 MgO -20 Fe_2O_3 -e B_2O_3 -(60-e) P_2O_5 (řada E).

Vzorek	MgO	Fe_2O_3	B_2O_3	P_2O_5	δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)		QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)		Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
					Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
AR B0	20	20	0	60	1,21	0,39	2,20	0,87	3,34
AR B10	20	20	10	50	1,18	0,36	2,18	0,91	5,25
AR B20	20	20	20	40	1,17	0,35	2,29	0,96	5,67



Obr. 70: Mössbauerova spektra řady (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (řada D).



Obr. 71: Mössbauerova spektra řady 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (řada E).

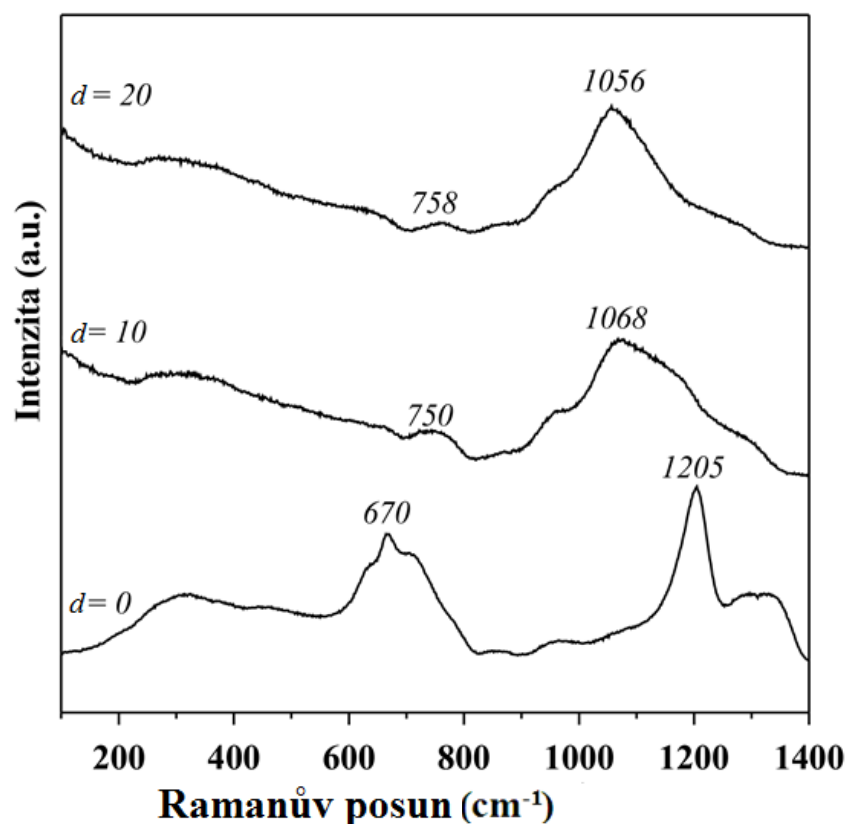
Naměřené hodnoty izomerního posunu iontů Fe²⁺ v rozmezí hodnot 1,17 – 1,21 mm·s⁻¹ ukazují, že tyto ionty se ve sklech vyskytují v oktaedrické a deformované oktaedrické koordinaci. U iontů Fe³⁺ byl naměřen izomerní posun v rozmezí 0,35 – 0,39 mm·s⁻¹, což ukazuje na deformovanou oktaedrickou a tetraedrickou koordinaci. Oproti sklům z řad B (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ v korundu a C (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ v platině je izomerní posun o něco nižší, oktaedrická koordinace iontů Fe³⁺ je tak více deformovaná a posun k tetraedrické koordinaci výraznější.

Hodnoty kvadrupólového štěpení pro Fe^{2+} ionty jsou opět větší než hodnoty pro Fe^{3+} ionty, což souvisí s tím, že Fe^{2+} ionty ztrácí symetrii kvůli elektronu navíc [58].

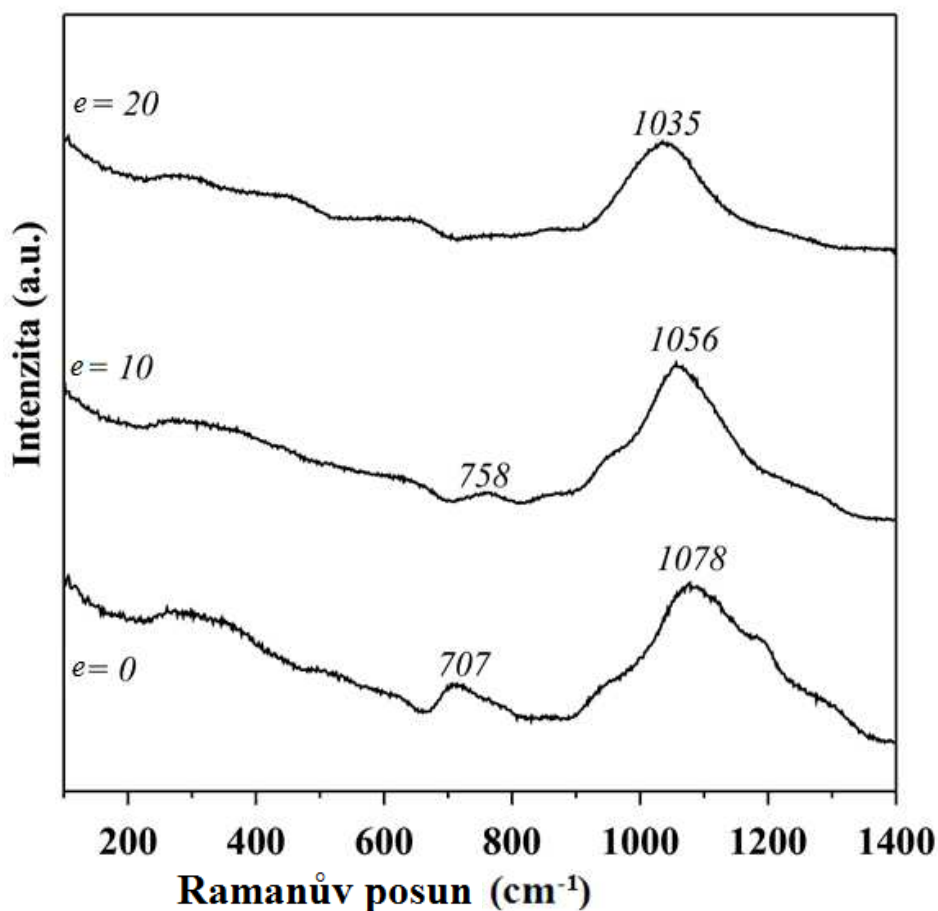
Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ v řadě D s růstem obsahu Fe_2O_3 ve skle roste. V řadě E tento poměr roste s růstem obsahu B_2O_3 ve skle. Naměřené hodnoty ukazují, že přítomnost oxidu boritého a vyššího obsahu oxidu železitého potlačují reakci, kdy se mění kationt Fe^{3+} na kationt Fe^{2+} (podle rovnice $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$). V předchozích řadách B a C nebyl B_2O_3 přítomen, proto se efekt vyššího obsahu Fe_2O_3 neprojevil. Může to také souviset s tím, že záměnou P_2O_5 za B_2O_3 klesá počet kyslíků ve skelné struktuře, a tak se železo vyskytuje více ve formě tetraedricky koordinovaného Fe^{3+} , než ve formě oktaedricky koordinovaného Fe^{2+} .

4.3.2 Studium struktury skel

Na obrázku 72 jsou Ramanova spektra skel řady D $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$. Na obrázku 73 jsou Ramanova spektra skelných vzorků řady E $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 72: Ramanova spektra skel řady $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada D).



Obr. 73: Ramanova spektra skel řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada E).

Na obrázku 72 je vidět, že vibrační pás odpovídající symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku v metafosforečnanových strukturních celcích typu Q^2 má ve skle bez oxidu železitého maximum při 1205 cm^{-1} . Je zde také patrný vibrační pás při $\approx 1290\text{ cm}^{-1}$. Tento pás odpovídá antisymetrické valenční vibraci $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku ve fosforečnanových strukturních celcích Q^2 . Ve středně-frekvenční oblasti spekter je pak vibrační pás s maximum 670 cm^{-1} přiřazovaný symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q^2 . S růstem obsahu oxidu železitého ve sklech se objevuje pás při $1056/1068\text{ cm}^{-1}$, který přísluší symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$ nemůstkových atomů kyslíku v koncových strukturních celcích typu Q^1 . Zároveň s ním se objevuje pás při $750/758\text{ cm}^{-1}$, který patří k symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosfátových strukturních celků Q^1 . Dochází tedy

k postupné depolymerizaci fosforečnanových strukturních řetězců s rostoucí obsahem Fe_2O_3 , kdy se fosforečnanové strukturní jednotky Q^n mění na fosforečnanové strukturní jednotky Q^{n-1} .

U skel řady E (obr. 73) je z obrázku zřejmé, že u vzorku o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ je dominantní pás při 1078 cm^{-1} , který přísluší symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$ nemůstkových atomů kyslíku v koncových strukturních celcích typu Q^1 . Po jeho obou stranách můžeme vidět pásy příslušející symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku celcích Q^0 (při nižším vlnočtu) a Q^2 (při vyšším vlnočtu), část celků Q^1 tedy pravděpodobně disproportionuje na celky Q^0 a Q^2 podle rovnice $2Q^1 \rightarrow Q^0 + Q^2$, podobně jako v řadách B a C a literatuře [71,72]. Se zvyšujícím se obsahem boru ve skle pak dochází k posunu maxima dominantního pásu směrem k nižším vlnočtům, klesá tak obsah celků Q^1 a roste obsah celků Q^0 .

4.3.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

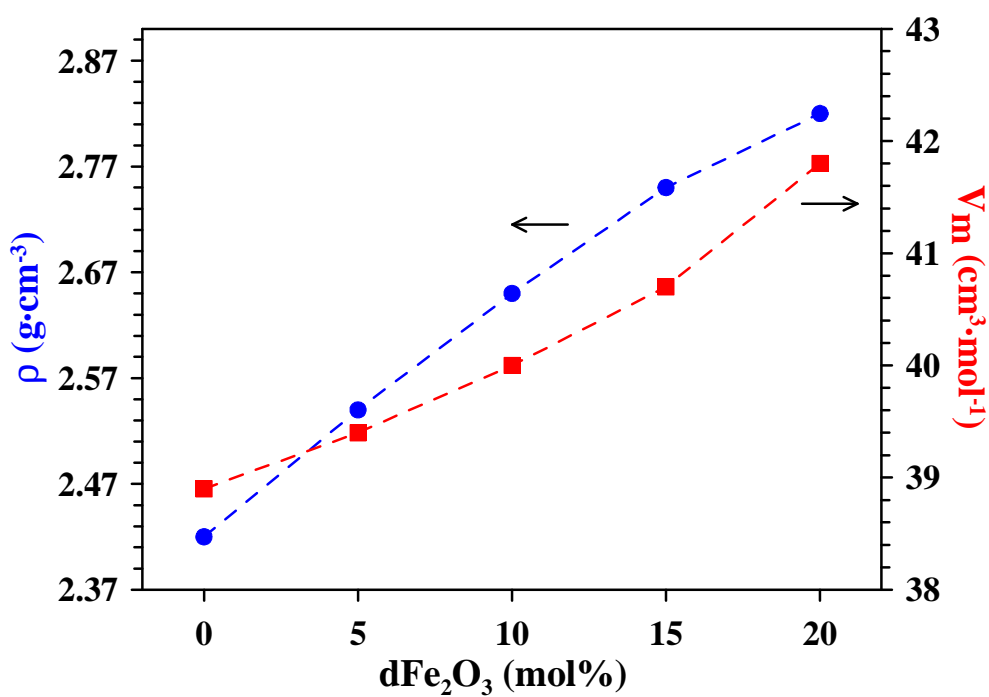
Měrná hmotnost skel, ρ a molární objem, V_M , byly zjišťovány postupem uvedeným v kap. 3.4. Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro skla připravená v rámci jednotlivých kompozičních řad jsou uvedeny v tabulkách XXV a XXVI, kompoziční závislosti hodnot ρ a V_M na pak na obrázcích 74 a 75.

Tab. XXV: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada D).

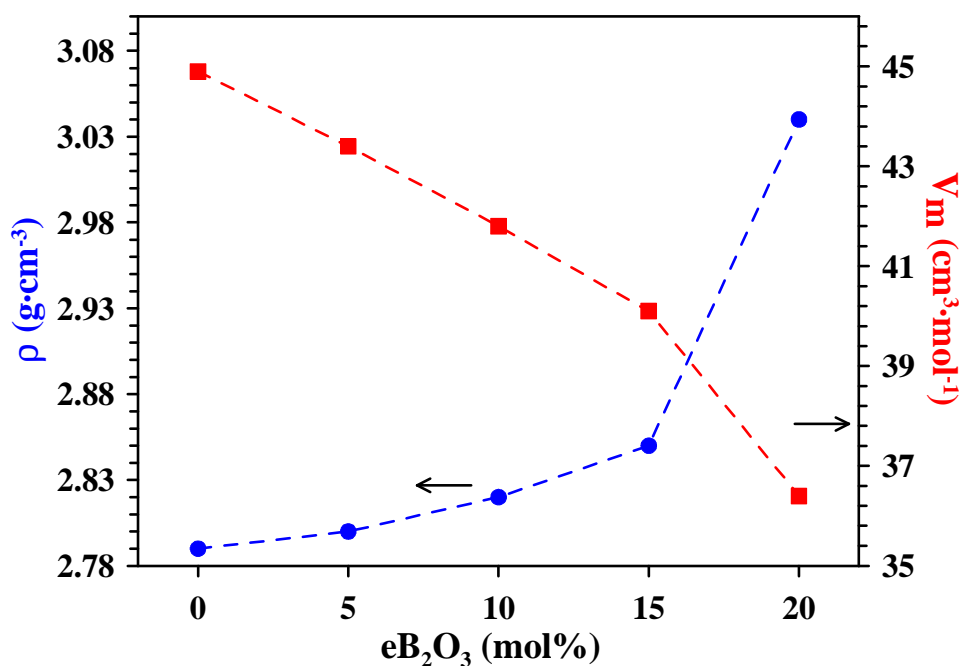
Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%				$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
AR FeB0	40	0	10	50	2,42	38,9
AR FeB05	35	5	10	50	2,54	39,4
AR FeB10	30	10	10	50	2,65	40,0
AR FeB15	25	15	10	50	2,75	40,7
AR FeB20	20	20	10	50	2,82	41,8

Tab. XXVI: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada E).

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%				$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
AR B0	20	20	0	60	2,79	44,9
AR B05	20	20	5	55	2,80	43,4
AR B10	20	20	10	50	2,82	41,8
AR B15	20	20	15	45	2,85	40,1
AR B20	20	20	20	40	3,04	36,4



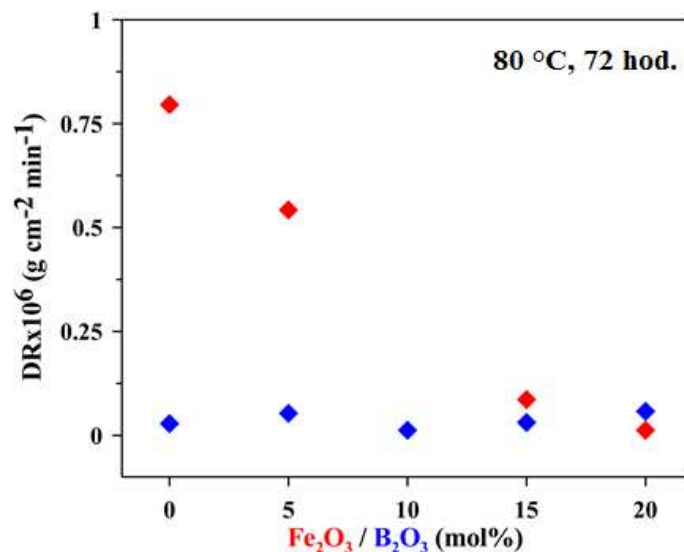
Obr. 74: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada D).



Obr. 75: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{eB}_2\text{O}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada E).

V řadě D roste s růstem obsahu oxidu železitého hustota (nahrazujeme lehčí oxid těžším) i molární objem (nahrazujeme oxid se dvěma atomy za oxid s pěti atomy). V řadě E s růstem obsahu oxidu boritého ve skle roste jeho hustota (přestože nahrazujeme těžší oxid lehčím) a klesá jeho molární objem (zde nahrazujeme oxid se sedmi atomy za oxid s pěti atomy), sklo se tak stává kompaktnějším.

Chemická odolnost skel byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorky skel byly ve vodě ponechány tři dny při teplotě 80 °C. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku pro skla řad D a E jsou na obrázku 76.



Obr. 76: Rychlost rozpouštění skel řady D (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (červeně) a skel řady E 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (modře) v závislosti na složení skla, rozpouštěno při 80 °C po dobu 72 hodin.

Na obrázku 76 vidíme, že u skel řady D se jejich odolnost zvyšuje s růstem obsahu oxidu železitého ve skle. Výjimku tvoří sklo o složení 30MgO-10Fe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (AR FeB10), jehož rozpustnost se nedala zjistit ani při opakovaném měření. Rozpustnost tohoto skla se pohybuje v rozmezí $0,54 \cdot 10^{-6}$ - $0,09 \cdot 10^{-6}$ g·cm⁻²·min⁻¹ (jak můžeme odvodit od odolnosti ostatních skel řady), ale sklo během rozpouštění praskalo. Skla řady E měla rychlost rozpouštění velmi malou a tato rychlost se prakticky neměnila s růstem obsahu B₂O₃ ve skle. Odolnost skel proti rozpouštění ve vodě je srovnatelná s odolností běžného plochého sodno-vápenatého křemičitého skla [35,79] (skla bez Fe₂O₃ nebo s jeho obsahem do 5 mol%), nebo dokonce vyšší. Porovnáním skel s 20 mol% Fe₂O₃/B₂O₃ je vidět, že sklo s nižším obsahem boru má o něco vyšší chemickou odolnost (i s přihlédnutím k chybě měření $0,2 \cdot 10^{-7}$ g·cm⁻²·min⁻¹), než sklo s vyšším obsahem, obsah B₂O₃ nad 10 mol% odolnost skla tedy snižuje.

4.3.4 Studium termického chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

Analýzy byly provedeny na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel jsou uvedeny na obrázku 77 pro řadu D a na obrázku 78 jsou DSC křivky skel řady E. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace T_g (midpoint), teploty počátku krystalizačního píku T_c (onset), teploty maxim krystalizačních píků T_p a teploty tání T_m vzniklých krystalických fází, jako extrapolované náběhy prvních píků odpovídajících tání (onset). Hodnoty těchto teplot odečtené z DSC křivek získaných při ohřevu ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) práškových vzorků skel o střední velikosti částic $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$ (kap. 3.3, 3.7.2) jsou uvedeny v tabulce XXVII pro řadu D a v tabulce XXVIII pro řadu E.

Tab. XXVII: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (40-d) $\text{MgO-dFe}_2\text{O}_3\text{-10B}_2\text{O}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ (řada D) při rychlosti ohřevu $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

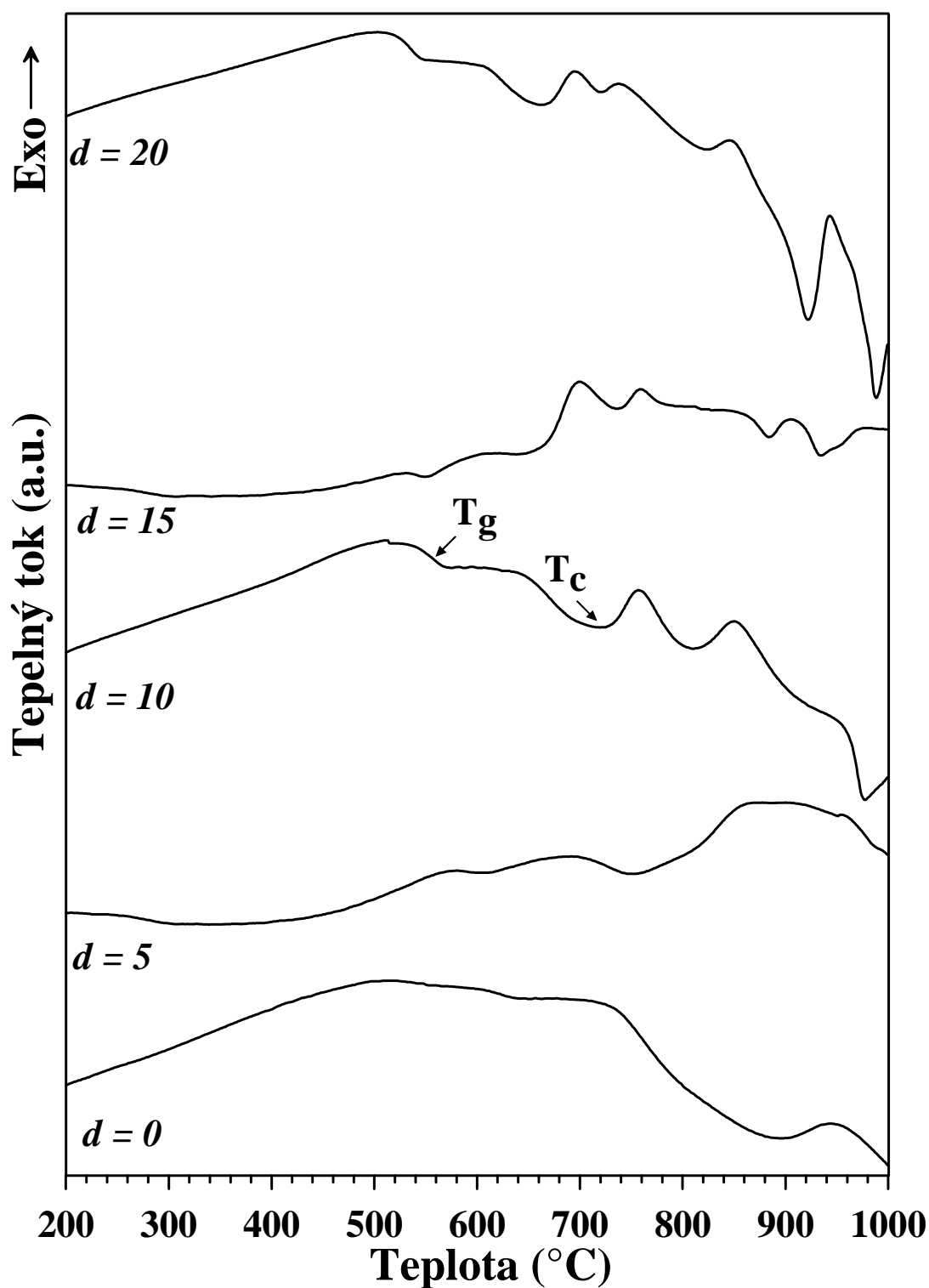
Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%				°C				
AR FeB0	40	0	10	50	620	-	-	-	-
AR FeB05	35	5	10	50	595	763	877	-	168
AR FeB10	30	10	10	50	551	734	757	962	183
AR FeB15	25	15	10	50	542	662	700	858	120
AR FeB20	20	20	10	50	535	675	695	854	140

$$* \Delta T = T_c - T_g$$

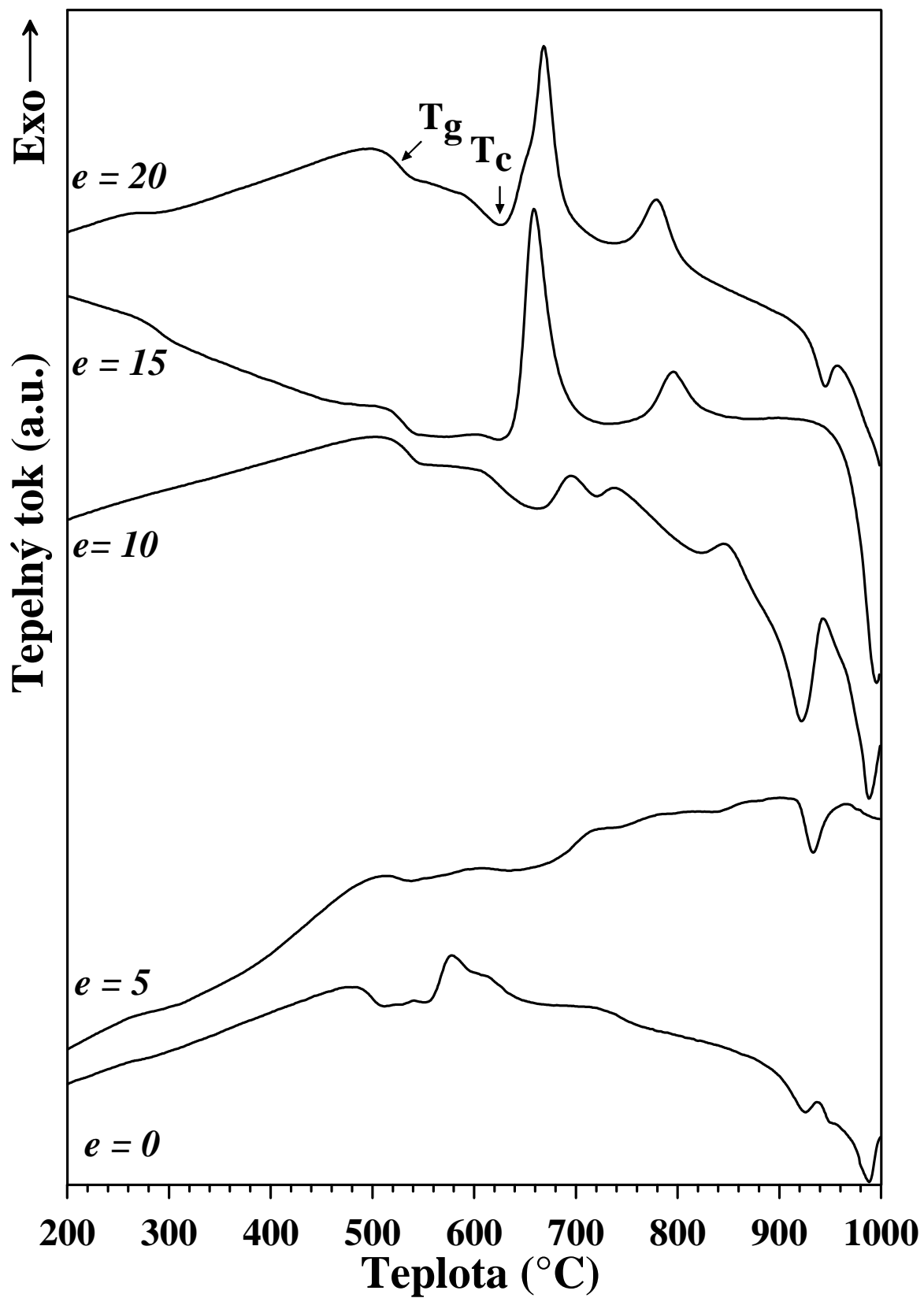
Tab. XXVIII: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady $20\text{MgO-20Fe}_2\text{O}_3\text{-eB}_2\text{O}_3\text{-(60-e)P}_2\text{O}_5$ (řada E) při rychlosti ohřevu $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%				°C				
AR B0	20	20	0	60	499	560	578	896	61
AR B05	20	20	5	55	526	685	720	920	159
AR B10	20	20	10	50	535	675	695	854	140
AR B15	20	20	15	45	529	642	659	971	113
AR B20	20	20	20	40	526	656	669	930	130

$$* \Delta T = T_c - T_g$$



Obr. 77: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada D).



Obr. 78: DSC křivky práškových vzorků skel řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada E).

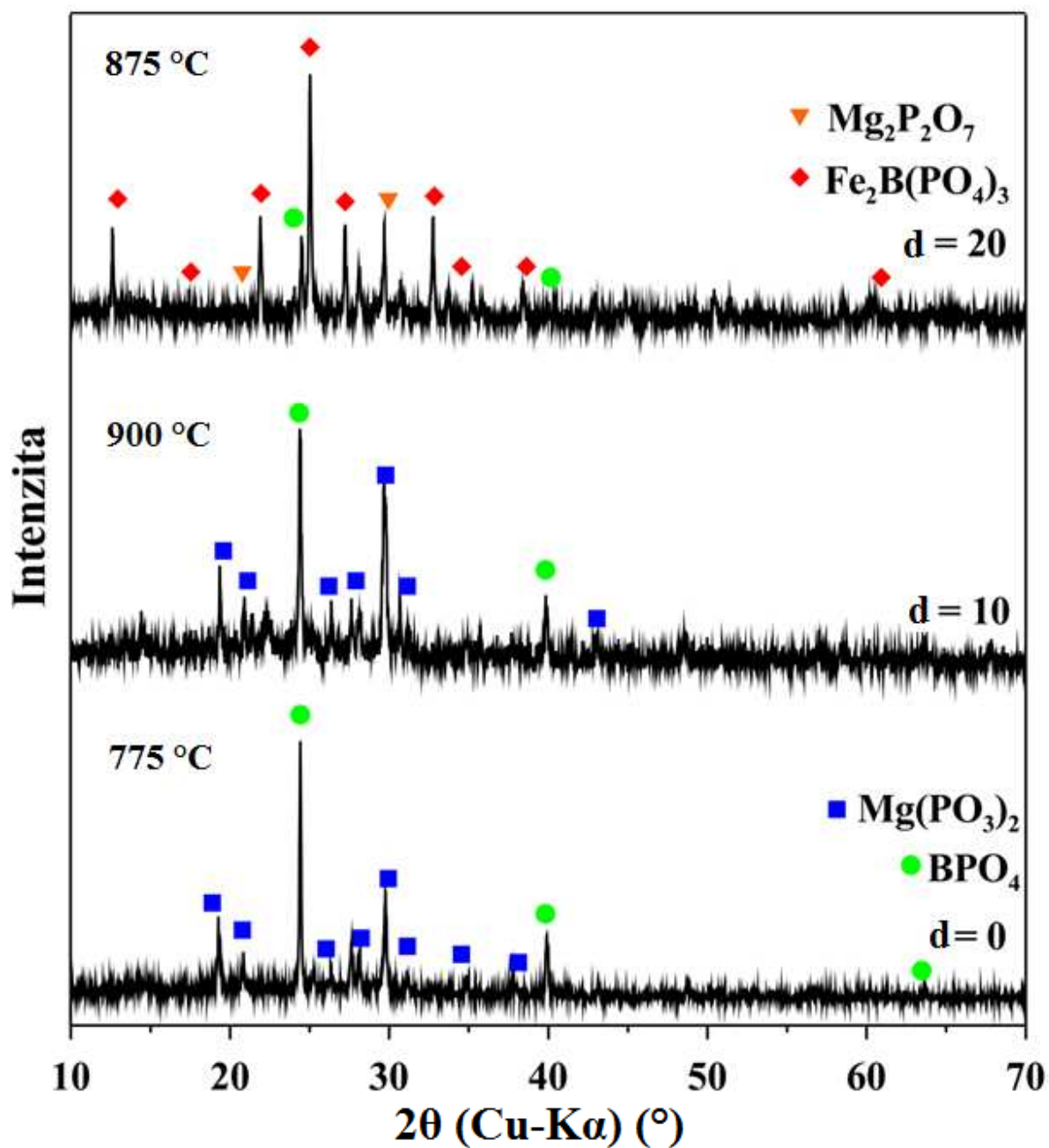
Z DSC křivek skel připravených v kompoziční řadě D: $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (obr. 77) vyplynulo, že ne všechna skla řady D, resp. jejich podchlazené kapaliny, za daných experimentálních podmínek při zahřívání krystalizují, u skla bez oxidu železitého není patrný krystalizační pík. Některé podchlazené kapaliny pak krystalizují i ve více krocích. Teplota skelného přechodu T_g klesá s růstem obsahu oxidu železitého ve sklech nejdříve rychle, od vzorku s obsahem 10 mol% Fe_2O_3 pomaleji. Krystalizační teplota T_c se u vzorku bez Fe_2O_3 nedá určit, s rostoucím obsahem Fe_2O_3 ve sklech pak pozvolna klesá v rozmezí od 763 ($d=5$) do 662 °C ($b=15$), u vzorku s 20 mol% Fe_2O_3 pozvolna roste. Teplota tání T_m není na křivkách prvních dvou vzorků patrná, poté mírně klesá s růstem obsahu oxidu železitého ve sklech. Termická stabilita skel byla posuzována na základě rozdílu teplot T_c a T_g (ΔT), přičemž vyšší hodnota parametru ΔT znamená vyšší termickou stabilitu. Nejvyšší odolnost vůči krystalizaci při ohřevu, tj. nejvyšší termická stabilita byla zjištěna u vzorku o složení $40\text{MgO}-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (AR FeB0).

Na obrázku 78 jsou DSC křivky skel připravených v kompoziční řadě E: $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$. Z křivek vyplývá, že všechna skla řady E, resp. jejich podchlazené kapaliny, při zahřívání krystalizují, některé podchlazené kapaliny pak krystalizují i ve více krocích. Teplota skelného přechodu T_g je nejnižší u skla bez B_2O_3 , poté s růstem jeho obsahu zůstává téměř stejná (~530 °C). Krystalizační teplota T_c je opět nejnižší u skla bez B_2O_3 , s růstem obsahu oxidu boritého vzroste ($e=5, 10$), pak klesá ($e=15, 20$). Teplota tání T_m není závislá na obsahu oxidu boritého ve sklech, nejnižší je u vzorku AR B10, nejvyšší u AR B15. Termická stabilita skel byla stejně jako v předchozím případě posuzována na základě rozdílu teplot T_c a T_g (ΔT). Nejvyšší odolnost vůči krystalizaci při ohřevu, tj. nejvyšší termická stabilita byla zjištěna u vzorku o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-55\text{P}_2\text{O}_5$ (AR B05).

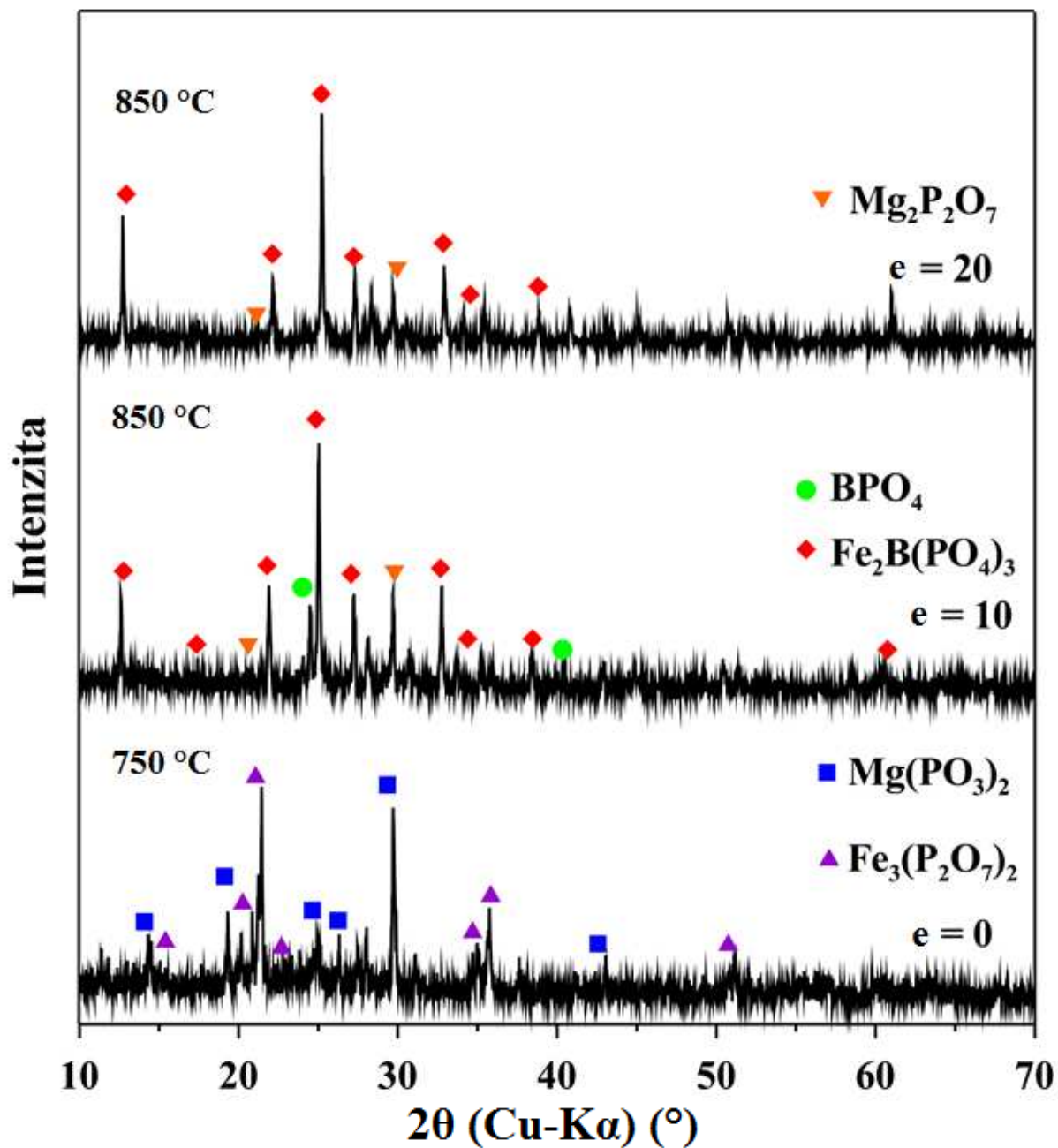
Analýza krystalických fází vzniklých izotermní teplotou skel (kap. 3.3) byla provedena rentgenovou difrakční metodou (kap. 3.8). Skla byla krystalizována v rozmezí 750 – 900 °C v závislosti na průběhu DTA křivek práškových vzorků. Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompozičních řadách D a E jsou uvedeny na obrázcích 79 a 80.

Z rtg difraktogramů uvedených na obrázku 79 je patrné, že podchlazená tavenina výchozího vzorku skla o složení $40\text{MgO}-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ připraveného v rámci kompoziční řady D ($40-$

d) $\text{MgO-dFe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ při zahřívání krystalizuje za vzniku $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ a BPO_4 . U skla o složení $20\text{MgO-}20\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ se pak objevují se sloučeniny $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Fe}_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$.



Obr. 79: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel řady $(40-d)\text{MgO-dFe}_2\text{O}_3\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada D) temperovaných při teplotách 775-900 °C (2 hod.).



Obr. 80: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ (řada E) temperovaných při teplotách 750-850 $^\circ\text{C}$ (2 hod.).

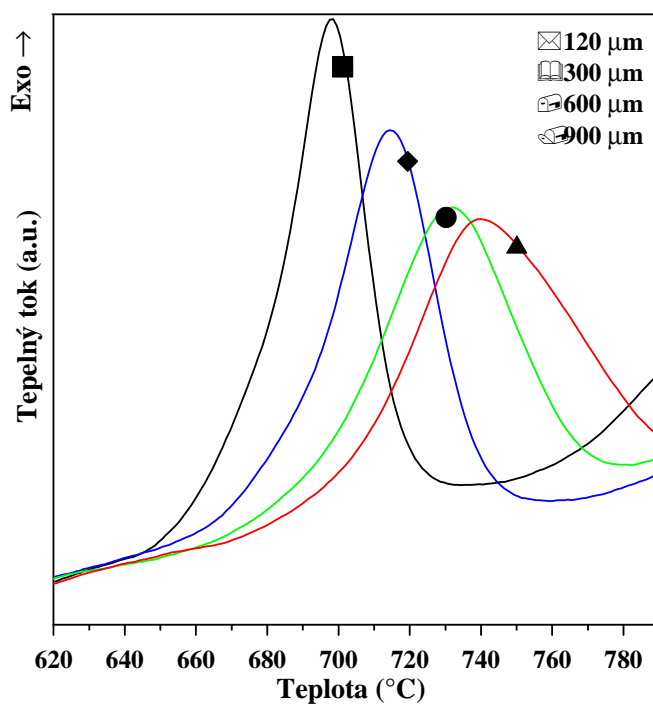
Z rtg difraktogramů uvedených na obr. 80 je patrné, že podchlazená tavenina výchozího skla bez oxidu boritého ($20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$) připraveného v rámci kompoziční řady E $20\text{MgO}-$

$20\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}e\text{B}_2\text{O}_3\text{-(60-e)}\text{P}_2\text{O}_5$ při zahřívání krystalizuje za vzniku $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ a $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ obsahuje železnatý kation Fe^{2+} , který se vyskytuje ve sklech, jak bylo prokázáno pomocí Mössbauerovy spektroskopie (kap 4.3.2). S přidavkem oxidu boritého se objevují difrakční linie krystalických sloučenin boru – BPO_4 a $\text{Fe}_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ a sloučeniny $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. U skla o složení $20\text{MgO-}20\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{P}_2\text{O}_5$ se pak vyskytují difrakční linie minimálně jedné krystalické sloučeniny, kterou se nepodařilo určit za pomoci databáze PDF4.

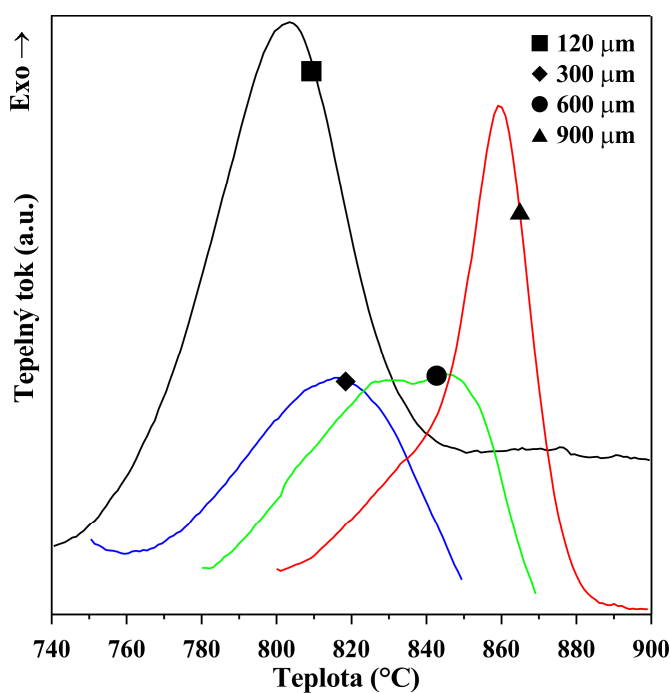
Vzorek AR B20 o složení $20\text{MgO-}20\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{P}_2\text{O}_5$ byl na základě průběhu DSC křivek vybrán ke studiu mechanismu krystalizace.

Mechanismus krystalizace (nukleace) skel byl studován jako i v případě vzorků z předchozích řad B a C pomocí tepelně-vodivostní DSC, metodou popsanou v práci [75]. Změny charakteru prvního a druhého krystalizačního píku na DSC křivkách v závislosti na zrnitosti vzorku skla (120, 300, 600 a $900\mu\text{m}$) jsou ukázány na obrázcích 81 a 82.

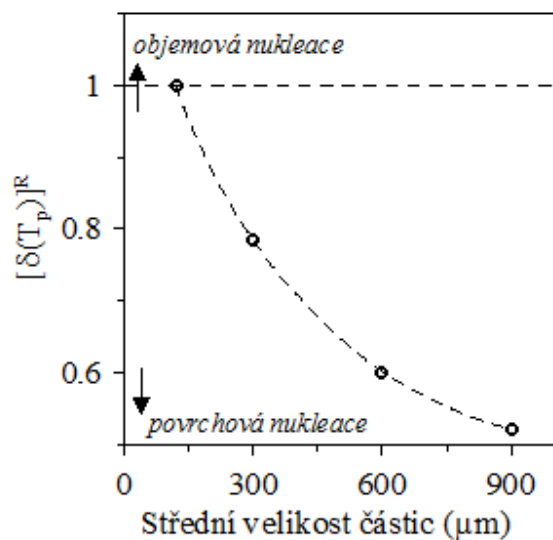
Závislosti redukovaných hodnot $[(\delta T)_p]^R$ a $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na střední velikosti částic byly vyhodnoceny pro první pík (obr. 81). Tyto závislosti jsou vyobrazeny na obrázcích 83 a 84. Obě tyto hodnoty s růstem střední velikosti částic klesají a ukazují tak na povrchový mechanismus krystalizace. Jednou z možností, jak vysvětlit situaci na obrázku 82, kde s růstem zrnitosti částic výška píku nejprve poklesne a poté opět vzroste, je pak to, že při daném způsobu zahřívání a změně zrnitosti vzorku dochází ke změně povrchového mechanismu krystalizace daných sloučenin na objemový mechanismus krystalizace. Pro určení, které krystalizační píky náležejí sloučeninám určeným pomocí rtg difrakce, byl vzorek AR B20 krystalizován při teplotě $680\text{ }^\circ\text{C}$ a analyzován pomocí rtg difrakce. U vzorku byly prokázány krystalické fáze $\text{Fe}_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. To tedy znamená, že první krystalizační pík je ve skutečnosti složen ze dvou píků sloučenin, které krystalizují povrchovým mechanismem. Pro potvrzení této skutečnosti byl tento vzorek proměřen pomocí DSC na práškových vzorcích ($\approx 10\text{ }\mu\text{m}$) za nižších rychlostí ohřevu – 3 a $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. DSC křivky získané při těchto rychlostech a křivka získaná při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jsou na obrázku 85. Zde je vidět, že při nižších rychlostech ohřevu skutečně dojde k rozdělení původního píku na dva různé píky příslušející sloučeninám $\text{Fe}_2\text{B}(\text{PO}_4)_3$ a $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



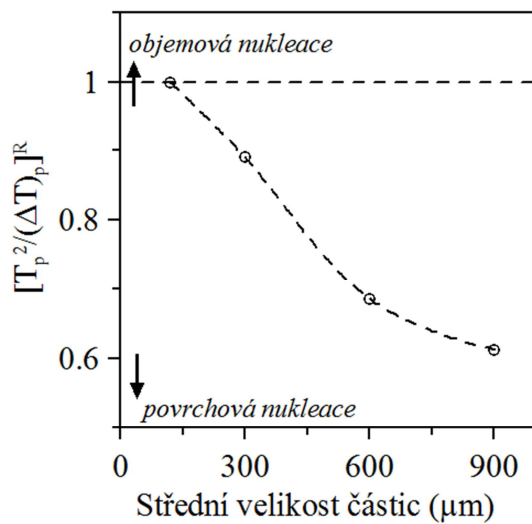
Obr. 81: Změna charakteru prvního krystalizačního píku vzorku skla $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (AR B20) v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



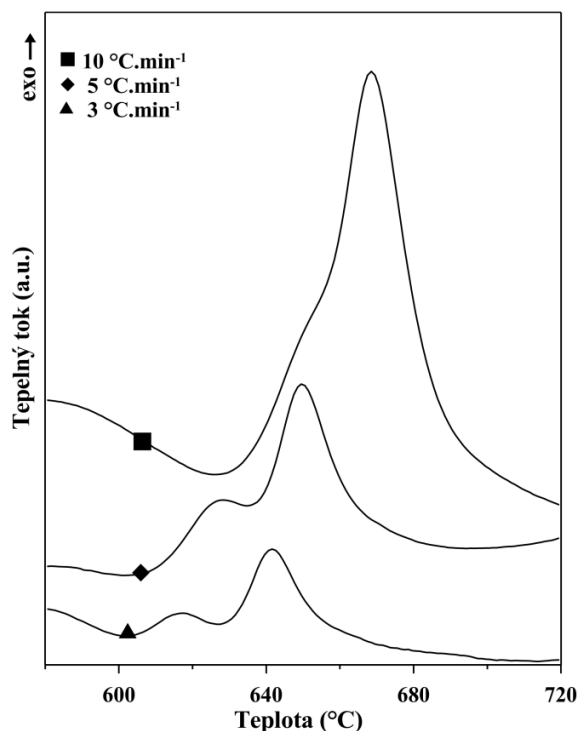
Obr. 82: Změna charakteru druhého krystalizačního píku vzorku skla $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (AR B20) v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



Obr. 83: Závislost redukované hodnoty výšky pík $[\delta(T_p)]^R$ na zrnitosti částic pro vzorek AR B20 ($20MgO-20Fe_2O_3-20B_2O_3-40P_2O_5$) pro první pík.



Obr. 84: Závislost redukované hodnoty parametru $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na zrnitosti částic pro vzorek AR B20 ($20MgO-20Fe_2O_3-20B_2O_3-40P_2O_5$) pro první pík.



Obr. 85: DSC křivky skla o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (AR B20) pro různé rychlosti ohřevu.

Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel na teplotě. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teplot skelné transformace, dilatometrických teplot měknutí, a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce XXIX pro řadu D a v tabulce XXX pro řadu E a jejich závislosti na obsahu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ pak na obrázcích 86 a 87.

Kompoziční závislosti hodnot T_g získaných z TD jsou obdobné jako závislosti získané z DSC křivek. Samotné hodnoty teplot skelné transformace odečtené z dilatometrických křivek byly podobné nebo mírně nižší než hodnoty zjištěné z křivek DSC, což souvisí jednak s odlišným principem obou metod termické analýzy, odlišnými experimentálními podmínkami, ale také s použitým způsobem odečtu hodnot T_g ze získaných termoanalytických křivek. Teploty T_g v řadě D s rostoucím obsahem Fe_2O_3 klesají v rozmezí 611 – 526 °C, stejně jako hodnoty dilatometrické teploty měknutí, T_d (646 – 550 °C). Pokles teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně poklesem síly vazeb ve skelné struktuře. Hodnoty T_g a T_d jsou vyšší jak

u srovnatelných skel řad (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada B) a (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C) z důvodu nárůstu energie vazeb ve skelné struktuře přidavkem B₂O₃ (energie vazeb Mg-O 363,2±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb Fe-O pak 219,54±10 kJ·mol⁻¹, vazeb B-O potom 808,8±20,9 kJ·mol⁻¹ a vazeb P-O 559,1±12,6 kJ·mol⁻¹ [67]).

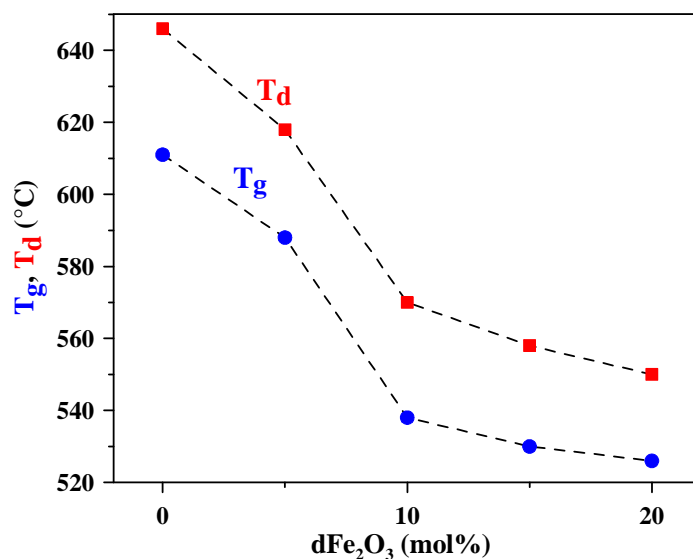
V kompoziční řadě E dosahují teploty T_g a T_d maxima při obsahu 5, respektive 10 mol% oxidu boritého. To může souviset s tím, že přidavkem B₂O₃ nejdříve dochází k nárůstu energie vazeb ve skelné struktuře, zároveň ale dochází k depolymerizaci fosforečnanových řetězců (viz obr. 73). S tím je spojeno snižování provázanosti skelné struktury, což se projeví maximem u měřených teplot. Koeficient teplotní roztažnosti α v teplotním rozmezí 150-250 °C je v rámci chyby měření v obou závislostech přibližně stejný pro všechny vzorky a dosahuje hodnot ≈ 7,4 – 8,9 ppm·°C⁻¹.

Tab. XXIX: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady D (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅.

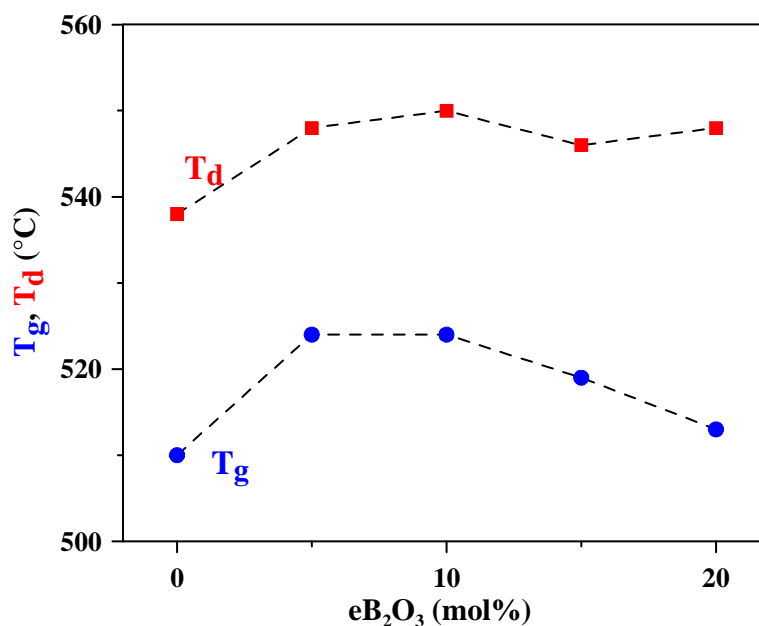
Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	α ± 0,5	T _g ± 2	T _d ± 2
	mol%				ppm °C ⁻¹	°C	
AR FeB0	40	0	10	50	8,9	611	646
AR FeB05	35	5	10	50	8,1	588	618
AR FeB10	30	10	10	50	8,5	538	570
AR FeB15	25	15	10	50	7,7	530	558
AR FeB20	20	20	10	50	8,3	524	550

Tab. XXX: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady E 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	α ± 0,5	T _g ± 2	T _d ± 2
	mol%				ppm °C ⁻¹	°C	
AR B0	20	20	0	60	8,6	510	538
AR B05	20	20	5	55	7,7	524	548
AR B10	20	20	10	50	8,3	524	550
AR B15	20	20	15	45	7,4	519	546
AR B20	20	20	20	40	7,5	513	548



Obr. 86: Teplota skelné transformace (T_g) a dilatometrická teplota měknutí (T_d) v závislosti na obsahu Fe_2O_3 vzorků skel řady D $(40-d)MgO-dFe_2O_3-10B_2O_3-50P_2O_5$.



Obr. 87: Teplota skelné transformace (T_g), dilatometrická teplota měknutí (T_d) a koeficient teplotní roztažnosti (α) v závislosti na obsahu ZnO vzorků skel řady E $20MgO-20Fe_2O_3-eB_2O_3-(60-e)P_2O_5$.

Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu byla provedena za experimentálních podmínek popsanych v kapitole kap. 3.7.3. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HMTA v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty sintrační teploty,

T_{def} , a teploty tečení, T_f . Získané hodnoty T_{def} a T_f pro všechna studovaná skla pak v tabulkách XXXI (řada D) a XXXII (řada E).

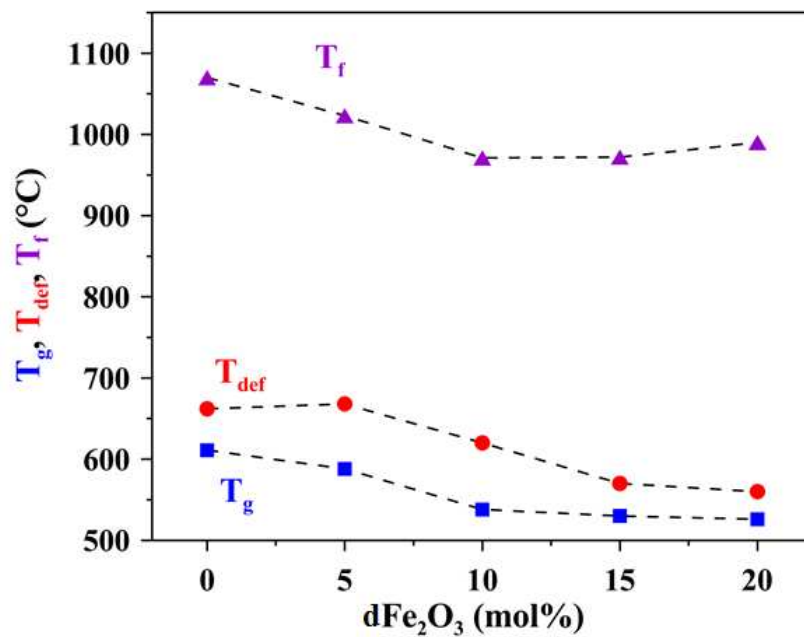
Tab. XXXI: Sintrační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f , získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady D $(40-d)\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def} ± 8	T _f ± 3
	[mol%]				(°C)	
AR FeB0	40	0	10	50	662	1070
AR FeB05	35	5	10	50	668	1023
AR FeB10	30	10	10	50	620	971
AR FeB15	25	15	10	50	570	972
AR FeB20	20	20	10	50	560	990

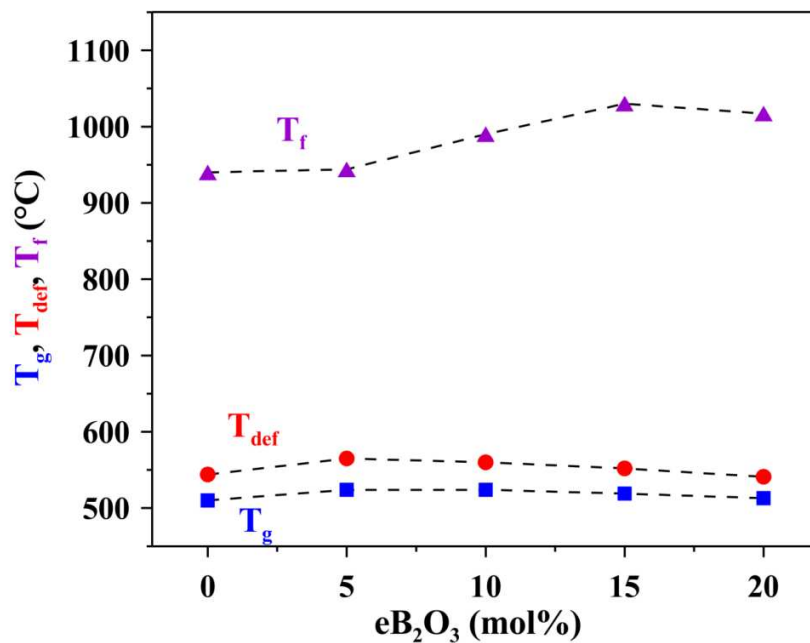
Tab. XXXII: Sintrační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f , získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady E $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$.

Vzorek	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def} ± 8	T _f ± 3
	[mol%]				(°C)	
AR B0	20	20	0	60	544	940
AR B05	20	20	5	55	565	944
AR B10	20	20	10	50	560	990
AR B15	20	20	15	45	552	1030
AR B20	20	20	20	40	541	1017

Na obrázcích 88 a 89 jsou tyto teploty uvedeny v závislosti na obsahu oxidu železitého/boritého ve skle společně s příslušnou teplotou skelného přechodu zjištěnou pomocí TD. Sintrační teplota byla vybrána proto, že se dá použít k orientačnímu určení teploty skelného přechodu, pokud máme k dispozici pouze data z vysokoteplotního mikroskopu. Je zde vidět, že zjištěné sintrační teploty vykazují stejný trend a jsou asi o 30 – 90 °C vyšší, než naměřené teploty skelného přechodu v řadách D a E. Teploty tečení (související s krystalinitou vzorku, minimy píku tání a teplotou tavení vzorku) řady D pak ve svém trendu a hodnotách přibližně odpovídají datům získaným z DSC (viz obr. 78), podobná situace je i u skel řady E (viz obr. 79).




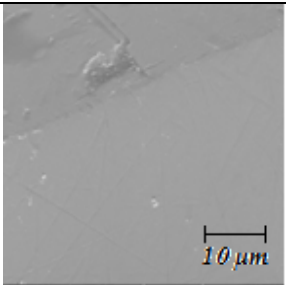

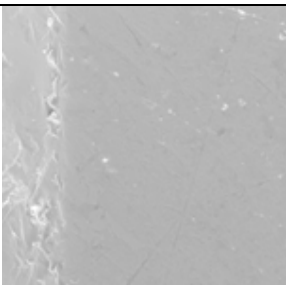
Obr. 88: Teploty skelného přechodu, T_g , sintrační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (řada D).


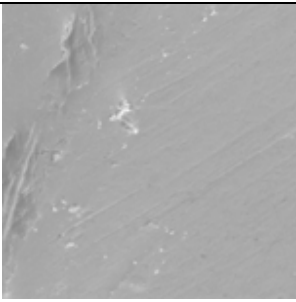

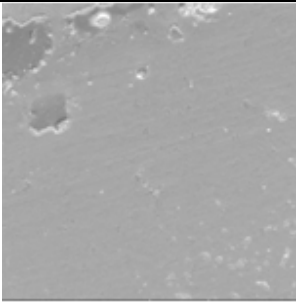
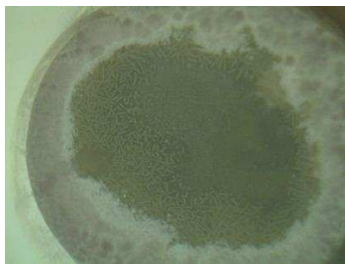
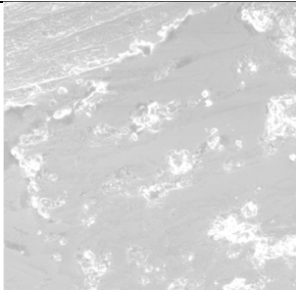

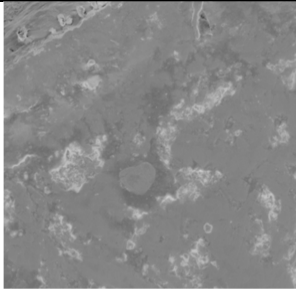


Obr. 89: Teploty skelného přechodu, T_g , sintrační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (řada E).

Ze vzorku skla AR B20 o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ bylo odlito šest plochých válečků o průměru ≈ 1 cm. Válečky byly zahřívány při teplotách 600 – 900 °C po dobu 30 – 120 minut, jeden ze vzorků nebyl zahříván (viz tab. XXXIII), poté byly vyleštěny, aby se dal porovnat vzhled vnitřní části a okraje po zahřívání. V tabulce XXXIII jsou pak uvedeny obrázky bez zvětšení, ve velikosti 1000x1000 μm a 50x50 μm pořízené elektronovým mikroskopem (viz kapitola 3.2). Zvětšené snímky byly pořízeny na okrajích vzorků, aby byl vidět přechod mezi povrchovou a vnitřní částí. Na obrázcích můžeme vidět postupný vývoj krystalů, které se ve skle objevují při vyšších teplotách a delších dobách zahřívání. Vzorky krystalizují nejdříve na povrchu, v objemu se krystaly objevují až při vyšších teplotách, což koresponduje s tím, že krystaly sloučeniny krystalizující objemovým mechanismem se objevují až při teplotách ≈ 800 °C (viz obr. 82).

Tab. XXXIII: Fotografie tepelně zpracovaných vzorků skla AR B20 ($20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$) pořízené na vzorcích zahříváných při různé teplotě, po různou dobu, pořízené pro oblast 50x50 μm .

Teplota (°C)	Čas (min)	Velikost	
		Výchozí	50x50 μm
lab.	0		
600	30		

700	30		
700	120		
800	30		
900	120		

Na elektronovém mikroskopu bylo také analyzováno složení skel pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční analýzy (EDX, viz kap. 3.2). Určení obsahu boru ve vzorku je ale problematické, jelikož bor patří mezi lehké prvky a jeho kvantitativní analýza metodou EDX je obtížná. Vypočítaný obsah boru tudíž neodpovídá skutečnosti a je mnohem vyšší, než by odpovídalo skutečnosti. Analýza ale také ukázala, že u vzorku zahřátého na 900 °C je výrazně vyšší obsah boru a výrazně nižší obsah fosforu (vypočítaný poměr B_2O_3/P_2O_5 byl 1,78/1). To by mohlo ukazovat na to, že při teplotách kolem 900 °C vzniká sloučenina s vysokým obsahem

boru. Těto sloučenině pak pravděpodobně přísluší difrakční linie zjištěné pomocí rtg, které se nepodařilo přiřadit ke známé sloučenině (viz obr. 80). Ve vzorcích byl nalezen také hliník. Vypočítaný obsah Al_2O_3 ve vzorku byl do hodnoty 1,4 at%. Do vzorků se dostal během přípravy skel v korundovém kelímku. Podobné výsledky byly u také u skel řady B, které byly také připravovány v korundovém kelímku (viz kap. 4.2.1).

4.4 Skla systému $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

4.4.1 Charakteristika vzorků skel

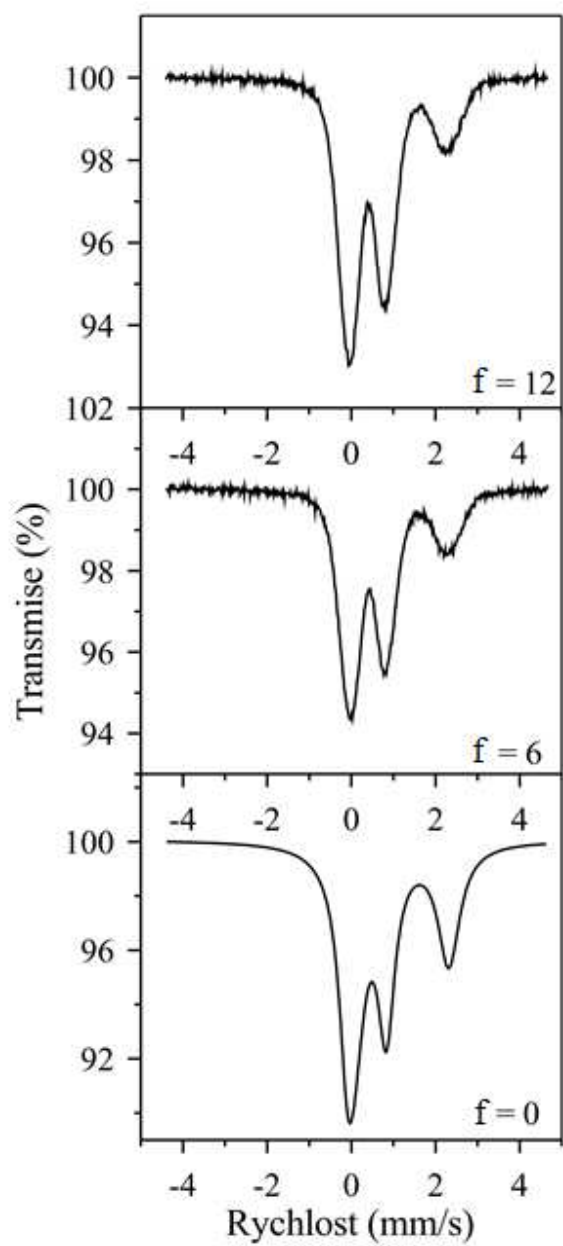
Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) bylo připraveno 7 homogenních vzorků skel v kompoziční řadě F: $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5)\text{-fTiO}_2$ ($f = 0; 2; 4; 6; 8; 10; 12$ mol%). Vzorky jsou označeny jako AR FeTi0 – AR FeTi12. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny v tabulce XXXIV. Teplota tavení stoupala v rozmezí 1400 – 1450 °C s růstem obsahu oxidu titaničitého. Zjištěné hmotnostní úbytky během přípravy skel byly do 2 hm%.

Tab. XXXIV: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady F $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5)\text{-fTiO}_2$.

Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Charakteristika
	mol%			
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	černé sklo
AR FeTi2	39,2	58,8	2,0	černé sklo
AR FeTi4	38,4	57,6	4,0	černé sklo
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	černé sklo
AR FeTi8	36,8	55,2	8,0	černé sklo
AR FeTi10	36,0	54,0	10,0	černé sklo
AR FeTi12	35,2	52,8	12,0	černé sklo

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byly proměřeny vybrané vzorky z řady F. Tato metoda byla určena k zjištění poměru iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vzorcích. Mössbauerova spektra pro řadu F jsou na obrázku 90. Hodnoty poměru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v tabulce XXXV.

Poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ v řadě F se růstem obsahu TiO_2 ve skle téměř nemění, vliv obsahu oxidu titaničitého ve skle na průběh reakce $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4 \text{FeO} + \text{O}_2$ nebyl prokázán. Další z faktorů, které mohou mít vliv na poměr $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, jsou teplota tavení a doba, po kterou je tavenina při této teplotě udržována. Teplota tavení mírně rostla s růstem obsahu oxidu titaničitého, doba, po kterou byla tavenina držena při této teplotě, byla přibližně stejná pro všechny vzorky. Ani vliv těchto parametrů se tedy výrazně neprojevil.



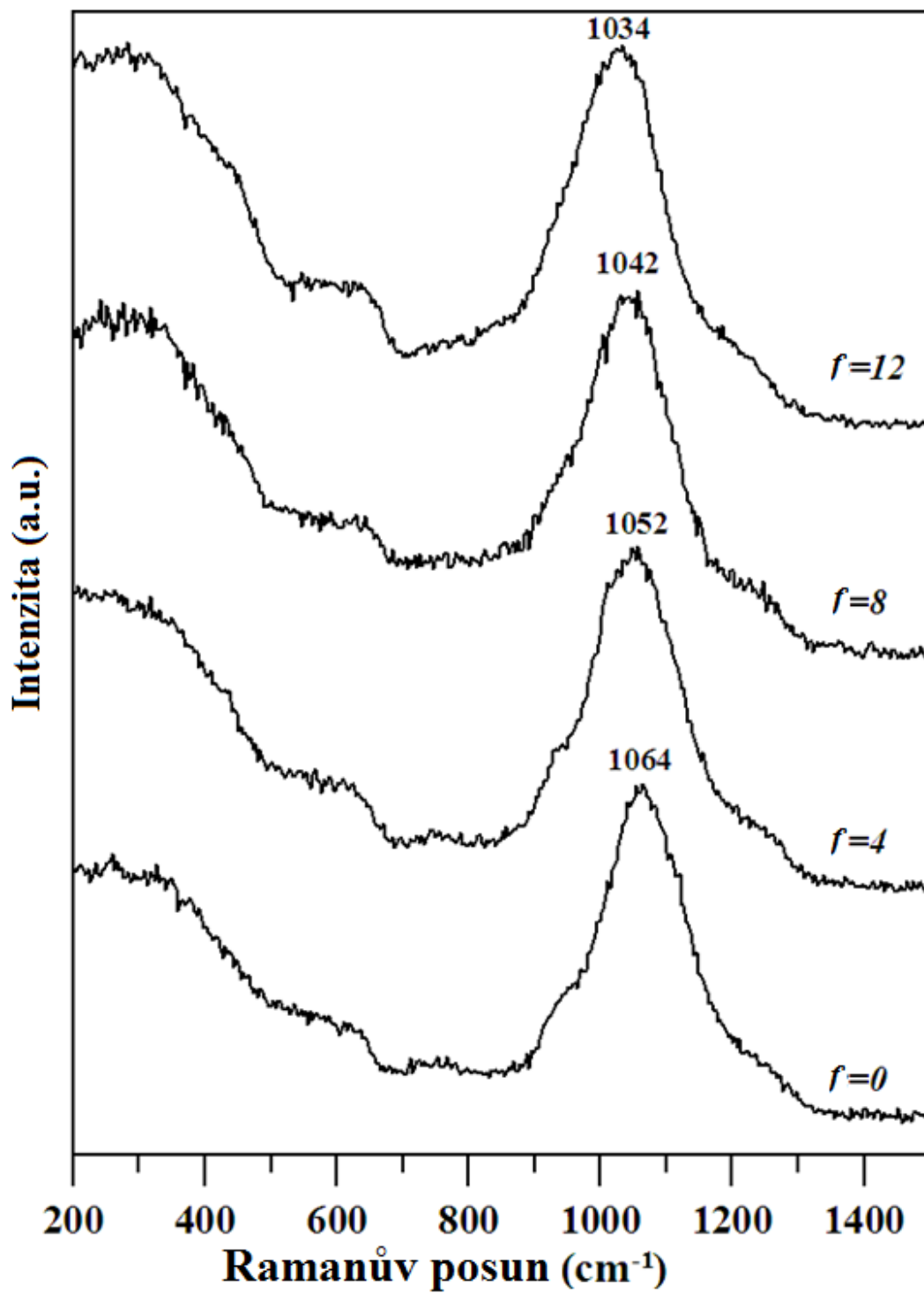
Obr. 90: Mössbauerova spektra řady $F(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$.

Tab. XXXV: Poměr Fe^{3+}/Fe^{2+} řady F ((100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂).

Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Poměr Fe ³⁺ /Fe ²⁺
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	2,23
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	2,23
AR FeTi12	35,2	52,8	12	2,45

4.4.2 Studium struktury skel

Na obrázku 91 jsou Ramanova spektra skel řady F (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂. Podle výsledků se skelná struktura skládá hlavně z tetraedrických PO₄ difosforečnanových (Q¹) jednotek. S růstem obsahu oxidu titaničitého se jim odpovídající maximum pásu ve vysokofrekvenční oblasti posouvá směrem k nižším vlnočtům (1034-1064 cm⁻¹). Některé z jednotek Q¹ disproportionují podle rovnice $2Q^1 \leftrightarrow Q^2 + Q^0$ na metafosforečnanové (Q²) a orthofosforečnanové (Q⁰) jednotky (viz náznaky pásů při nižších a vyšších vlnočtech od hlavního vibračního pásu [70,71]). Vibrační pásy strukturních jednotek TiO_x nebyly v Ramanově spektru vzhledem k jeho relativně malému obsahu nalezeny. Podle [80] by pás kolem 710 cm⁻¹ náležel vibraci ve vazbě O-Ti-O a pás kolem 790 cm⁻¹ by náležel vibraci tetraedrů TiO₄, žádné výrazné pásy se ale v těchto oblastech nevyskytují.



Obr. 91: Ramanova spektra skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

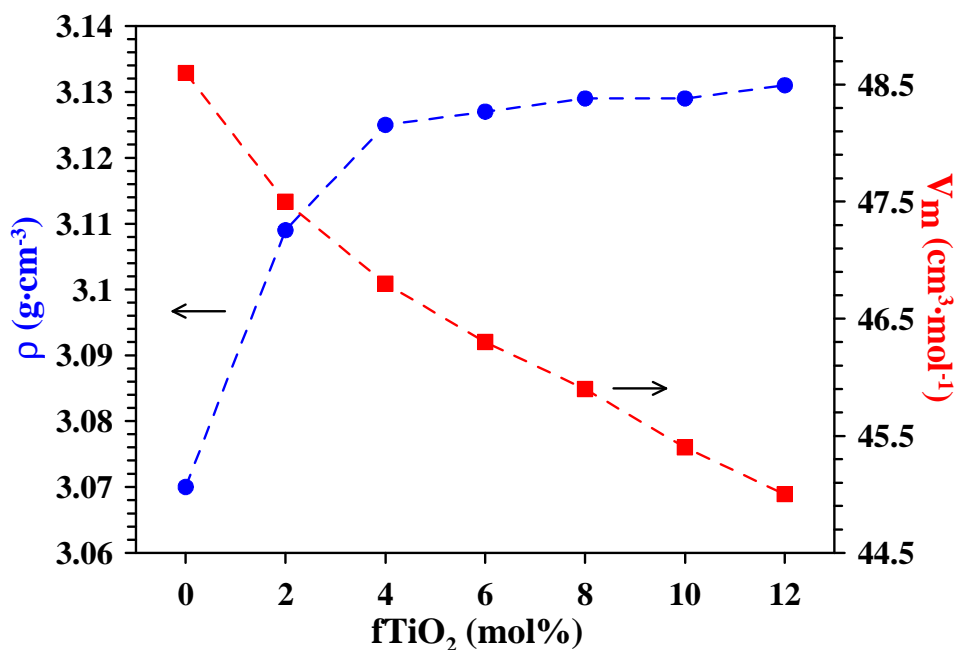
4.4.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

Měrná hmotnost, ρ a molární objem skel, V_M , byly zjišťovány postupem uvedeným v kap. 3.4. Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro připravená skla jsou uvedeny v tabulce XXXVI, kompoziční závislosti hodnot ρ a V_M na obsahu TiO_2 pak na obrázku 92.

Tab. XXXVI: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

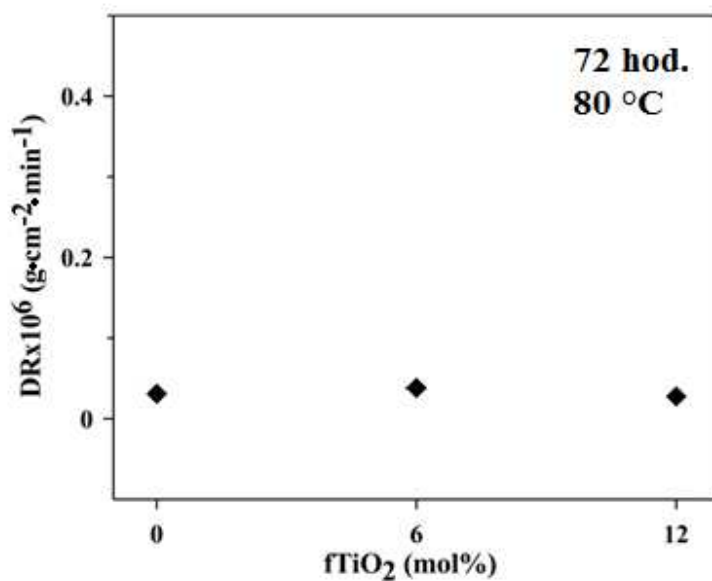
Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%			$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	3,070	48,6
AR FeTi2	39,2	58,8	2,0	3,109	47,5
AR FeTi4	38,4	57,6	4,0	3,125	46,8
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	3,127	46,3
AR FeTi8	36,8	55,2	8,0	3,129	45,9
AR FeTi10	36,0	54,0	10,0	3,129	45,4
AR FeTi12	35,2	52,8	12,0	3,131	45,0

Z obrázku 92 a tabulky XXXVI je patrné, že hustota nejprve s růstem obsahu TiO_2 ve skle mírně roste a od obsahu 4 mol% TiO_2 se téměř nemění. Zaměňujeme sice lehčí oxid za těžší oxidy, přidavkem TiO_2 však pravděpodobně dojde ke změně struktury, což vede ke zvýšení hustoty, i když přidáváme lehčí oxid. Roli zde může hrát i zesíťování struktury jednotkami TiO_x a disproportionace celků Q^1 na celky Q^2 a Q^0 . Od obsahu 4 mol% TiO_2 je pak tento efekt změny struktury menší a hustota se s růstem obsahu oxidu titaničitého téměř nemění. Molární objem s růstem obsahu oxidu titaničitého klesá, zaměňujeme oxidy s více atomy za oxid s méně atomy. Sklo se celkově stává kompaktnější.

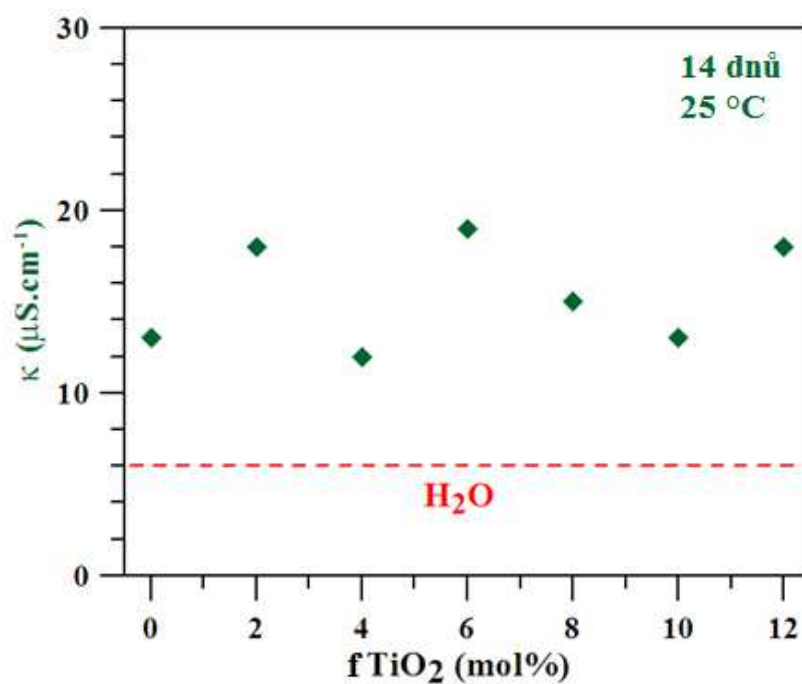


Obr. 92: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ (řada F).

Chemická odolnost skel byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorky skel byly ve vodě ponechány tři dny při teplotě 80 °C. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku pro skla řady F je na obrázku 93. Pro ilustraci výše chemické odolnosti byl použit i další způsob rozpouštění. Vždy 1 g práškového vzorku skla (viz kap. 3.3) byl ponechán k rozpouštění ve 100 ml destilované vody v baňce při teplotě 25 °C. Po čtrnácti dnech byla porovnána měrná elektrická vodivost vzniklého výluhu s měrnou elektrickou vodivostí výchozí destilované vody. Získaná data jsou na obrázku 94. Jak můžeme vidět z obou obrázků, chemická odolnost vzorků skel řady F je velmi vysoká. Rychlost rozpouštění je velmi nízká i za použití vodní lázně o teplotě 80 °C (řádově 10^{-8} g·cm⁻²·min⁻¹). Měrná elektrická vodivost výluhů se téměř nezměnila. Vliv obsahu oxidu titaničitého na rychlost rozpouštění nebyl pozorován, nízká rychlost rozpouštění je z velké části dána odolností výchozího skla $40Fe_2O_3-60P_2O_5$, která není přítomností TiO_2 prakticky ovlivněna.

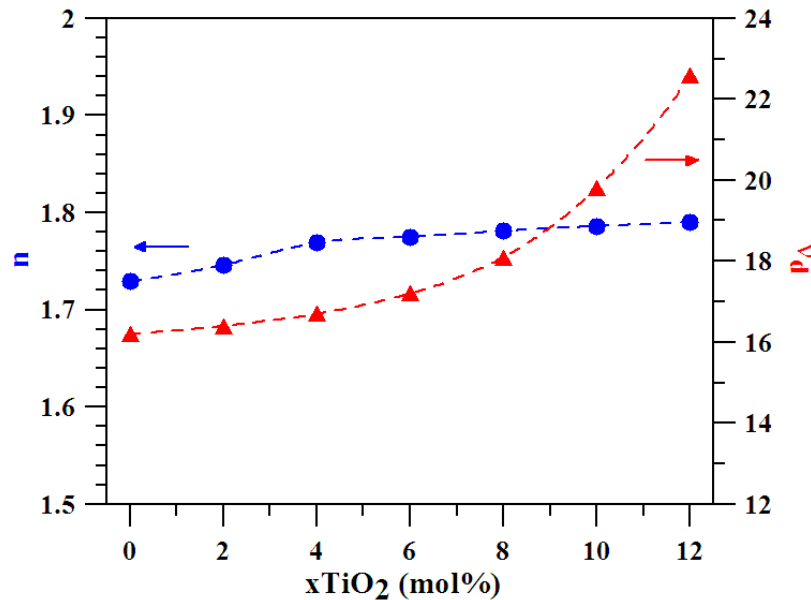


Obr. 93: Rychlost rozpouštění skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F) v závislosti na složení skla, rozpouštěno při 80 °C po dobu 72 hodin.



Obr. 94: Měrná elektrická vodivost výluhů práškových vzorků skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F) po 14 dnech při teplotě 25 °C.

Index lomu n_d (587,6 nm) byl zjišťován způsobem uvedeným v kapitole 3.6. Ze získané disperzní křivky byly odvozeny hodnoty Abbeova čísla. Kompoziční závislost indexu lomu a Abbeova čísla je uvedena na obrázku 95.



Obr. 95: Závislost indexu lomu, n_d a Abbeova čísla na obsahu TiO_2 skel řady $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ (řada F).

S růstem obsahu oxidu titaničitého ve skle mírně roste index lomu a tudíž i polarizovatelnost atomů v jeho struktuře. S obsahem TiO_2 roste pozvolna rovněž hodnota Abbeova čísla, všechna skla ale mají Abbeovo číslo nižší než 55, patří tedy mezi skla flintová s vysokou disperzí viditelného záření.

4.4.4 Studium termického chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

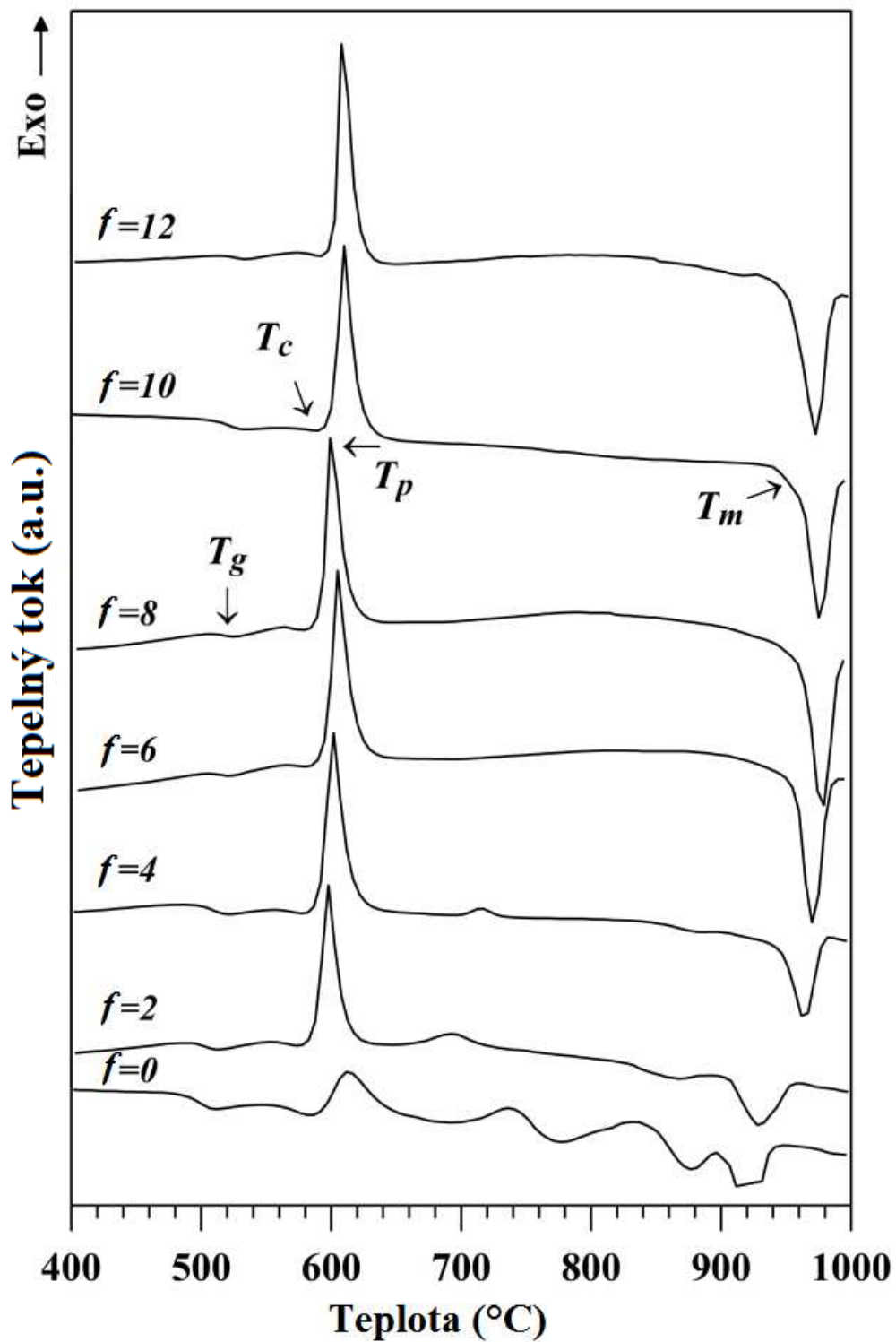
DSC analýzy byly provedeny na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel řady F jsou uvedeny na obrázku 96. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace, teploty počátku krystalizačního píku, teploty maxim krystalizačních píků a teploty tání vzniklých krystalických

fází. Hodnoty těchto teplot odečtené z DSC křivek získaných při ohřevu ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jsou uvedeny v tabulce XXXVII.

Tab. XXXVII: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂ (řada F) při rychlosti ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%			°C				
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	497	593	613	895	96
AR FeTi2	39,2	58,8	2,0	502	590	597	907	88
AR FeTi4	38,4	57,6	4,0	507	593	601	949	86
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	514	597	605	958	83
AR FeTi8	36,8	55,2	8,0	517	599	600	965	82
AR FeTi10	36,0	54,0	10,0	521	602	637	954	81
AR FeTi12	35,2	52,8	12,0	525	605	637	959	80

* $\Delta T = T_c - T_g$

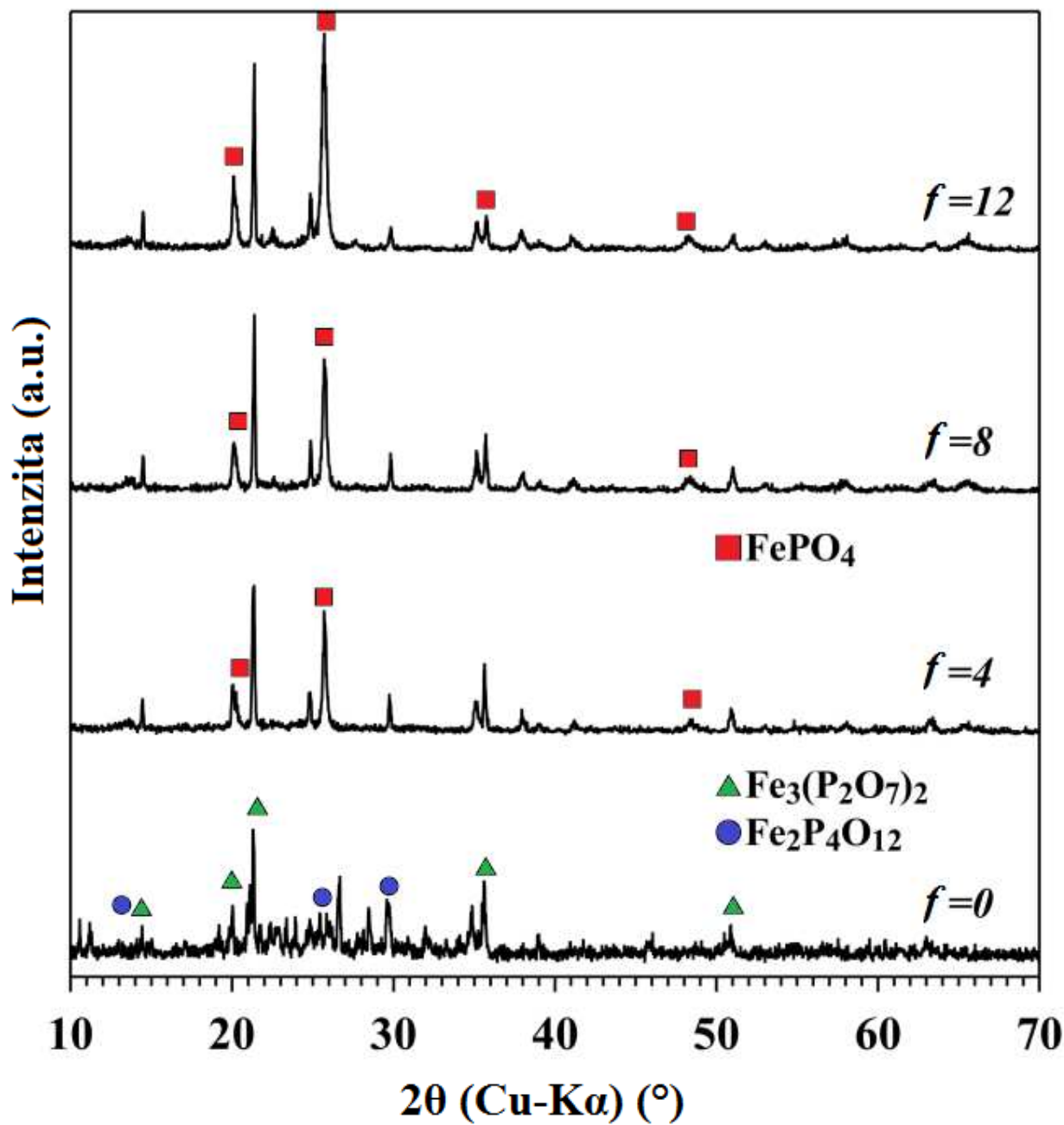


Obr. 96: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

Z obrázku 96 vidíme, že všechny podchlazené taveniny v řadě F krystalizují. Krystalizační teplota s přidavkem TiO_2 nejprve mírně poklesne z $593\text{ }^\circ\text{C}$ na $590\text{ }^\circ\text{C}$, poté s dalšími přidavky mírně stoupá až na $605\text{ }^\circ\text{C}$. Skla s oxidem titaničitým mají také mnohem výraznější první krystalizační pík, než výchozí sklo $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$. Oxid titaničitý tedy podporuje krystalizaci ve sklech už od malého obsahu. Teplota skelného přechodu s růstem obsahu TiO_2 roste. Nárůst teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně růstem síly vazeb ve skelné struktuře (energie vazeb Ti-O $672,4\pm 9,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vazeb Fe-O pak $219,54\pm 10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vazeb P-O pak $599,1\pm 12,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [67]). Naproti tomu termická stabilita, měřená jako rozdíl krystalizační a transformační teploty, s růstem obsahu oxidu titaničitého klesá. Teplota tání nejdříve s růstem obsahu oxidu titaničitého roste až na $965\text{ }^\circ\text{C}$ u skla o složení $36,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}8\text{TiO}_2\text{-}55,2\text{P}_2\text{O}_5$, pak se mírně poklesne.

Analýza krystalických fází vzniklých izotermní temperací skel (kap. 3.3) byla provedena rentgenovou difrakční metodou (kap. 3.8). Skla byla krystalizována při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na doběhu posledního krystalizačního píku zjištěného z DSC křivek práškových vzorků. Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompoziční řadě F jsou uvedeny na obrázku 97.

Z rtg difraktogramů uvedených na obr. 96 je patrné, že podchlazená tavenina výchozího železitého skla ($40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) připraveného v rámci kompoziční řady F při zahřívání krystalizuje za vzniku $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ a $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Přítomnost metafosforečnanů a difosforečnanů koreluje s Ramanovou spektroskopií, podle které se u výchozího skla vyskytují celky Q^1 i Q^2 . U měřených skel s obsahem oxidu titaničitého se objevuje sloučenina FePO_4 a píky sloučeniny neznámé. Jelikož se tato sloučenina vyskytuje pouze u skel obsahujících TiO_2 , jedná se pravděpodobně o sloučeninu obsahující titan. Výskyt metafosforečnanu, difosforečnanu a orthofosforečnanu koresponduje s výsledky z Ramanovy spektroskopie (viz obr. 91).

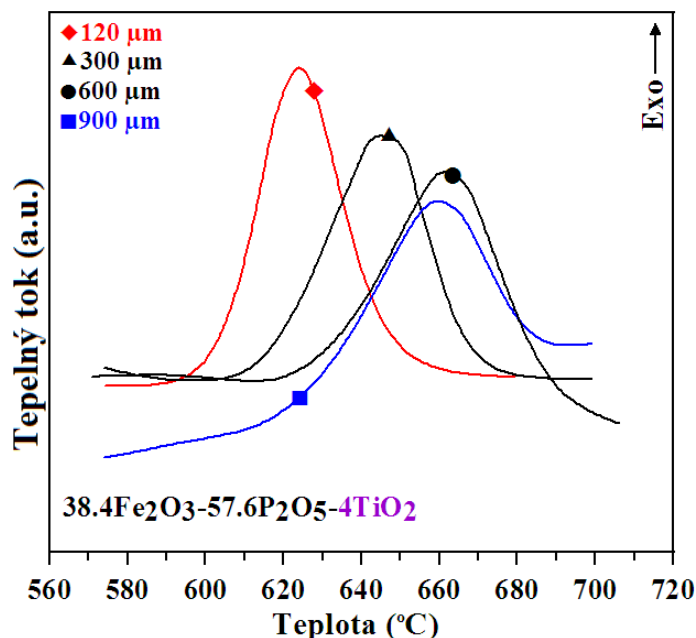


Obr. 97 Rtg difraktogramy práškových vzorků skel temperovaných při teplotě 750 °C (2 hod.) řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

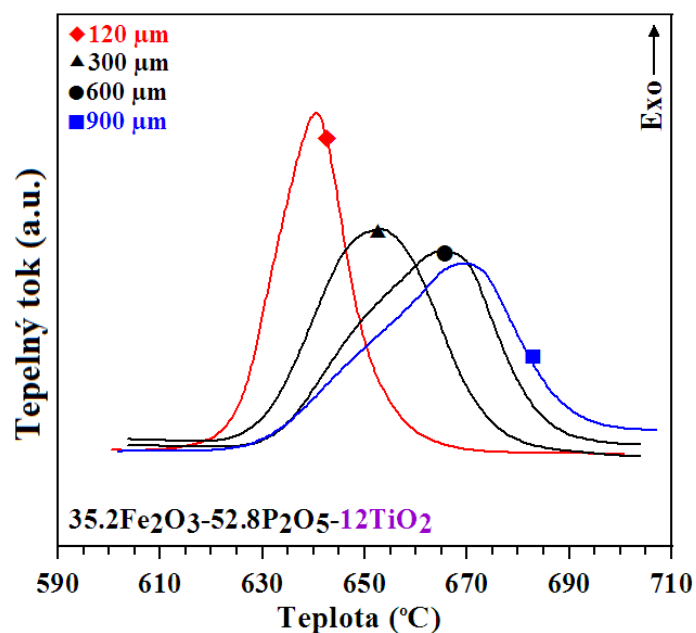
Vzorky AR FeTi4 o složení $38,4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}57,6\text{P}_2\text{O}_5\text{-}4\text{TiO}_2$ a AR FeTi12 o složení $35,2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}52,8\text{P}_2\text{O}_5\text{-}12\text{TiO}_2$ byly na základě průběhu DSC křivek vybrány ke studiu mechanismu krystalizace.

Mechanismus krystalizace (nukleace) skel byl studován jako i v případě předchozích vzorků metodou uvedenou v práci [75]. Změny charakteru krystalizačního píku pro první a druhý vzorek na DSC křivkách v závislosti na zrnitosti vzorku skla (120, 300, 600 a 900 μm) jsou ukázány na obrázcích 98 a 99.

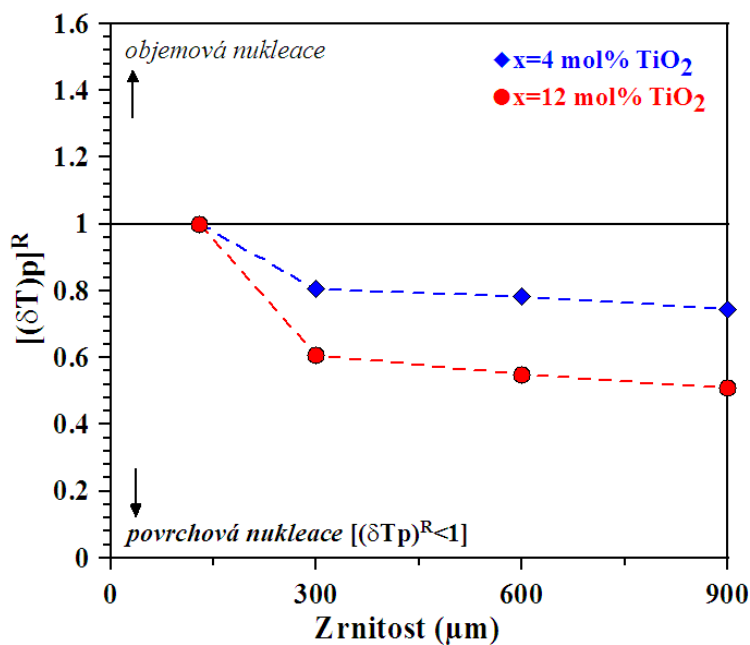
Závislost redukovaných hodnot $[(\delta T)_p]^R$ a $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na střední velikosti částic byla určena pro oba vzorky. Tyto závislosti jsou na obrázcích 100 a 101. S růstem střední velikosti částic došlo k poklesu obou hodnot u parametru $[(\delta T)_p]^R$ u obou vzorků a u parametru $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ u vzorku AR FeTi12, u vzorku AR FeTi4 se tento parametr nejdříve zůstal téměř stejný, poté pak poklesl. Ukázalo se, že oba vzorky krystalizují s převažujícím povrchovým mechanismem krystalizace, vyšší podíl objemové nukleace byl podle zjištěných výsledků u vzorku o složení $38,4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}57,6\text{P}_2\text{O}_5\text{-}4\text{TiO}_2$, což znamená, že přídavek TiO_2 do skla podporoval povrchovou nukleaci.



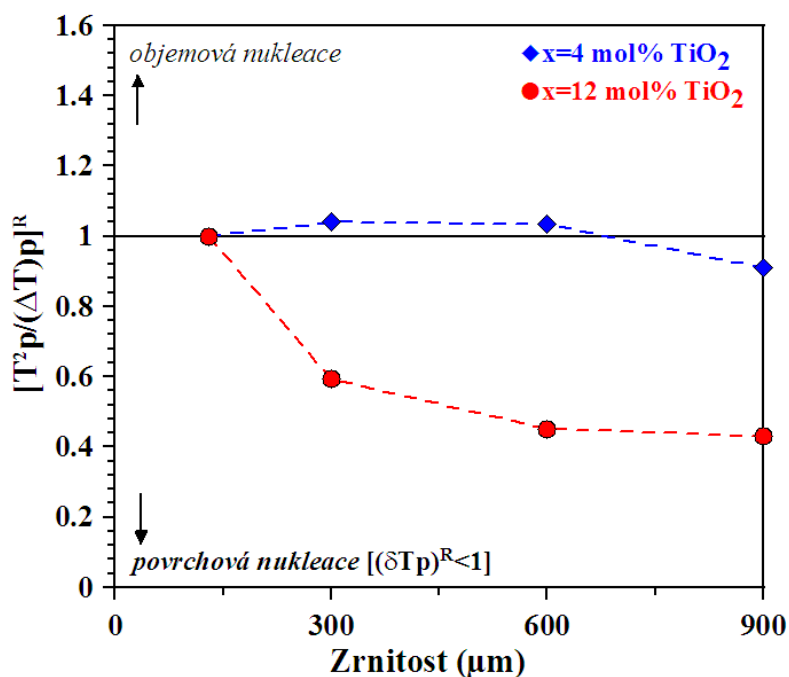
Obr. 98: Změna charakteru krystalizačního píku vzorku skla AR FeTi4 o složení $38,4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}57,6\text{P}_2\text{O}_5\text{-}4\text{TiO}_2$ v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



Obr. 99: Změna charakteru krystalizačního píku vzorku skla AR FeTi12 o složení 35,2Fe₂O₃-52,8P₂O₅-12TiO₂ v závislosti na velikosti částic analyzovaného skla.



Obr. 100: Závislost redukované hodnoty výšky píku $[(\delta T_p)^R]$ na zrnitosti částic analyzovaného skla pro vzorky AR FeTi4 (38,4Fe₂O₃-57,6P₂O₅-4TiO₂) a AR FeTi12 (35,2Fe₂O₃-52,8P₂O₅-12TiO₂).

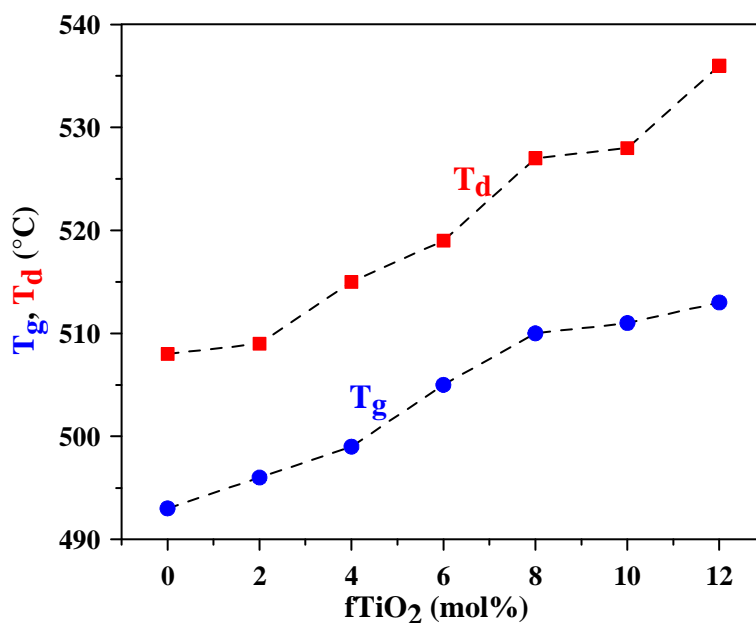


Obr. 101: Závislost redukované hodnoty parametru $[T_p^2/(\Delta T)_p]^R$ na zrnitosti částic analyzovaného skla pro vzorky AR FeTi4 ($38,4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}57,6\text{P}_2\text{O}_5\text{-}4\text{TiO}_2$) a AR FeTi12 ($35,2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}52,8\text{P}_2\text{O}_5\text{-}12\text{TiO}_2$).

Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel na teplotě. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teplot skelné transformace, dilatometrických teplot měknutí a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti v rozmezí 150-250 °C. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce XXXVIII pro řadu F a jejich závislosti na obsahu TiO₂ pak na obrázku 102.

Tab. XXXVIII: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ (řada F).

Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%			ppm·°C ⁻¹	°C	
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	8,4	493	508
AR FeTi2	39,2	58,8	2,0	9,6	496	509
AR FeTi4	38,4	57,6	4,0	9,0	499	515
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	9,0	505	519
AR FeTi8	36,8	55,2	8,0	8,7	510	527
AR FeTi10	36,0	54,0	10,0	8,4	511	528
AR FeTi12	35,2	52,8	12,0	8,9	513	536



Obr. 102: Teplota skelné transformace (T_g) a dilatometrická teplota měknutí (T_d) v závislosti na obsahu TiO₂ vzorků skel řady $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ (řada F).

Kompoziční závislosti hodnot T_g získaných z TD jsou obdobné jako závislosti získané z DSC křivek. Stejně jako v předchozích řadách byly samotné hodnoty teplot skelné transformace odečtené z dilatometrických křivek nižší o 4-12 °C než hodnoty zjištěné z křivek DSC, což souvisí jednak s odlišným principem obou metod TA, odlišnými experimentálními podmínkami (zejména různá rychlost ohřevu), ale také s použitým způsobem odečtu hodnot T_g ze získaných termoanalytických křivek. Naměřené hodnoty T_g a T_d rostou s růstem obsahu oxidu titaničitého.

Nárůst teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně růstem síly vazeb ve skelné struktuře při záměně vazeb Fe-O a P-O za Ti-O (energie vazeb Ti-O $672,4 \pm 9,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, vazeb Fe-O pak $219,54 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, vazeb P-O pak $599,1 \pm 12,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [67]).

Koeficient teplotní roztažnosti α je v rámci chyby měření téměř stejný pro všechny vzorky. Největší rozdíl je mezi výchozím železitým sklem a sklem se 2 mol% TiO₂. Vliv oxidu titaničitého na teplotní roztažnost skel tak nebyl v rozmezí 0-12 mol% TiO₂ prokázán.

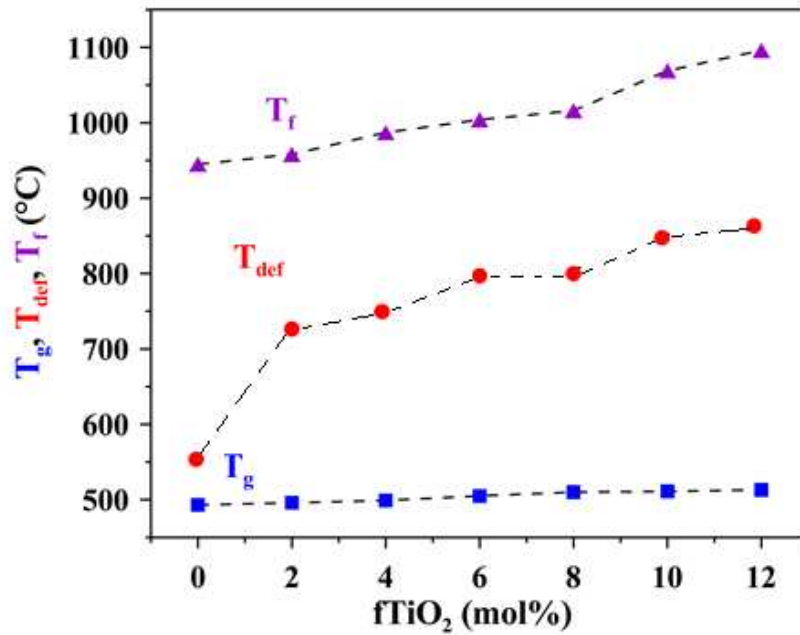
Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu byla provedena za experimentálních podmínek popsaných v kapitole kap. 3.7.3. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HMTA v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty první deformační teploty, T_{def} , a teploty tečení, T_f . Získané hodnoty T_{def} a T_f pro všechna studovaná skla pak v tabulce XXXIX.

Tab. XXXIX: První deformační teplota, T_{def} a teplota tečení, T_f získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

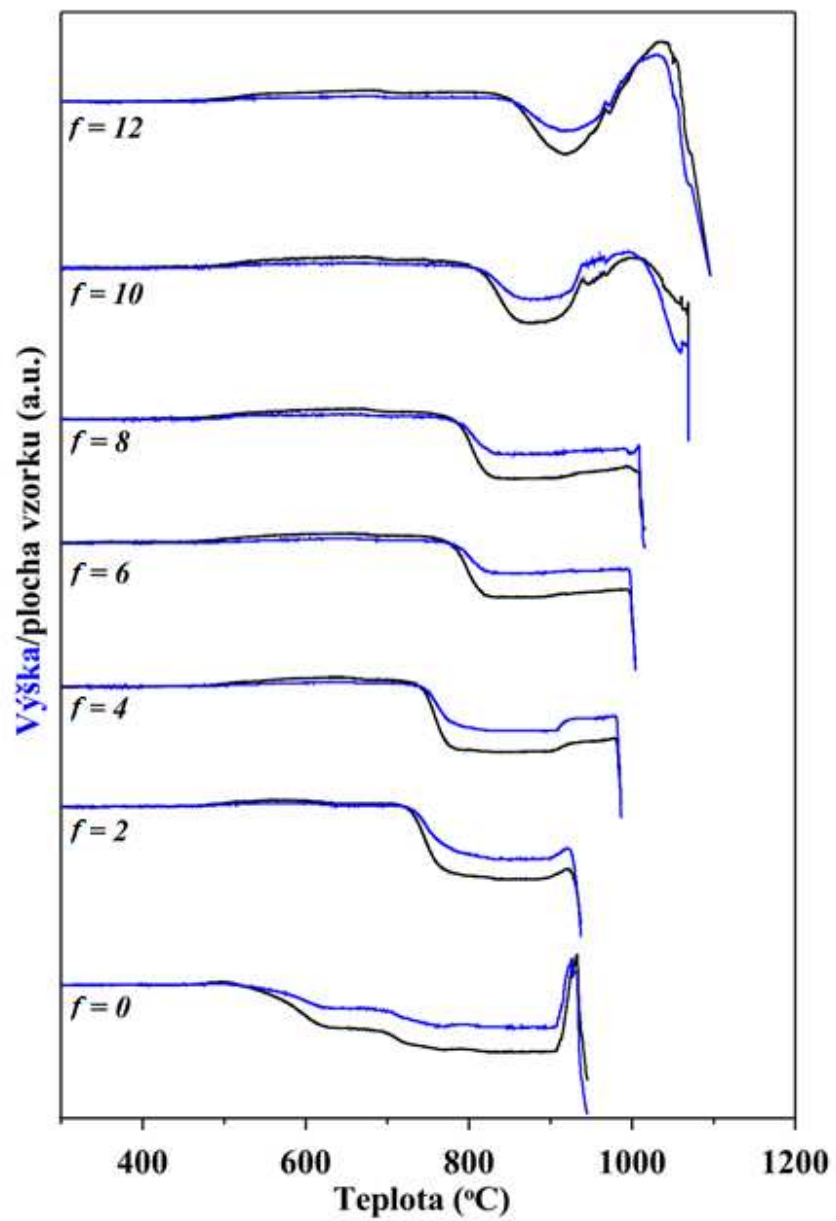
Vzorek	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	T _{def} ± 8	T _f ± 3
	mol%			°C	
AR FeTi0	40,0	60,0	0,0	551	945
AR FeTi2	39,2	58,8	2,0	732	952
AR FeTi4	38,4	57,6	4,0	744	987
AR FeTi6	37,6	56,4	6,0	783	1004
AR FeTi8	36,8	55,2	8,0	784	1014
AR FeTi10	36,0	54,0	10,0	821	1069
AR FeTi12	35,2	52,8	12,0	850	1096

Na obrázku 103 jsou tyto teploty uvedeny v závislosti na obsahu oxidu titaničitého ve skle společně s příslušnou teplotou skelného přechodu zjištěnou pomocí TD. Zjištěné deformační teploty vykazují nárůst s růstem obsahu TiO₂, ale jsou mnohem vyšší, než naměřené teploty skelného přechodu. V obvyklém případě (a u skel předchozích řad) jsou sintrační teploty vyšší asi o 30-100 °C, v tomto případě je rozdíl i $\approx 340 \text{ °C}$ (AR FeTi12). Na obrázku 104, kde jsou uvedeny závislosti výšky a obsahu průmětu vzorku na teplotě, je vidět, že v oblasti těsně za teplotou skelného přechodu (ještě před teplotou krystalizace zjištěné z DSC) došlo k mírné expanzi vzorků a tím se oddálil nástup první deformační teploty. Teploty tečení (související

s krystalinitou vzorku, minimy píku tání a teplotami potřebnými k roztavení vzorku) řady F pak ve svém trendu přibližně odpovídají datům získaným z DSC (obr. 95), teplota tečení s růstem obsahu oxidu titaničitého roste, stejně jako teplota tání a teplota potřebná k roztavení vzorku.



Obr. 103: Teploty skelného přechodu, T_g , sintrační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ (řada F) v závislosti na obsahu TiO_2 .



Obr. 104: Průmět plochy a výšky vzorku v závislosti na teplotě pro skla řady $(100-f)(40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5)-f\text{TiO}_2$ (řada F).

4.5 Skla systému PbO-Ga₂O₃-P₂O₅

4.5.1 Charakteristika vzorků skel

Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) bylo připraveno 8 homogenních vzorků skel v kompoziční řadě G: (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (g = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 mol%) a 4 vzorky homogenních skel v kompoziční řadě H: (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (h = 0; 5; 10; 15 mol%). Skla byla označena jako AR GaX0 – AR GaX35, respektive AR Ga0 – AR Ga15. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a charakteristika jsou uvedeny v tabulce XL pro řadu G a v tabulce XLI pro řadu H. Teplota tavení rostla (v rozmezí 800 – 1450 °C) v obou řadách s růstem obsahu oxidu gallitého. Zjištěné hmotnostní úbytky během přípravy skel byly do 3 hm%.

Tab. XL: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G).

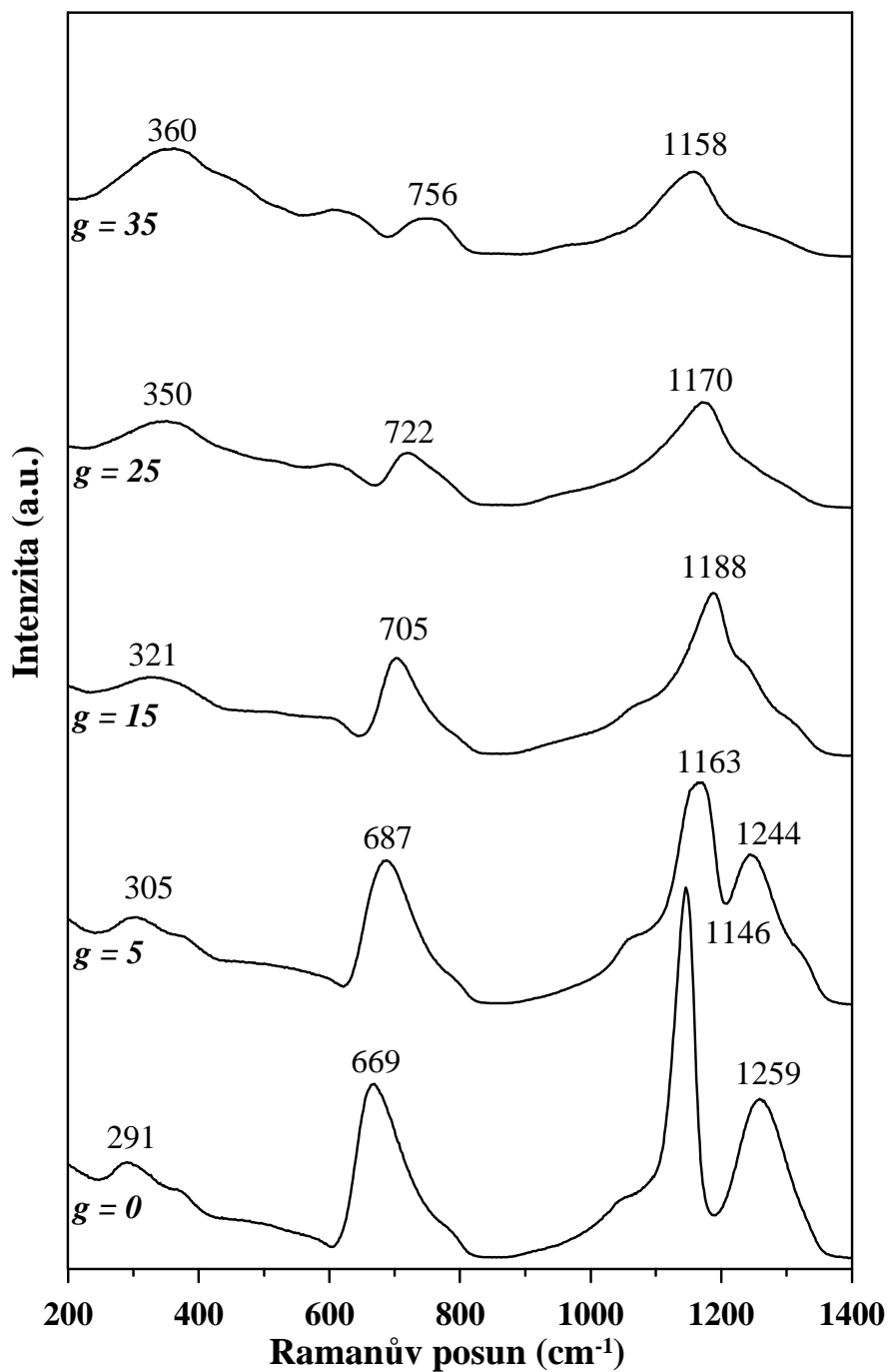
Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%			
AR GaX00	40	0	60	bezbarvé sklo
AR GaX05	35	5	60	bezbarvé sklo
AR GaX10	30	10	60	bezbarvé sklo
AR GaX15	25	15	60	bezbarvé sklo
AR GaX20	20	20	60	bezbarvé sklo
AR GaX25	15	25	60	bezbarvé sklo
AR GaX30	10	30	60	bezbarvé sklo
AR GaX35	5	35	60	bezbarvé sklo

Tab. XLI: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (řada H).

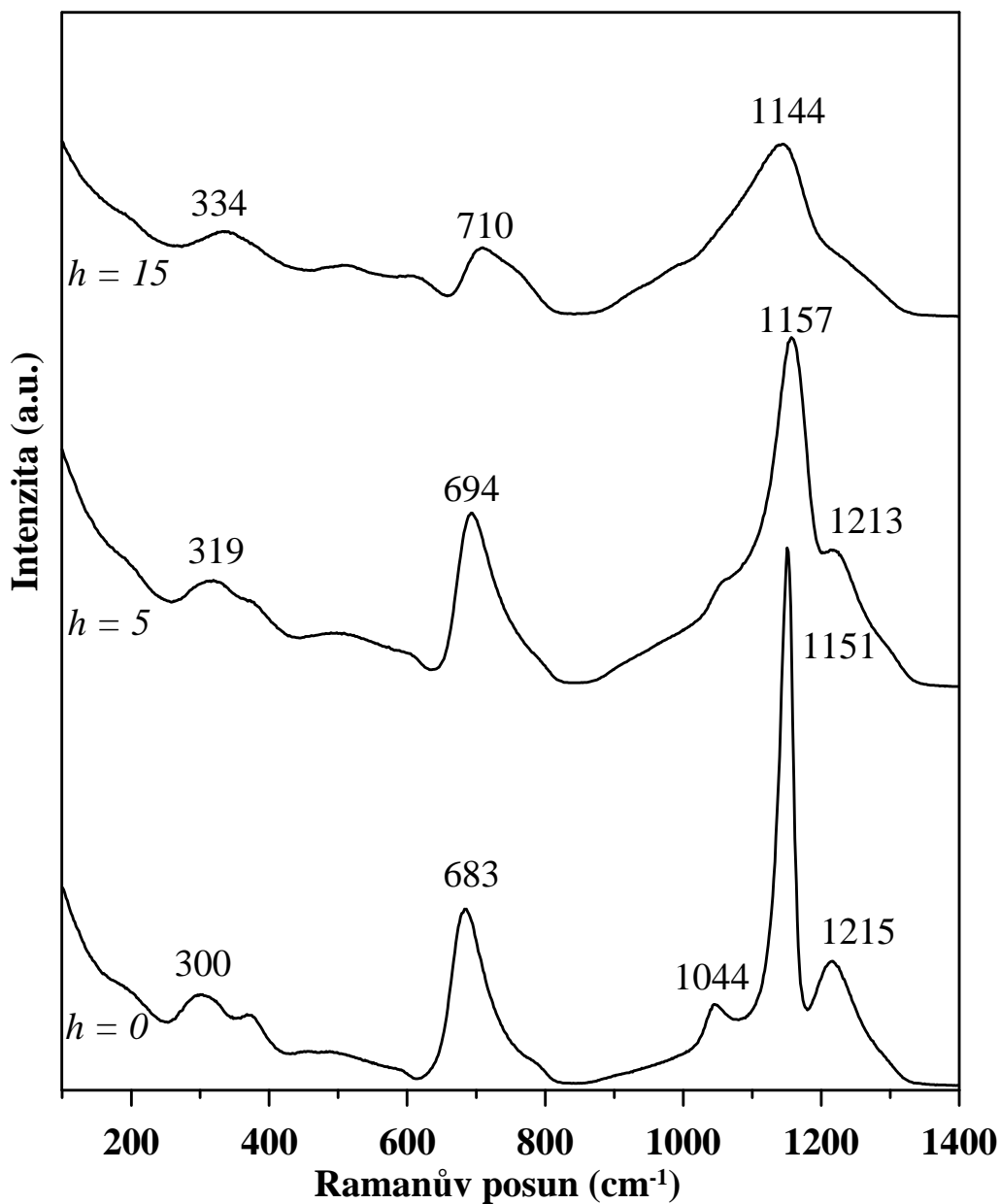
Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%			
AR Ga00	50	0	50	bezbarvé sklo
AR Ga05	45	5	50	bezbarvé sklo
AR Ga10	40	10	50	bezbarvé sklo
AR Ga15	35	15	50	bezbarvé sklo

4.5.2 Studium struktury skel

Na obrázku 105 jsou Ramanova spektra skel řady G (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, na obrázku 106 jsou pak Ramanova spektra skel řady H (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅.



Obr. 105: Ramanova spektra skel řady (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G).



Obr. 106: Ramanova spektra skel řady $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada H).

Z obrázku 105 je patrné, že Ramanovo spektrum výchozího skla bez oxidu gallitého obsahuje pásy příslušející symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q^2 (1146 cm^{-1}), antisymetrické valenční vibraci $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q^2 (1259 cm^{-1}), symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$ fosforečnanových strukturních celků Q^1 ($\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$) a vibrační pás s maximem 669 cm^{-1} přiřazovaný symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q^2 . S růstem obsahu Ga_2O_3 dochází k poklesu intenzity pásů příslušejícím fosforečnanovým

strukturním celkům Q^2 , na intenzitě nabývá také pás přiřazený symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q^1 ($\approx 750 \text{ cm}^{-1}$). Dochází tedy ke změně fosforečnanových strukturních celků Q^2 na celky Q^1 . U skel s obsahem 15 mol% Ga_2O_3 a vyšším se objevuje pás při $\approx 630 \text{ cm}^{-1}$ přiřazený vibraci tetraedrů GaO_4 , u skla s 25 mol% Ga_2O_3 se při $\approx 360 \text{ cm}^{-1}$ objevuje pás přiřazený vibraci oktaedrů GaO_6 [81]. Z těchto výsledků je patrné, že oxid gallitý se při malém obsahu (do $\approx 10 \text{ mol}\%$) chová pravděpodobně jako modifikátor skelné sítě, od vyššího (10 a více mol%) obsahu se chová jako sklotvorný oxid. Posuny maxim pásů příslušejících symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q^2 mohou souviset se zabudováváním tetraedrů GaO_4 do skelné struktury a dále se změnou koordinace gallitých iontů z tetraedrické na oktaedrickou koordinaci.

V kompoziční řadě H (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (obr. 106) je situace obdobná. Sklo bez oxidu gallitého (50PbO-50P₂O₅) obsahuje pásy příslušející symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q^2 (1151 cm^{-1}), antisymetrické valenční vibraci $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q^2 (1215 cm^{-1}), symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_3)$ fosforečnanových strukturních celků Q^1 (1044 cm^{-1}) a vibrační pás s maximem 683 cm^{-1} přiřazený symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q^2 . S růstem obsahu Ga_2O_3 dochází k poklesu intenzity pásů příslušejícím fosforečnanovým strukturním celkům Q^2 , na intenzitě naopak nabývá pás přiřazený symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q^1 ($\approx 750 \text{ cm}^{-1}$). U skla s obsahem 15 mol% Ga_2O_3 se pak opět objevuje pás při $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ přiřazený vibraci tetraedrů GaO_4 . Ve struktuře skel této řady tedy dochází ke změně fosforečnanových strukturních celků Q^2 na celky Q^1 . Stejně jako v řadě G se oxid gallitý při malém obsahu (do $\approx 5 \text{ mol}\%$) chová pravděpodobně jako modifikátor skelné sítě, od vyššího obsahu (nad 5 mol%) se pak chová jako sklotvorný oxid.

4.5.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

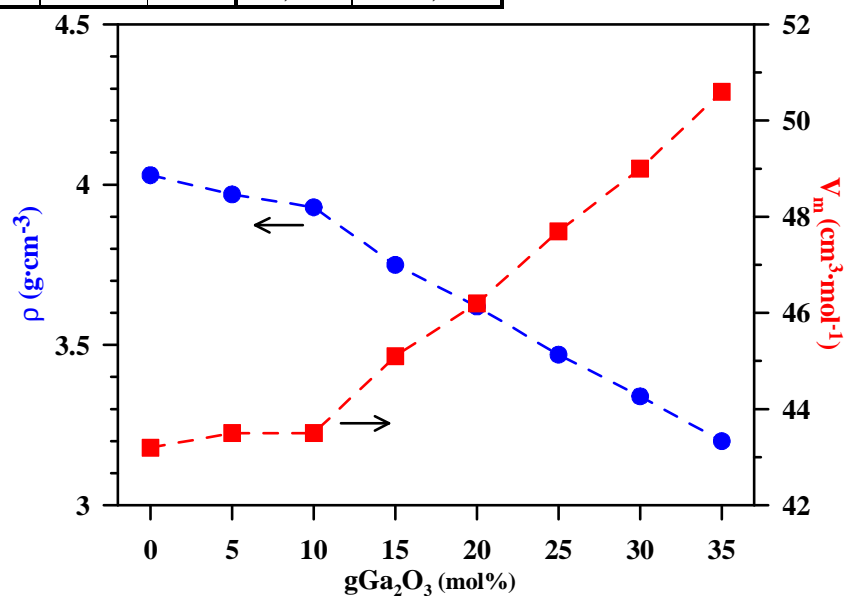
Měrná hmotnost, ρ a molární objem skel, V_M , byly zjišťovány postupem uvedeným v kap. 3.4. Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro skla řady G a H jsou uvedeny v tabulce XLII a XLIII, jejich kompoziční závislosti na obsahu Ga_2O_3 pak na obrázku 107 (řada G) a 108 (řada H).

Tab. XLII: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady (40-g) PbO -g Ga_2O_3 -60 P_2O_5 (řada G).

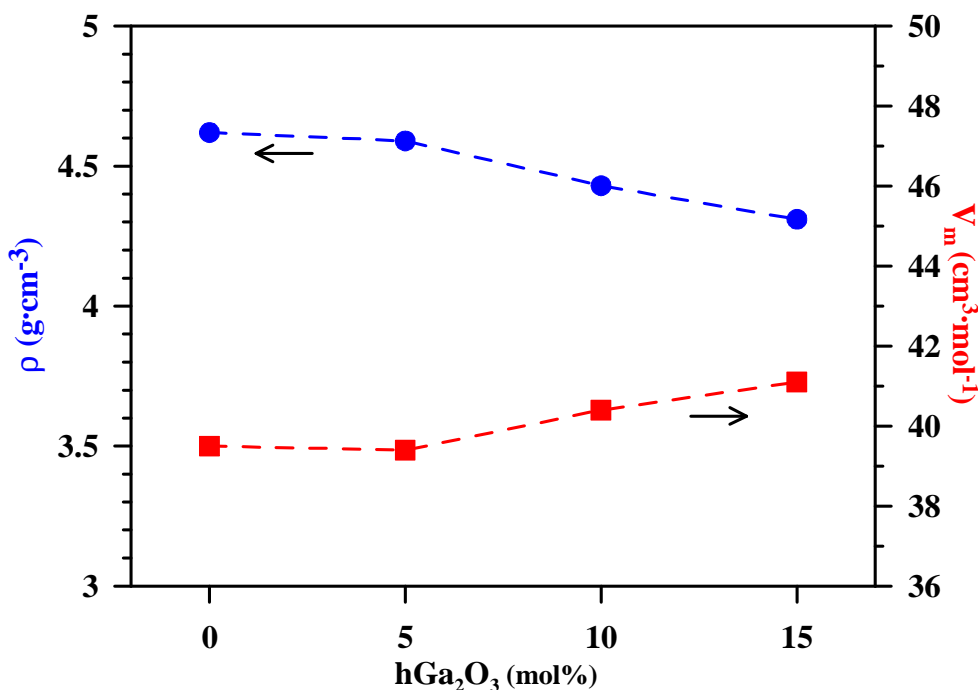
Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%			$g \cdot cm^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
AR GaX00	40	0	60	4,03	43,2
AR GaX05	35	5	60	3,97	43,5
AR GaX10	30	10	60	3,93	43,5
AR GaX15	25	15	60	3,75	45,1
AR GaX20	20	20	60	3,62	46,2
AR GaX25	15	25	60	3,47	47,7
AR GaX30	10	30	60	3,34	49,0
AR GaX35	5	35	60	3,20	50,6

Tab. XLIII: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady (50-h) PbO -h Ga_2O_3 -50 P_2O_5 (řada H).

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%			$g \cdot cm^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
AR Ga00	50	0	50	4,62	39,5
AR Ga05	45	5	50	4,59	39,4
AR Ga10	40	10	50	4,43	40,4
AR Ga15	35	15	50	4,31	41,1



Obr. 107: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady (40-g) PbO -g Ga_2O_3 -60 P_2O_5 (řada G) v závislosti na obsahu Ga_2O_3 .



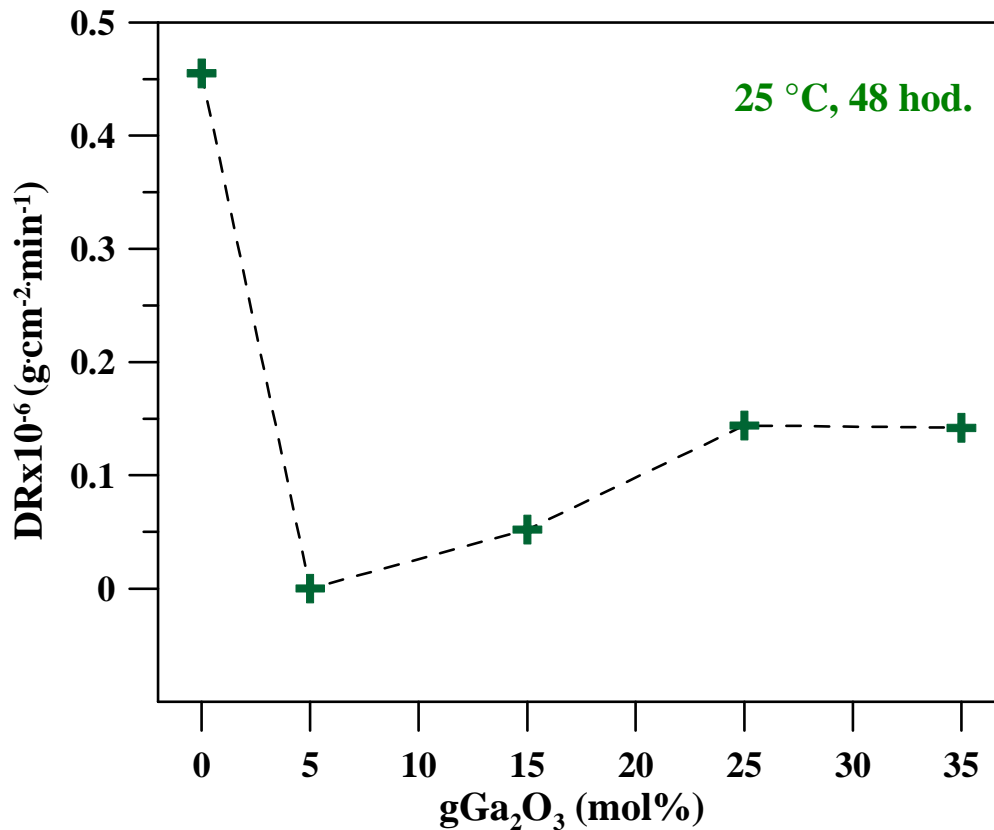
Obr. 108: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada H) v závislosti na obsahu Ga_2O_3 .

V řadě G hustota klesá a molární objem roste s růstem obsahu Ga_2O_3 . To souvisí s tím, že zaměňujeme lehčí oxid za těžší a oxid se dvěma atomy za oxid s pěti atomy. Výrazný zlom v průběhu těchto vlastností je patrný u skla s obsahem 10 mol% Ga_2O_3 . Pokud přihlídneme k výsledkům z Ramanovy spektroskopie, jedná se tedy pravděpodobně o situaci, kdy se oxid gallitý mění z modifikujícího oxidu na oxid tvořící skelnou síť – skla s obsahem vyšším jak 10 mol% Ga_2O_3 mají v Ramanově spektru pásy příslušející tetraedrům GaO_4 .

Podobná situace je v řadě H, kde k podobnému zlomu dochází při obsahu 5 mol% Ga_2O_3 , vysvětlení je pak pravděpodobně stejné jako v předchozím případě.

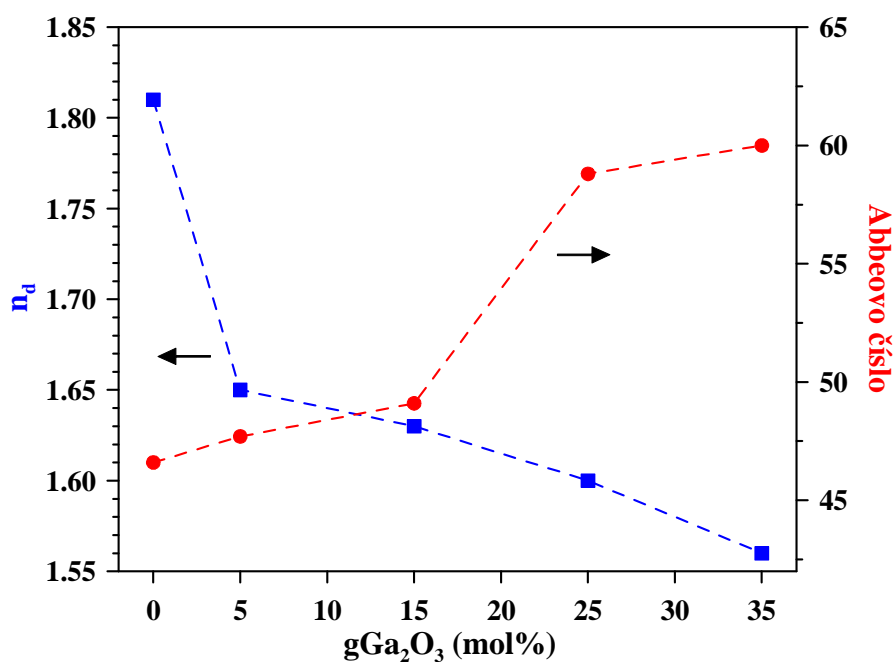
Chemická odolnost skel byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorky skel byly ve vodě ponechány dva dny při pokojové teplotě. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku pro skla řady G je na obrázku 109. Ne všechna skla řady H se podařilo připravit ve formě umožňující měření rozpustnosti, rozpustnost nebyla tedy u nich měřena. Chemická odolnost vzorků skel řady G je relativně vysoká, přesto o něco nižší, než u skel z předchozích řad. Rychlost rozpouštění je vyšší v porovnání s řadami B – F, které byly navíc rozpouštěny při vyšší teplotě. Z grafu je vidět, že malý přírůstek (5 mol%)

oxidu gallitého výrazně zvýšil chemickou odolnost, s dalším růstem jeho obsahu pak odolnost mírně klesla, což pravděpodobně souvisí se zkracováním fosforečnanových řetězců, jak bylo zjištěno pomocí Ramanovy spektroskopie.

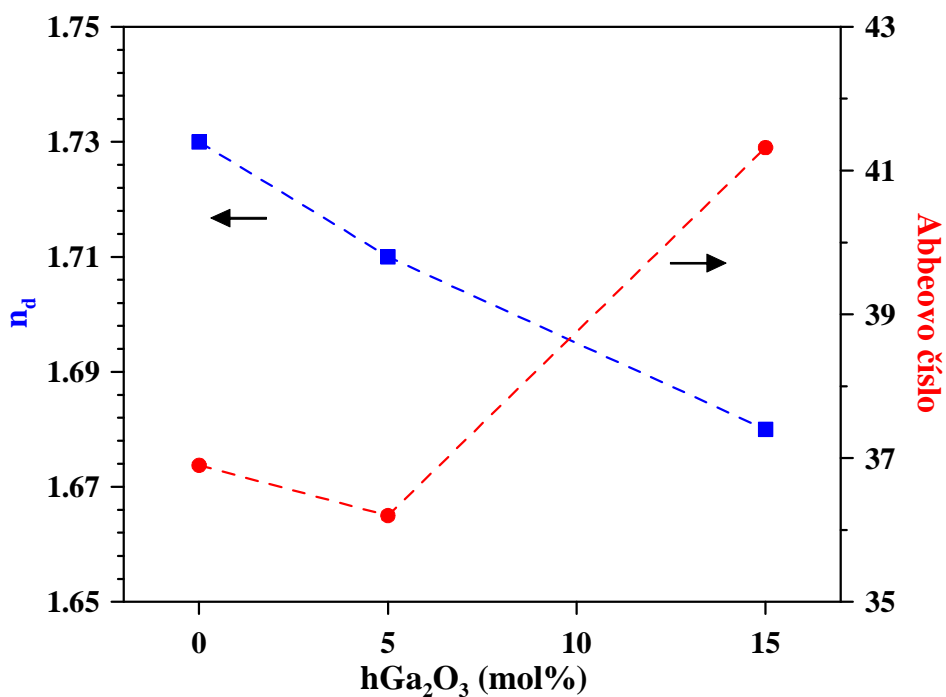


Obr. 109: Rychlost rozpouštění skel řady (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G) v závislosti na složení skla, rozpouštěno při 25 °C po dobu 48 hodin.

Index lomu n_d byl proměřen způsobem uvedeným v kapitole 3.6. Ze získané disperzní křivky byly odvozeny hodnoty Abbeova čísla. Kompoziční závislost indexu lomu a Abbeova čísla pro skla řady G je uvedena na obrázku 110, pro skla řady H na obrázku 111.



Obr. 110: Závislost indexu lomu n_d a Abbeova čísla na obsahu Ga_2O_3 v kompoziční řadě (40-g) PbO -g Ga_2O_3 -60 P_2O_5 (řada G).



Obr. 111: Závislost indexu lomu n_d a Abbeova čísla na obsahu Ga_2O_3 v kompoziční řadě (50-h) PbO -h Ga_2O_3 -50 P_2O_5 (řada H).

S růstem obsahu oxidu gallitého ve skle v řadě G klesá index lomu a tudíž i polarizovatelnost atomů, ze kterých se sklo skládá. S vyšším obsahem Ga_2O_3 roste hodnota Abbeova čísla, skla s 0 až 15 mol% Ga_2O_3 mají Abbeovo číslo nižší než 55, patří tedy mezi skla flintová, skla s 25 a 35 mol% Ga_2O_3 pak patří mezi skla korunová s malým rozptylem viditelného záření. Podobný trend je i ve sklech řady H, avšak všechna skla této řady patří mezi skla flintová. Kromě výchozího skla je pak index lomu skel se stejným obsahem Ga_2O_3 vyšší u skel řady H (50-h)PbO-h Ga_2O_3 -50P $_2$ O $_5$, což je pravděpodobně způsobeno vyšším poměrem obsahu oxidu olovnatého ve sklech.

4.5.4 Studium termického chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

DSC analýzy byly provedeny na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel řady G jsou uvedeny na obrázku 112, DSC křivky skel řady H jsou pak na obrázku 113. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace, teploty počátku krystalizačního píku, teploty maxim krystalizačních píků a teploty tání vzniklých krystalických fází. Hodnoty těchto teplot odečtené z DSC křivek získaných při ohřevu ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jsou uvedeny v tabulce XLIV pro řadu G a v tabulce XLV pro řadu H.

Tab. XLIV: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G) při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%			°C				
AR GaX00	40	0	60	299	436	461	-	137
AR GaX05	35	5	60	364	569	571	-	205
AR GaX10	30	10	60	395	657	683	911	262
AR GaX15	25	15	60	450	692	745	958	242
AR GaX20	20	20	60	473	743	805	956	270
AR GaX25	15	25	60	504	-	-	-	-
AR GaX30	10	30	60	495	799	825	-	304
AR GaX35	5	35	60	526	-	-	-	-

* ΔT = T_c-T_g

Tab. XLV: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (řada H) při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%			°C				
AR Ga00	50	0	50	269	367	377	671	98
AR Ga05	45	5	50	391	497	514	-	106
AR Ga10	40	10	50	426	675	693	-	249
AR Ga15	35	15	50	446	687	708	-	241

* ΔT = T_c-T_g

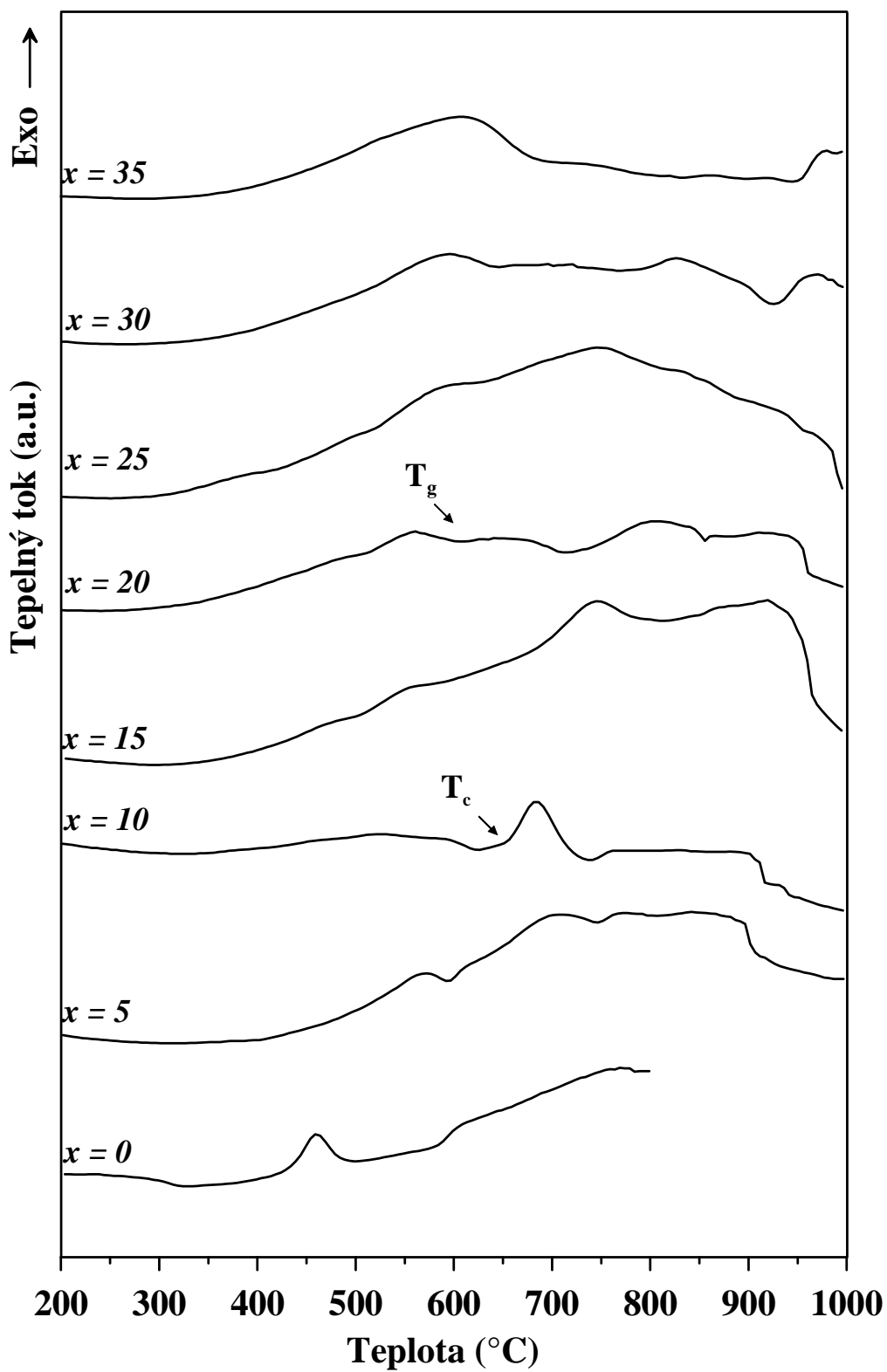
Z obrázku 112 je zřejmé, že ne všechna skla připravená v řadě G (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ za daných podmínek krystalizují. Krystalizační píky jsou vesměs nevýrazné. Teplota skelného přechodu a krystalizační teplota s růstem obsahu Ga₂O₃ rostou. Termická stabilita, měřená jako rozdíl krystalizační a transformační teploty, s růstem obsahu oxidu gallitého roste, u skel s obsahem 25 a 35 mol% Ga₂O₃ se nepodařilo určit krystalizační pík. Už malý přírůstek Ga₂O₃ způsobí velké zvýšení termické stability.

Podobná situace je u skel řady H (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ na obrázku 113. I v případě této řady roste teplota skelného přechodu a krystalizační teplota s růstem obsahu Ga₂O₃. Termická stabilita skel také s růstem obsahu oxidu gallitého roste, výraznější zvýšení se projeví u skla s 10 mol% Ga₂O₃. Skla řady H mají nižší termickou stabilitu o 40-100 °C do obsahu Ga₂O₃ 10 mol% než skla řady G.

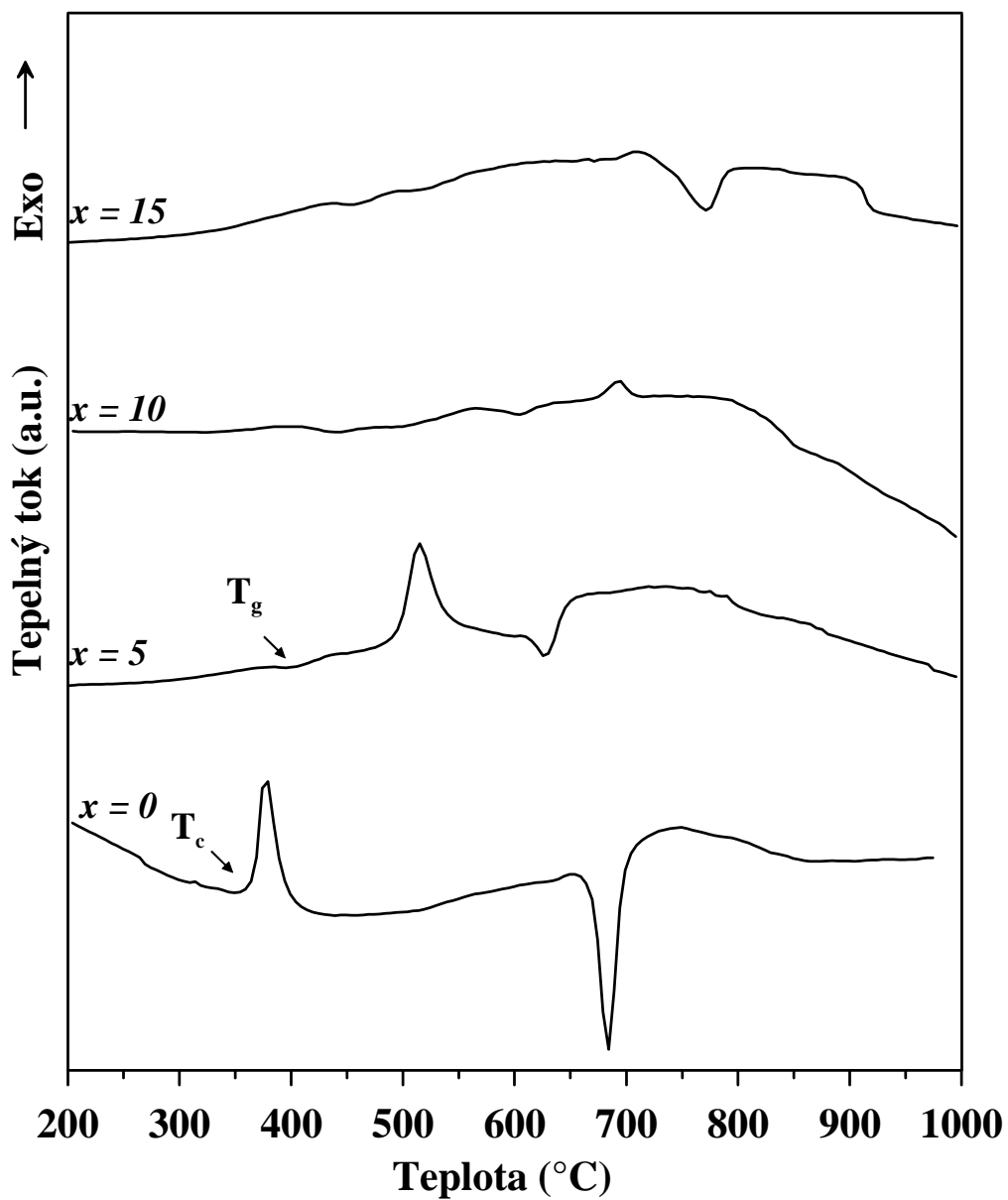
Analýza krystalických fází vzniklých izotermní temperací skel (kap. 3.3) byla provedena rentgenovou difrakční metodou (kap. 3.8). Skla byla krystalizována při teplotě 450 (AR Ga00) – 900 °C (AR GaX35). Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompoziční řadě G jsou uvedeny na obrázku 114, rtg difraktogramy řady H na obrázku 115.

Z rtg difraktogramů uvedených na obrázku 114 vyplývá, že podchlazená tavenina výchozího olovnatého skla (40PbO-60P₂O₅) připraveného v rámci kompoziční řady G při zahřívání krystalizuje za vzniku Pb(PO₃)₂. U skel s obsahem gallia se pak objevují difrakční linie sloučeniny Ga(PO₃)₃, u skel s obsahem Ga₂O₃ vyšším než 15 mol% pak i difrakční linie sloučeniny GaPO₄.

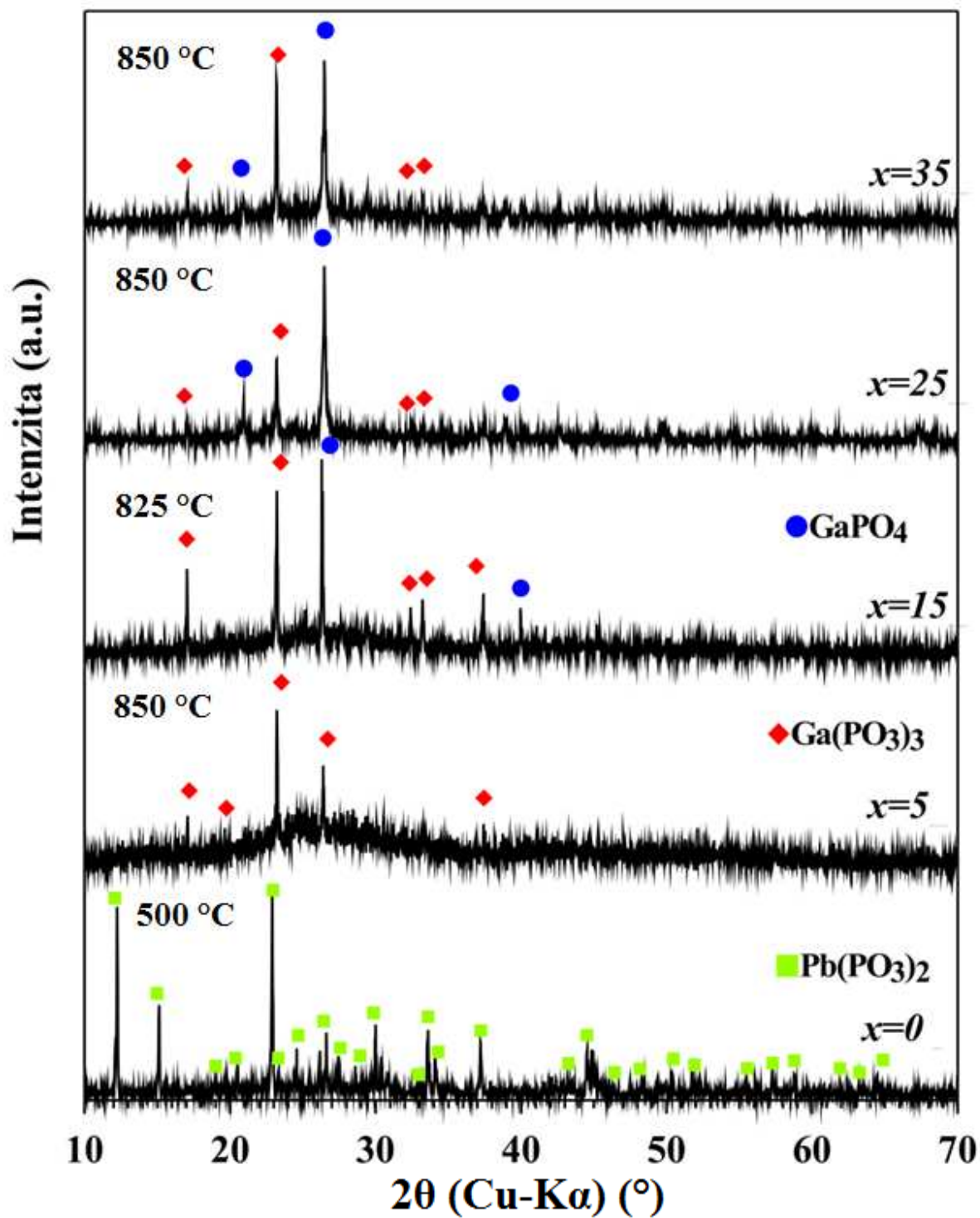
Rtg difraktogramy uvedené na obr. 115 ukazují, že podchlazená tavenina výchozího olovnatého skla (50PbO-50P₂O₅) připraveného v rámci kompoziční řady H při zahřívání krystalizuje opět za vzniku Pb(PO₃)₂. Skla s obsahem gallia bylo obtížné zakrystalizovat, u skla s obsahem 5 mol% se nepodařilo získané difrakční linie přiřadit dané sloučenině ani za pomoci databáze PDF4. V difraktogramu skla s obsahem 15 mol% se pak nacházely difrakční linie sloučeniny GaPO₄.



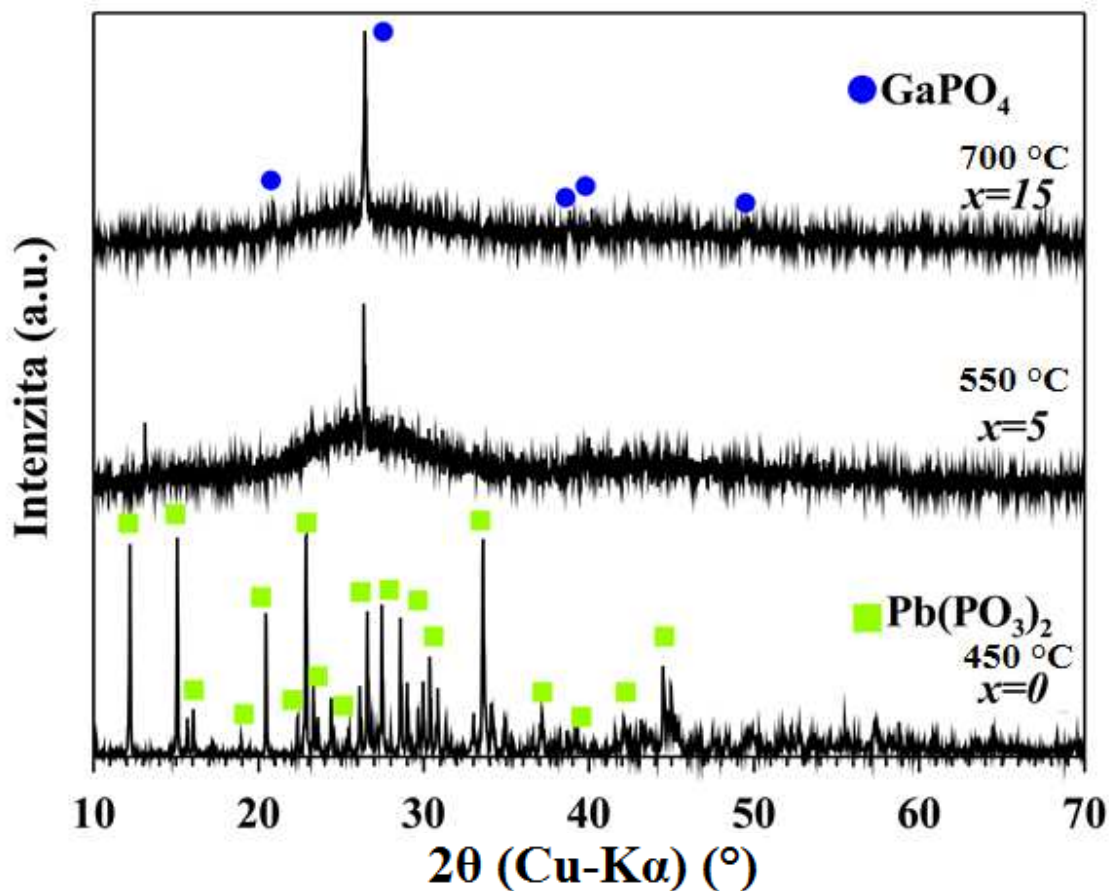
Obr. 112: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(40-g)\text{PbO}-g\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada G).



Obr. 113: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada H).



Obr. 114: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel řady $(40-g)\text{PbO}-g\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada G) temperovaných při teplotě $500\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ (2 hod.).



Obr. 115: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel řady $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada H) temperovaných při teplotě 450-700 °C (2 hod.).

Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel na teplotě. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teplot skelné transformace, dilatometrických teplot měknutí, a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti v rozmezí 150-250 °C. Tyto parametry byly zjišťovány pouze pro řadu G, vzorky řady H nebylo možno analyzovat. Zjištěné parametry pro řadu G jsou uvedeny v tabulce XLVI a jejich závislosti na obsahu Ga_2O_3 pak na obrázku 116.

Z obrázku 116 je patrné, že teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu oxidu gallitého rostou. Je zde opět patrný zlom při obsahu 10 mol% Ga_2O_3 , za kterým teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí narůstají s růstem obsahu Ga_2O_3 pomaleji. Podobný zlom je patrný i u lineárního koeficientu teplotní roztažnosti, který s růstem obsahu oxidu gallitého klesá, od obsahu 10 mol% Ga_2O_3 pak klesá pomaleji. To souvisí

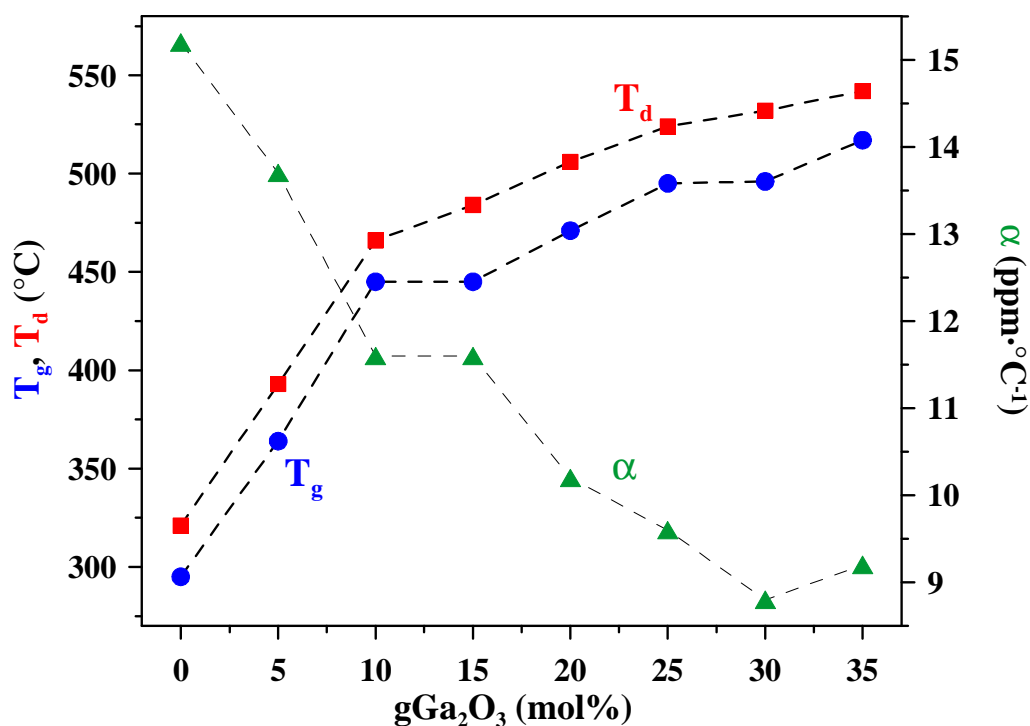
s už dříve zmíněnou skutečností, že od obsahu 10 mol% Ga₂O₃ ve skle se oxid gallitý přestává chovat jako modifikátor, ale začíná tvořit skelnou síť – tvoří tetraedry GaO₄. Nárůst teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně vyšším provázáním skelné struktury pomocí strukturální celků GaO₄ a GaO₆.

Tab. XLVI: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady G (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%			ppm·°C ⁻¹	°C	
AR GaX00	40	0	60	15,2	297	317
AR GaX05	35	5	60	13,7	364	393
AR GaX10	30	10	60	11,6	445	466
AR GaX15	25	15	60	11,6	445	484
AR GaX20	20	20	60	10,2	471	506
AR GaX25	15	25	60	9,6	495	524
AR GaX30	10	30	60	8,8	496	532
AR GaX35	5	35	60	9,2	517	542

Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu byla provedena za experimentálních podmínek popsaných v kapitole 3.7.3. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HSM v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty první deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f . Získané hodnoty T_{def} a T_f pro studovaná skla v řadě G jsou v tabulce XLVII, hodnoty pro skla řady H jsou pak v tabulce XLVIII.

Kompoziční závislosti těchto teplot na obsahu oxidu gallitého ve skle jsou uvedeny na obrázku 117 (řada G) a 118 (řada H).



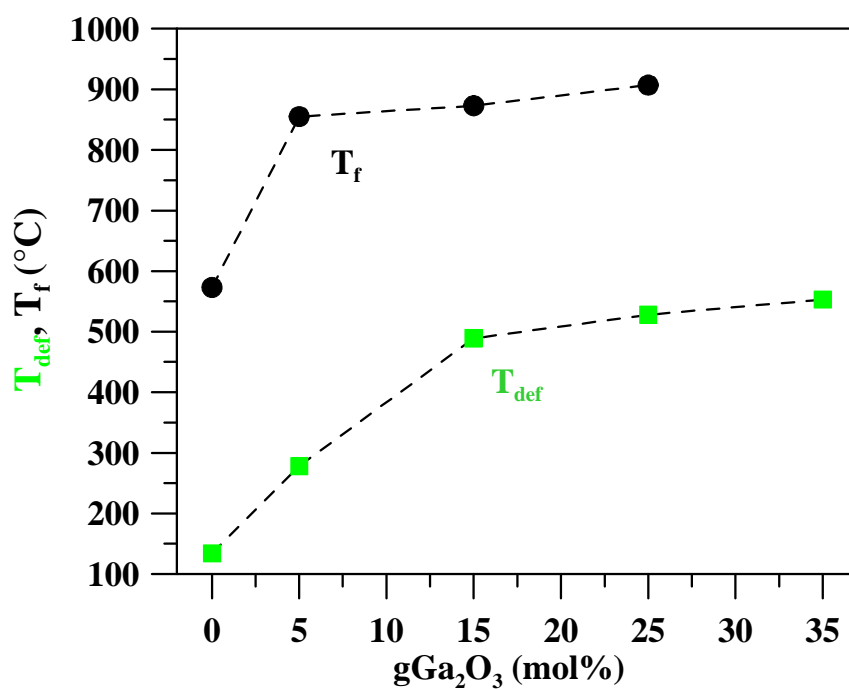
Obr. 116: Teplota skelné transformace (T_g), dilatometrická teplota měknutí (T_d) a koeficient teplotní roztažnosti (α) v závislosti na obsahu Ga_2O_3 vzorků skel řady G $(40-g)PbO-gGa_2O_3-60P_2O_5$.

Tab. XLVII: První deformační teplota, T_{def} a teplota tečení, T_f získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady $(40-g)PbO-gGa_2O_3-60P_2O_5$ (řada G).

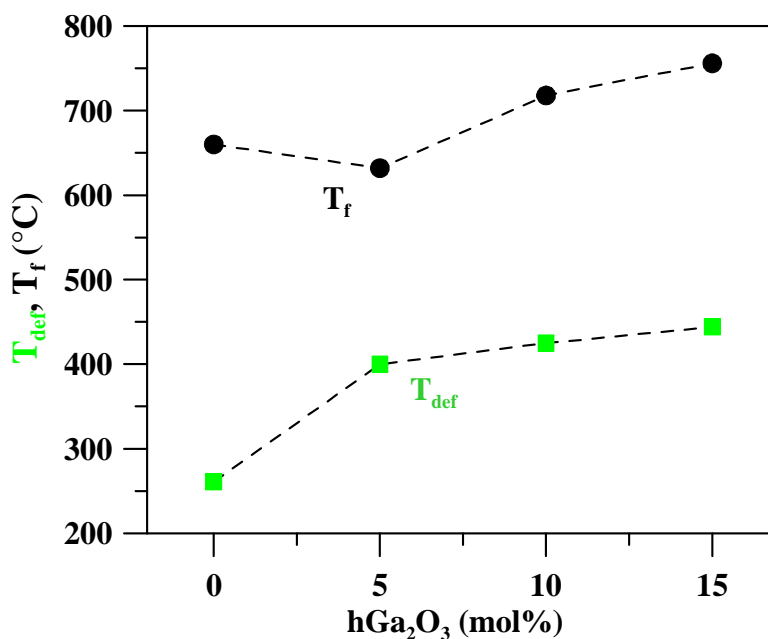
Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def} ± 8	T _f ± 3
	mol%			°C	
AR GaX00	40	0	60	134	573
AR GaX05	35	5	60	278	855
AR GaX15	25	15	60	489	873
AR GaX25	15	25	60	528	907
AR GaX35	5	35	60	553	-

Tab. XLVIII: První deformační teplota, T_{def} a teplota tečení, T_f , získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (řada H).

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _{def} ± 8	T _f ± 3
	mol%			°C	
AR Ga00	50	0	50	261	660
AR Ga05	45	5	50	400	632
AR Ga10	40	10	50	425	718
AR Ga15	35	15	50	444	756



Obr. 117: První deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G) v závislosti na obsahu Ga₂O₃.



Obr. 118: První deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ (řada H) v závislosti na obsahu Ga_2O_3 .

První deformační teplota skel řady G $(40-g)\text{PbO}-g\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ roste s růstem obsahu Ga_2O_3 ve sklech. U skel o složení $40\text{PbO}-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR GaX00) a $35\text{PbO}-5\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR GaX05) dochází k sintrování ještě před dosažením teploty skelného přechodu. U dalších skel této řady pak už první deformační teplota koresponduje s teplotou skelného přechodu. Teplota tečení také roste s růstem obsahu Ga_2O_3 ve sklech, u skla o složení $5\text{PbO}-35\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR GaX35) tato teplota byla vyšší jak $1200\text{ }^\circ\text{C}$, což bylo mimo měřicí rozsah přístroje. Teploty tečení korespondují s tím, že s růstem obsahu oxidu gallitého ve sklech rostla teplota potřebná k roztavení vzorku.

První deformační teplota skel řady H $(50-h)\text{PbO}-h\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ roste také s růstem obsahu Ga_2O_3 ve sklech. V případě této řady ale první deformační teplota téměř přesně odpovídá teplotě skelného přechodu skel. S výjimkou skla o složení $50\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Ga00) roste teplota tečení s růstem obsahu Ga_2O_3 ve sklech, naměřené teploty jsou také nižší, jak u obdobných skel řady G. Anomálie u skla o složení $50\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (AR Ga00) je pak pravděpodobně dána dosaženým stupněm krystalinity vzorku, kdy větší podíl krystalů ve vzorku způsobí to, že se teplota tečení zvýší. Na DSC křivce na obrázku 113 se krystalizace přechlazené taveniny projevila výrazným exotermním krystalizačním píkem už při nízké teplotě.

4.6 Skla systému PbO-Ga₂O₃-B₂O₃-P₂O₅

4.6.1 Charakteristika vzorků skel

Postupem uvedeným v experimentální části (kap. 3.2) byly připraveny 4 homogenní vzorky skel v kompoziční řadě I: (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (i = 0; 10; 20; 30 mol%). Vzorky byly označeny jako AR GaB0 – AR GaB30. Přehled připravených vzorků, jejich teoretické složení a vzhled jsou uvedeny v tabulce II. Teplota tavení rostla s růstem obsahu oxidu gallitého v rozmezí 600 – 1400 °C. Změřené hmotnostní úbytky během přípravy skel byly do 3 hm%. Vzorek o složení 35PbO-5B₂O₃-60P₂O₅ byl po přípravě mléčně zbarvený, což ukazuje na jeho částečnou krystalizaci.

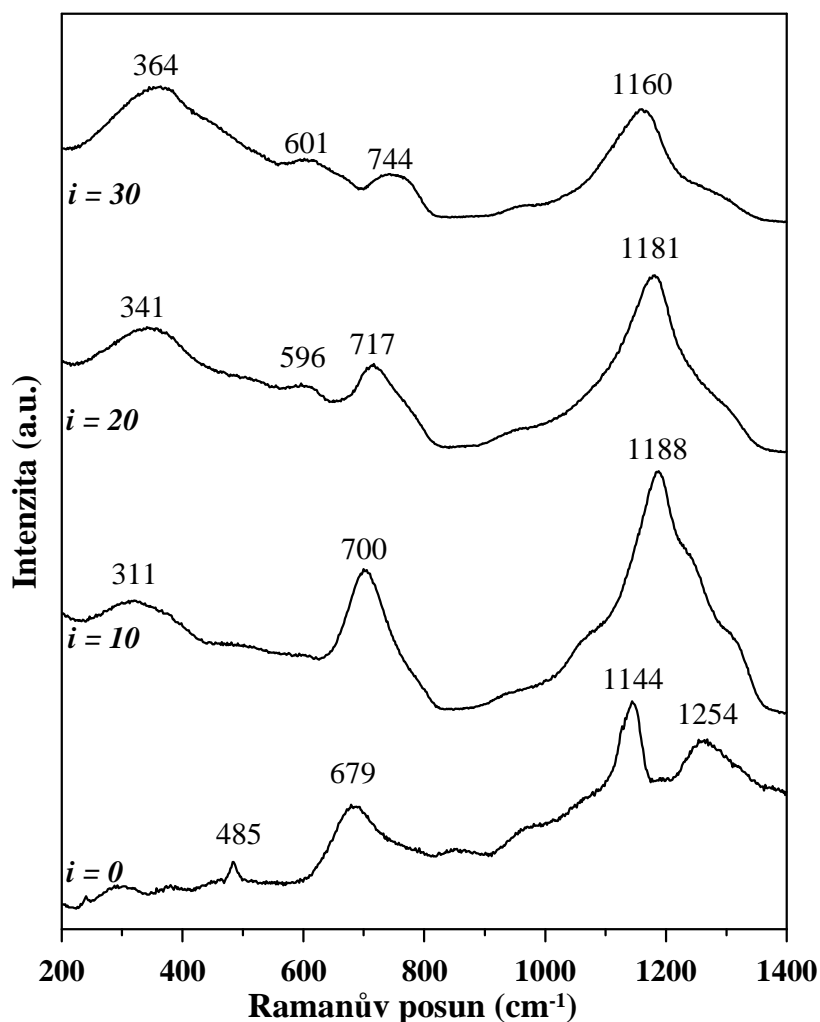
Tab. II: Teoretické složení a charakteristika připravených vzorků skel řady I (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Charakteristika
	mol%				
AR GaB0	35	0	5	60	částečně krystalický vzorek
AR GaB10	25	10	5	60	bezbarvé sklo
AR GaB20	15	20	5	60	bezbarvé sklo
AR GaB30	5	30	5	60	bezbarvé sklo

4.6.2 Studium struktury skel

Na obrázku 119 jsou Ramanova spektra řady I (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅. V Ramanově spektru skla bez oxidu gallitého jsou patrné pásy příslušející symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q² (1148 cm⁻¹), antisymetrické valenční vibraci $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ fosforečnanových strukturních celků Q² (1254 cm⁻¹) a vibrační pás s maximem 679 cm⁻¹ přiřazovaný symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q². S růstem obsahu Ga₂O₃ dochází k poklesu intenzity pásů příslušejícím fosforečnanovým strukturním celkům Q², na intenzitě pak nabývá pás symetrické valenční vibrace $\nu_s(\text{PO}_3)$ fosforečnanových strukturních celků Q¹ (≈ 1050 cm⁻¹) a pás přiřazovaný symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{POP})$ můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P fosforečnanových strukturních celků Q¹ (≈ 750 cm⁻¹). S přibývajícím množstvím

Ga_2O_3 tedy dochází k postupné depolymerizaci fosforečnanové strukturní sítě a transformaci metafosforečnanových strukturních celků Q^2 na koncové celky Q^1 . U skel s obsahem 20 mol% Ga_2O_3 a vyšším se v Ramanově spektru objevuje pás při $\approx 630 \text{ cm}^{-1}$ přiřazovaný vibraci tetraedrů GaO_4 a pás přiřazovaný vibraci oktaedrů GaO_6 ($\approx 360 \text{ cm}^{-1}$) [81]. Pásky odpovídající vibracím P-O-B nebo vibracím boritých celků nebyly v Ramanově spektru identifikovány. Z porovnání Ramanových spekter fosforečnanových skel řady G (kap. 4.5.2, obr. 104) a borofosforečnanových skel s oxidem gallitým (obr. 119) vyplývá, že ve sklech s obsahem B_2O_3 se oxid gallitý chová jako sklotvorný až od vyššího obsahu. Pásky, které přísluší gallitým strukturním celkům se v Ramanově spektru řady G objevují od 10 mol% Ga_2O_3 , v řadě I se objevují až od 20 mol% Ga_2O_3 .



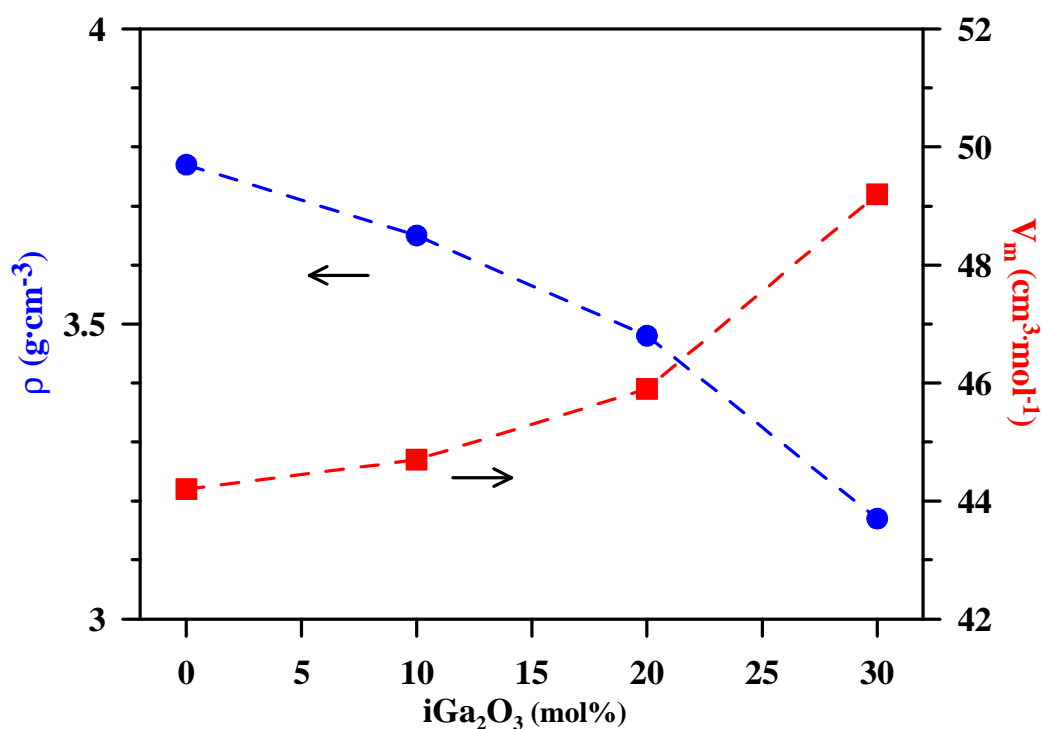
Obr. 119: Ramanova spektra skel řady $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada I).

4.6.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

Měrná hmotnost, ρ a molární objem skel, V_M , byly zjišťovány postupem uvedeným v kap. 3.4. Naměřené a vypočtené hodnoty ρ a V_M pro skla řady I jsou uvedeny v tabulce L, závislosti hodnot ρ a V_M na obsahu oxidu gallitého pak na obrázku 120.

Tab. L: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada I).

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	mol%				$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
AR GaB0	35	0	5	60	3,77	44,2
AR GaB10	25	10	5	60	3,65	44,7
AR GaB20	15	20	5	60	3,48	45,9
AR GaB30	5	30	5	60	3,17	49,2

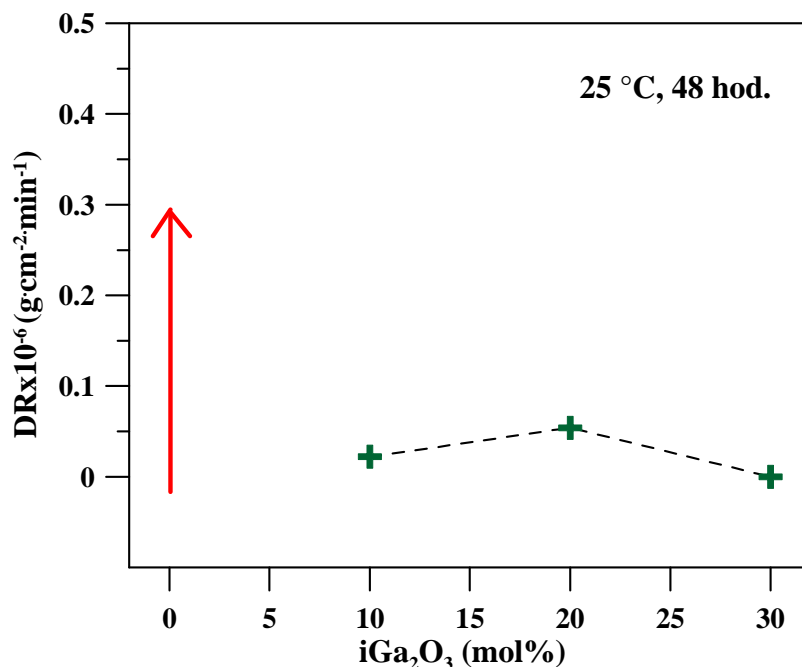


Obr. 120: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) skel řady $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada I).

Z obrázku 120 je patrné, že s růstem obsahu oxidu gallitého klesá hustota skel (zaměňujeme těžší oxid za lehčí) a roste molární objem skel (zaměňujeme oxid se dvěma atomy za oxid s pěti

atomy). Pokud tato skla porovnáme se skly řady G (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅, tak zjistíme, že naměřené hodnoty hustoty jsou menší a naměřené hodnoty molárního objemu jsou mírně vyšší, což souvisí s tím, že řada I obsahuje navíc oxid boritý na úkor části oxidu olovnatého řady G. Skoková změna vlastností související s přítomností gallitých strukturních celků (která se projevila u řad G a H) je méně výrazná a projevuje se až u skel s obsahem oxidu gallitého 20 a více mol%, což koresponduje s výsledky z Ramanovy spektroskopie (viz obr. 119).

Chemická odolnost skel byla měřena na základě jejich rychlosti rozpouštění ve vodě způsobem uvedeným v kapitole 3.5. Vzorčky skel byly ve vodě ponechány dva dny při teplotě 25 °C. Závislost rychlosti rozpouštění na složení vzorku pro skla řady I je na obrázku 121. Výchozí sklo o složení 35PbO-5B₂O₃-60P₂O₅ se během dvou dnů zcela rozpustilo. Rychlost rozpouštění ostatních skel je přibližně o 3-9·10⁻⁸ g·cm⁻²·min⁻¹ nižší než rychlost rozpouštění skel řady G. Záměna části oxidu olovnatého za oxid boritý ve skle tedy snižuje rozpustnost skel, pouze u výchozího skla se jeho rozpustnost zvyšuje. Skelná struktura je méně provázána gallitými strukturními celky (celky GaO₄ se objevují až od vyšších obsahů Ga₂O₃, celky GaO₆ byly v Ramanově spektru nalezeny až u skla s obsahem nad 20 mol% Ga₂O₃), ale borité strukturní celky ve sklech s oxidem gallitým zjevně provázanost struktury zvyšují.



Obr. 121: Rychlost rozpouštění skel řady (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (řada I) v závislosti na obsahu Ga₂O₃, louženo při 25 °C po dobu 48 hodin.

4.6.4 Studium termického chování skel

Termické chování skel bylo studováno pomocí diferenční termické analýzy resp. tepelně-vodivostní DSC (kap. 2.8.1), termodilatometrické analýzy (kap. 2.8.2) a pomocí vysokoteplotní mikroskopie (kap. 2.8.3).

DSC analýzy byly opět provedeny na přístroji DTA 404 PC. Experimentální podmínky použité k analýze skel jsou uvedeny v kapitole 3.7.2. DSC křivky skel řady I jsou uvedeny na obrázku 122. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace, teploty počátku krystalizačního píku, teploty maxim krystalizačních píků a teploty tání vzniklých krystalických fází. Hodnoty těchto teplot odečtené z DSC křivek získaných při ohřevu ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) jsou uvedeny v tabulce LI.

Z tabulky LI a obrázku 122 je zřejmé, že teplota skelného přechodu s přidavkem Ga_2O_3 výrazně roste. Od obsahu 20 mol% Ga_2O_3 je nárůst pozvolnější. Sklo bez oxidu gallitého ($35\text{PbO}\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) má velmi nízkou krystalizační teplotu (310 °C), krystalizační teploty skel s oxidem gallitým jsou relativně vysoké ($725\text{-}905\text{ °C}$) a s růstem obsahu Ga_2O_3 se zvyšují. Termická stabilita skel výrazně vzroste po přidavku 10 mol% Ga_2O_3 . V porovnání s řadou G ($40\text{-gPbO}\text{-gGa}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$) je teplota skelného přechodu skla o složení $35\text{PbO}\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ o $\approx 100\text{ °C}$ nižší, oproti tomu u skel s oxidem gallitým jsou naměřené teploty o $10\text{-}40\text{ °C}$ vyšší. Podobně je to i u krystalizačních teplot. Přídavek oxidu boritého by měl teoreticky zvyšovat teplotu skelného přechodu z důvodu zvýšení energie vazeb přítomných ve skle (energie vazeb B-O $808,8\pm 20,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vazeb Pb-O pak $382\pm 12,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [67]). To se skutečně projeví u skel řady I, která obsahují oxid gallitý. Výchozí sklo o složení $35\text{PbO}\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ se chová anomálně i v porovnání s olovnatými borofosforečnanovými skly o podobném složení, kdy záměna PbO za B_2O_3 vede ke zvýšení teploty skelného přechodu [82]. Vyšší teplota skelného přechodu oproti řadě G ukazuje na to, že borité strukturní celky pravděpodobně strukturu skla více prováží, což souvisí i se zvýšením chemické odolnosti (viz kap. 4.6.3).

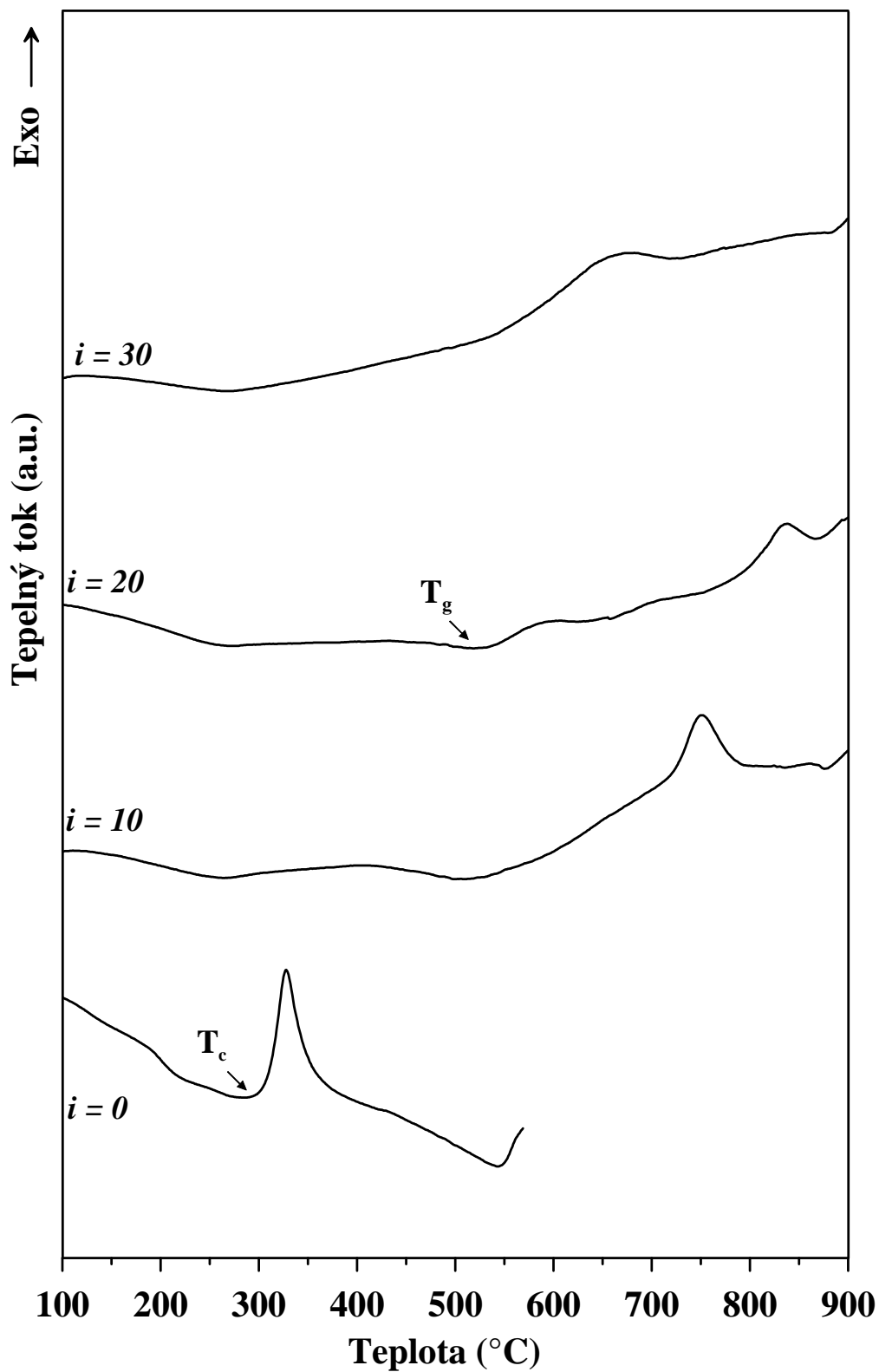
Tab. LI: Charakteristické teploty získané z DSC křivek práškových vzorků skel řady (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (řada I) při rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 3	T _c ± 2	T _p ± 1	T _m ± 2	ΔT*
	mol%				°C				
AR GaB0	35	0	5	60	199	310	328	-	111
AR GaB10	25	10	5	60	407	725	751	-	318
AR GaB20	15	20	5	60	503	800	838	-	297
AR GaB30	5	30	5	60	533	905	-	-	372

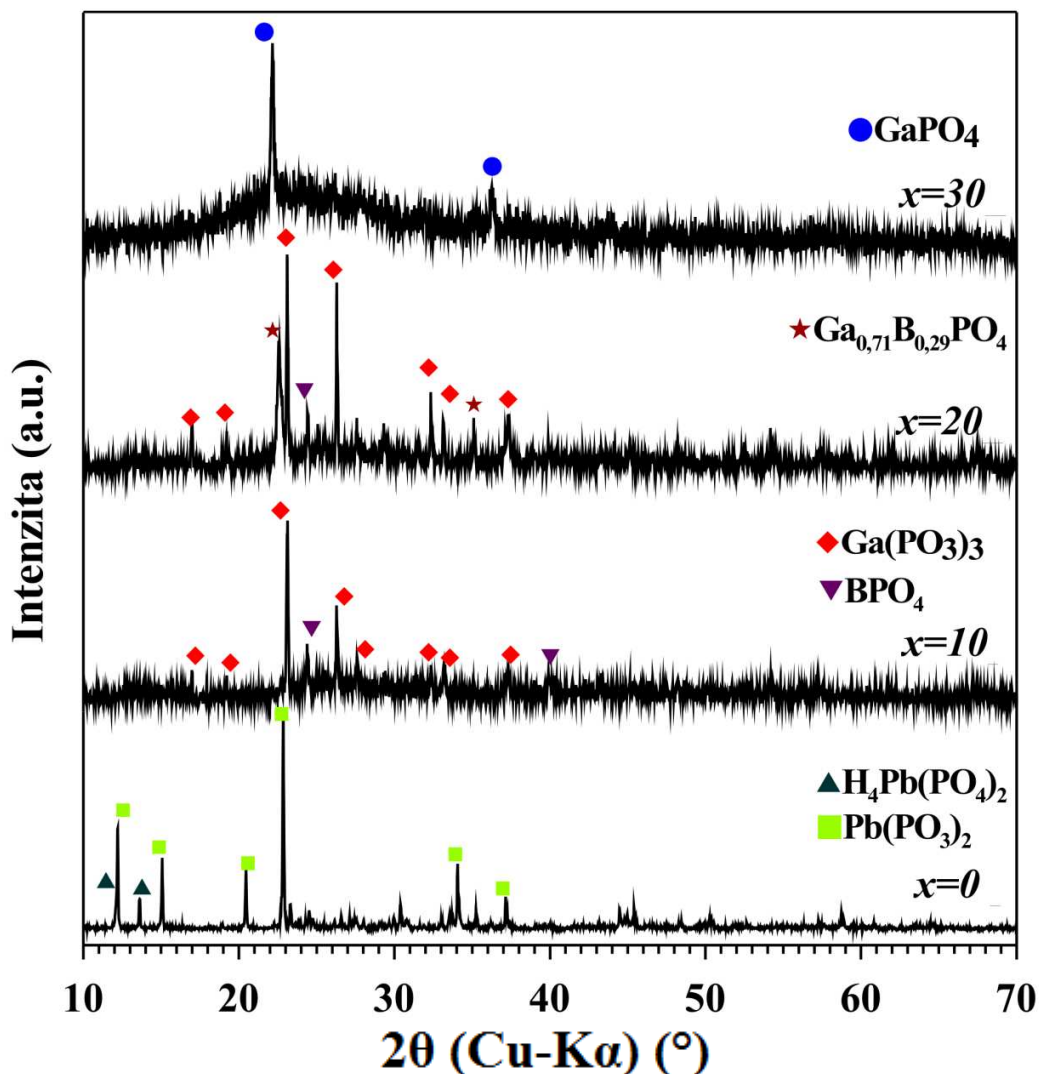
* ΔT = T_c-T_g

Skla byla temperována při teplotách 450 (AR GaB0) – 825 °C (AR GaB20). Rtg difraktogramy krystalických vzorků připravených v kompoziční řadě I jsou uvedeny na obrázku 123.

Z rtg difraktogramů vyplývá, že podchlazená tavenina výchozího olovnatého skla (35PbO-5B₂O₃-60P₂O₅) připraveného v rámci kompoziční řady I při zahřívání krystalizovala za vzniku Pb(PO₃)₂ a H₄Pb(PO₄)₂, což ukazuje, že vzorek byl ovlivněn vlhkostí. U skel s obsahem gallia 10 mol% se pak objevují difrakční linie sloučenin Ga(PO₃)₃ a BPO₄, u skel s obsahem 20 mol% a pak i difrakční linie sloučeniny Ga_{0,71}B_{0,29}PO₄. Vzorek o složení 5PbO-30Ga₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ při dané teplotě téměř nezakrystalizoval a obsahoval difrakční čáry sloučeniny GaPO₄. V porovnání s řadou (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G) je vidět, že vzorky obsahují stejné sloučeniny olova a gallia, u řady (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (řada I) se navíc vyskytují i sloučeniny boru.



Obr. 122: DSC křivky práškových vzorků skel řady $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada I).



Obr. 123: Rtg difraktogramy práškových vzorků skel temperovaných při teplotě 450-800 °C (2 hod.) řady (35- i)PbO- i Ga₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (řada I).

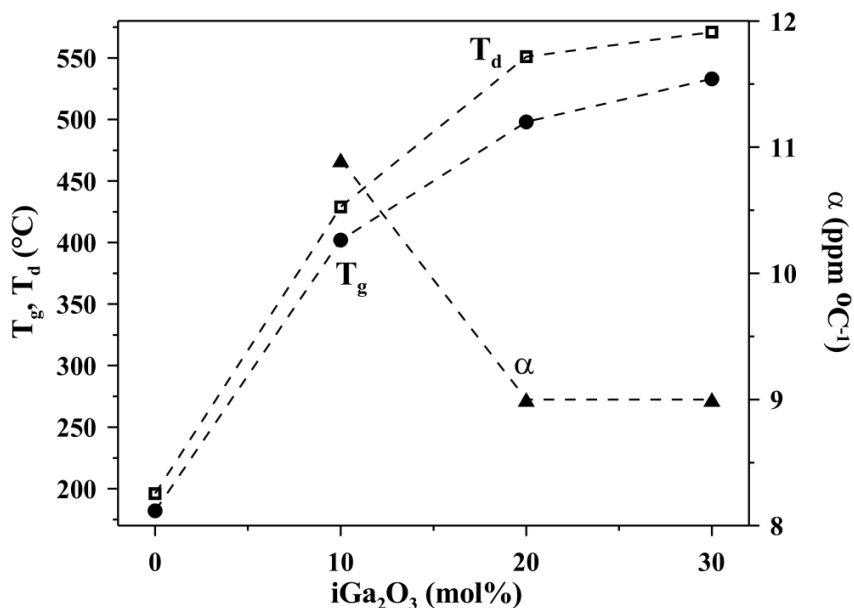
Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byly s použitím termodilatometrie (TD) získány křivky závislosti délkového rozměru objemových vzorků skel (hranoly $\approx 5 \times 5 \times 12$ mm) na teplotě při konstantním zatížení 20 cN. Ze získaných dilatometrických křivek byly způsobem uvedeným na obrázku 24 (kap. 3.7.1) odečteny hodnoty teplot skelné transformace, T_g , dilatometrických teplot měknutí, T_d , a střední hodnoty koeficientů délkové teplotní roztažnosti, α (150-250°C). Naměřené údaje jsou uvedeny v tabulce LII a jejich závislosti na obsahu Ga₂O₃ pak na obrázku 124.

Z údajů v tabulce LII a na obrázku 124 je vidět, že teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu oxidu gallitého rostou. To odpovídá údajům zjištěným pomocí DSC. Lineární koeficient teplotní roztažnosti byl, z důvodu nízké teploty skelného přechodu vzorku o složení 35PbO-5B₂O₃-60P₂O₅, měřen v rozmezí 70 – 100 °C. U skel s oxidem gallitým tento koeficient s růstem jeho obsahu nejdříve poklesl, dále se pak prakticky neměnil. V porovnání s řadou G jsou hodnoty α nižší, u skla s obsahem 30 mol% Ga₂O₃ je pak téměř stejná, což je dáno obsahem oxidu olovnatého. To je způsobeno nižším obsahem PbO ve sklech řady I oproti sklům řady G. Skla s vyšším obsahem oxidu olovnatého (řada G) mají vyšší koeficient teplotní roztažnosti. Skoková změna vlastností daná změnou oxidu gallitého z modifikátoru na sklotvorný oxid se opět objevuje od obsahu 20 mol% Ga₂O₃, stejně jako to bylo zjištěno pomocí měření hustoty, DSC a Ramanovy spektroskopie. V porovnání s řadou G (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ tedy přítomnost oxidu boritého ve sklech způsobí, že tato změna nastává až od vyšších obsahů oxidu gallitého ve skle, podle výsledků Ramanovy spektroskopie (obr. 119) se gallité strukturní celky objevují až od obsahu 20 mol% Ga₂O₃.

Tab. LII: Koeficienty teplotní roztažnosti (α), teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d), získané z termodilatometrických křivek objemových vzorků skel řady I (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\alpha \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$
	mol%				ppm °C ⁻¹	°C	
AR GaB0	35	0	5	60	11,3*	182	196
AR GaB10	25	10	5	60	10,9	402	429
AR GaB20	15	20	5	60	9,0	498	551
AR GaB30	5	30	5	60	9,0	533	571

*70-100 °C

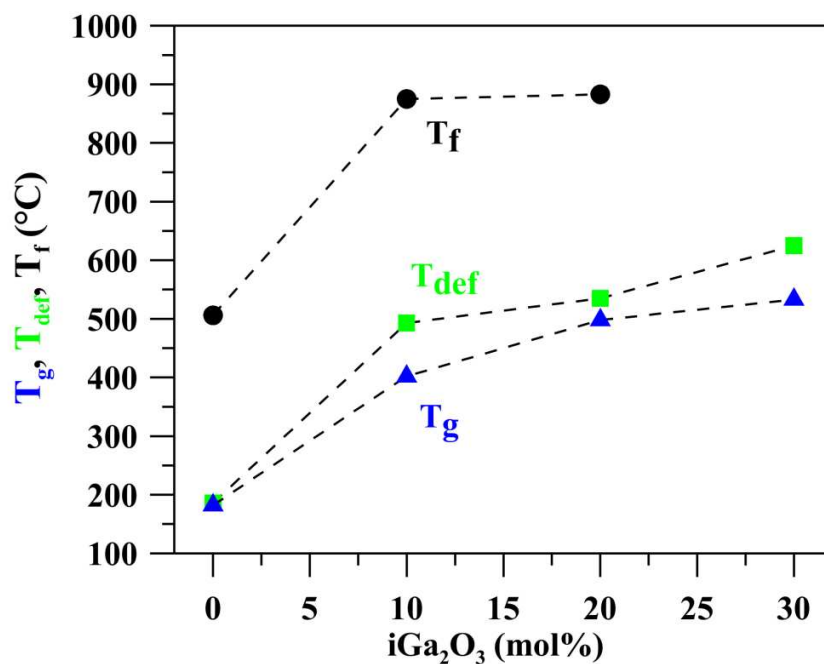


Obr. 124: Teplota skelné transformace (T_g), dilatometrická teplota měknutí (T_d) a koeficient teplotní roztažnosti (α) v závislosti na obsahu Ga_2O_3 vzorků skel řady I $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$.

Analýza skel pomocí vysokoteplotního mikroskopu byla provedena za experimentálních podmínek popsaných v kapitole 3.7.3. Obrazovou analýzou geometrických změn vzorků studovaných pomocí HMTA v závislosti na teplotě byly zjišťovány hodnoty první deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f . Získané hodnoty T_{def} a T_f pro studovaná skla v řadě I jsou v tabulce LIII. Na obrázku 125 jsou tyto teploty uvedeny v závislosti na obsahu oxidu gallitého ve skle pro řadu I.

Tab. LIII: První deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f , získané ze žárově-mikroskopických křivek práškových vzorků skel řady I $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$.

Vzorek	PbO	Ga ₂ O ₃	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$T_{\text{def}} \pm 8$	$T_f \pm 3$
	[mol%]					
AR GaB0	35	0	5	60	186	506
AR GaB10	25	10	5	60	493	875
AR GaB20	15	20	5	60	535	883
AR GaB30	5	30	5	60	625	-



Obr. 125: Teploty skelného přechodu, T_g , první deformační teploty, T_{def} a teploty tečení, T_f skel řady $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (řada I).

První deformační teplota skel řady I $(35-i)\text{PbO}-i\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ roste s růstem obsahu Ga_2O_3 ve sklech. U skel této řady koresponduje první deformační teplota s teplotou skelného přechodu. Teploty tečení vzorků s obsahem 10 a 20 mol% Ga_2O_3 byly téměř stejné, teplota tečení vzorku o složení $5\text{PbO}-30\text{Ga}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ (AR GaB30) pak byla vyšší než 1300 °C. V tomto případě jsou teploty tečení pravděpodobně ovlivněny krystalinitou vzorku.

5. Závěr

V této práci byly předloženy výsledky studia fosforečnanových a borofosforečnanových skel modifikovaných oxidy trojmocných kovů. Bylo připraveno celkem 53 vzorků v 9 kompozičních řadách A-I: aZnO-10In₂O₃-(90-a)P₂O₅ (řada A), a = 25-50 mol%; (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (v korundovém kelímku, řada B), b = 0-40 mol%; (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ (v platinovém kelímku, řada C) c = 0-40 mol%; (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅ (řada D), d = 0-20 mol%; 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ (řada E), e = 0-20 mol%; (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂ (řada F), f = 0-12 mol%; (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ (řada G), g = 0-35 mol%; (50-h)PbO-hGa₂O₃-50P₂O₅ (řada H), h = 0-15 mol%; (35-i)PbO-iGa₂O₃-5B₂O₃-60P₂O₅ (řada I), i = 0-30 mol%.

Syntéza byla prováděna v platinovém kelímku z H₃PO₄ (řady A, C, F-I), nebo v korundovém kelímku z (NH₄)H₂PO₄ (řady B, D, E), In₂O₃, Ga₂O₃, Fe₂O₃, H₃BO₃, PbO, ZnO, MgO, TiO₂ s cílovou hmotností 10 g příslušného skla. Skla řad B, D a E byla připravena v korundovém kelímku z důvodu vysoké chemické odolnosti. Skla s obsahem Fe₂O₃ bylo obtížné následně čistit z platinových kelímků. Pro porovnání byla skla řady C připravena také v platinovém kelímku. Směs výchozích látek byla nejprve s přidavkem vody homogenizována a následně kalcinována. Poté byl kelímek vložen do pece a v závislosti na složení pozvolna zahříván. Při maximální teplotě byla tavenina ponechána ≈ 10 minut, promícháním zhomogenizována a následně byla vylita do přehřáté grafitové formy. Skla byla hnědá a černá (skla s Fe₂O₃) nebo bezbarvá (skla bez Fe₂O₃). Analýza EDX ukázala, že skla připravovaná v korundovém kelímku obsahují Al₂O₃. Oxid inditý obecně zvyšuje teplotu tavení skel, oxid zinečnatý zaměňovaný za oxid fosforečný nejdříve snižuje, od obsahu 35 mol% opět zvyšuje, oxid železitý zaměňovaný za oxid hořečnatý ji snižuje, oxid boritý zaměňovaný za oxid fosforečný, oxid titaničitý zaměňovaný za oxid fosforečný a oxid železitý a oxid gallitý zaměňovaný za oxid olovnatý ji zvyšují.

MAS NMR skel s oxidem inditým ukázala, že teoretické a naměřené hodnoty relativních podílů Qⁿ celků v oblasti 35-45 mol% ZnO se téměř neliší. Rozdíly mezi hodnotami v oblasti 25-30 mol% ZnO (60-65 mol% P₂O₅, v ultrafosforečnanové oblasti), jsou dány tím, že fosforečnanová skla připravená výše uvedeným způsobem obsahují vždy malé množství vody, která depolymerizuje fosforečnanovou strukturní síť tvorbou vazeb P-OH a snižuje obsah Q³

jednotek. Další odklon od teoretické hodnoty je u skla obsahujícího 50 mol% ZnO, kde by měly být přítomny pouze jednotky Q^1 . V tomto vzorku dochází k disproportionaci jednotek Q^1 podle rovnice $Q^1 \rightarrow Q^2 + Q^0$ stejně jako v zinečnatých polyfosforečnanových sklech.

Ramanova spektroskopie ukázala, že s růstem obsahu modifikujících oxidů a poklesem obsahu oxidu fosforečného dochází k postupné depolymerizaci fosforečnanové strukturní sítě a přeměně ultrafosforečnanových strukturních jednotek na metafosforečnanové a dále na difosforečnanové a ortofosforečnanové. U skel s vysokým obsahem Fe_2O_3 se stávají dominantními difosforečnanové strukturní celky Q^1 , které pak částečně disproportionují na celky Q^0 a Q^2 podle rovnice $2Q^1 \rightarrow Q^0 + Q^2$. Ve sklech s obsahem Ga_2O_3 se tento oxid chová nejdříve jako modifikátor, od vyšších obsahů se objevují pásy příslušející tetraedrům GaO_4 , s dalším zvýšením obsahu i pásy příslušející oktaedrům GaO_6 .

Mössbauerova spektroskopie byla provedena u vybraných vzorků řad B-F, které obsahovaly oxid železitý. Výsledky Mössbauerovy spektroskopie prokázaly, že skla s obsahem Fe_2O_3 obsahují jak ionty Fe^{3+} , tak ionty Fe^{2+} . Část iontů Fe^{3+} se podle rovnice $4Fe^{3+} + 2O^{2-} \leftrightarrow 4Fe^{2+} + O_2$ přeměnila během syntézy skel na ionty Fe^{2+} . Stupeň přeměny iontů měl pak vliv i na poměr krystalických fází vzniklých teplotami vzorků, obsah iontu Fe^{2+} souvisel se složením vzorku, jeho teplotou tavení a dobou tavení při maximální teplotě. Hodnoty izomerního posunu pro ionty Fe^{2+} byly v rozmezí 1,17-1,25 $mm \cdot s^{-1}$, což ukazuje na oktaedrickou koordinaci a hodnoty izomerního posunu pro ionty Fe^{3+} byly v rozmezí 0,35-0,41 $mm \cdot s^{-1}$, což ukazuje na deformovanou oktaedrickou koordinaci.

V řadě $aZnO-10In_2O_3-(90-a)P_2O_5$ s růstem obsahu ZnO roste index lomu v oblasti 1,55-1,63 a tedy i polarizovatelnost atomů, ze kterých se sklo skládá. Abbeovo číslo s růstem obsahu ZnO klesá, všechna skla této řady lze ale zařadit mezi skla korunová. V řadě $(100-f)(40Fe_2O_3-60P_2O_5)-fTiO_2$ roste s růstem obsahu TiO_2 index lomu (1,71-1,78) i Abbeovo číslo, skla této řady ale patří mezi skla flintová. U skel řady $(40-g)PbO-gGa_2O_3-60P_2O_5$ klesá index lomu, když zaměňujeme PbO za Ga_2O_3 (1,81-1,56), skla s nižším obsahem oxidu gallitého jsou skla flintová, skla s vyšším obsahem Ga_2O_3 jsou skla korunová. V řadě $(50-h)PbO-hGa_2O_3-50P_2O_5$ je situace podobná, index lomu klesá z 1,73 na 1,67 polarizovatelnost atomů, ze kterých se sklo skládá, tak klesá. Skla této řady mají Abbeovo číslo mezi 36 a 42, patří tudíž mezi skla flintová s vysokým rozptylem viditelného záření.

Pomocí DSC byly měřeny závislosti tepelného toku na teplotě. Z křivek se určovaly teploty skelného přechodu, krystalizační teploty a teploty tání. V řadě $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ klesala teplota skelného přechodu s růstem obsahu ZnO, pohybovala se v oblasti 611-509 °C, v řadách (40-b) $\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, (40-c) $\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ a (40-d) $\text{MgO}-d\text{Fe}_2\text{O}_3-10\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ klesala s růstem obsahu Fe_2O_3 , v řadě B v rozsahu 545-499 °C, v řadě C 544-497 °C, v řadě D 620-535 °C. V řadě $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ se s růstem obsahu B_2O_3 měnila jenom mírně, vyskytovala se v rozmezí 499-535 °C, maxima dosahovala ve středu kompoziční řady. V řadě (100-f)($40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$)- fTiO_2 rostla teplota skelného přechodu s růstem obsahu TiO_2 v oblasti 497-525 °C, v řadách G-I rostla teplota s růstem obsahu Ga_2O_3 – v řadě G v rozmezí 299-526 °C, v řadě H 269-446 °C, v řadě I 199-533 °C. Tyto změny souvisely hlavně se změnou vazebných sil ve struktuře skla, případně se zvýšenou provázaností strukturními celky železa, titanu a gallia.

Mechanismus krystalizace vzorku o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ z řad (40-b) $\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ a (40-c) $\text{MgO}-c\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ byl objemový pro vzorek připravený v korundovém kelímku a povrchový pro vzorek připravený v platinovém kelímku. Mechanismus krystalizace byl ovlivněn přítomností Al_2O_3 , který obsahoval vzorek z řady B připravovaný v korundovém kelímku. Mechanismus krystalizace pro první krystalizační pík skla o složení $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ z řady $20\text{MgO}-20\text{Fe}_2\text{O}_3-e\text{B}_2\text{O}_3-(60-e)\text{P}_2\text{O}_5$ byl pak povrchový. Měřená skla řady (100-f)($40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$)- fTiO_2 o složení $38,4\text{Fe}_2\text{O}_3-57,6\text{P}_2\text{O}_5-4\text{TiO}_2$ a $35,2\text{Fe}_2\text{O}_3-52,8\text{P}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$ krystalizovala také povrchovým mechanismem vyšší podíl objemové nukleace byl podle zjištěných výsledků u vzorku se 4 mol% TiO_2 .

Rychlost nukleace byla zpracována pro vzorek o složení $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ z řady (40-b) $\text{MgO}-b\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ připravený v korundovém kelímku. Ukázalo se, že nukleační zárodky v tomto skle vznikají ve větším počtu až při teplotě výrazně vyšší, než je teplota skelného přechodu skla, při teplotě mírně vyšší, než je teplota skelného přechodu, nevznikají stabilní zárodky ani při delších nukleačních časech.

Teploty skelného přechodu, dilatační teploty měknutí a koeficient teplotní roztažnosti v oblasti 150-250 °C byly změřeny pomocí termodilatometrie. V kompoziční řadě $a\text{ZnO}-10\text{In}_2\text{O}_3-(90-a)\text{P}_2\text{O}_5$ je patrný pokles hodnot teploty skelné transformace s růstem obsahu oxidu zinečnatého. Naměřený pokles souvisí s poklesem vazebných sil ve sklech (energie vazeb P-O je

599,1±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb Zn-O pak 159±4 kJ·mol⁻¹). Dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu ZnO také klesá. Teplota skelného přechodu a dilatační teplota v řadě (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ je až do obsahu 10 mol% Fe₂O₃ přibližně stejná, poté začne klesat. Pokud porovnáme teplotu skelného přechodu naměřenou pomocí termodilatometrie a pomocí DTA, tak zjistíme, že vykazují stejný trend a teploty naměřené pomocí DTA jsou o něco málo vyšší, než ty získané termodilatometrií, což souvisí s odlišným způsobem měření a vyhodnocování křivek. U skel řady (40-c)MgO-cFe₂O₃-60P₂O₅ připravovaných v platině platí, že teploty skelného přechodu jsou mírně vyšší. Pokud porovnáme výsledky z TD obou kompozičních řad, zjistíme, že vycházejí podobně. Na chování vzorků skel během TD analýzy nemá tedy přítomnost Al₂O₃ téměř vliv. Pokles teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně poklesem síly vazeb ve skelné struktuře (energie vazeb Mg-O 363,2±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb Fe-O pak 219,54±10 kJ·mol⁻¹). Teplota skelného přechodu a dilatační teplota v řadě (40-d)MgO-dFe₂O₃-10B₂O₃-50P₂O₅. s rostoucím obsahem Fe₂O₃ klesají, stejně jako hodnoty dilatometrické teploty měknutí, T_d. Pokles teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně poklesem síly vazeb ve skelné struktuře. Hodnoty T_g a T_d jsou vyšší jak u srovnatelných skel řad (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada B) a (40-b)MgO-bFe₂O₃-60P₂O₅ (řada C) z důvodu nárůstu energie vazeb ve skelné struktuře přidávkem B₂O₃ (energie vazeb Mg-O 363,2±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb Fe-O pak 219,54±10 kJ·mol⁻¹, vazeb B-O potom 808,8±20,9 kJ·mol⁻¹). V kompoziční řadě 20MgO-20Fe₂O₃-eB₂O₃-(60-e)P₂O₅ se teploty T_g a T_d příliš nemění s růstem obsahu B₂O₃, maxima dosahují při obsahu 10 mol% oxidu boritého. To je pravděpodobně způsobeno zvýšením vazebných sil ve skelné struktuře přidávkem B₂O₃ (energie vazeb P-O 599,1±12,6 kJ·mol⁻¹, vazeb B-O potom 808,8±20,9 kJ·mol⁻¹). Zároveň ale dochází k přeměně fosforečnanových strukturních celků Q¹ směrem k celkům Q⁰ a s tím spojenému snížení provázání skelné struktury, což se projeví maximem u měřených teplot. Kompoziční závislosti hodnot T_g získaných z TD pro řadu (100-f)(40Fe₂O₃-60P₂O₅)-fTiO₂ jsou obdobné jako závislosti získané z DSC křivek. Naměřené hodnoty T_g a T_d rostou s růstem obsahu oxidu titaničitého. Nárůst teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně růstem síly vazeb ve skelné struktuře (energie vazeb Ti-O 672,4±9,2 kJ·mol⁻¹, vazeb Fe-O pak 219,54±10 kJ·mol⁻¹, vazeb P-O pak 599,1±12,6 kJ·mol⁻¹). Z výsledků v kompoziční řadě (40-g)PbO-gGa₂O₃-60P₂O₅ lze vidět, že teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu oxidu gallitého rostou. Je zde patrný zlom při obsahu 10 mol% Ga₂O₃, za kterým teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí narůstají s růstem obsahu Ga₂O₃ pomaleji. To souvisí

s tím, že od obsahu 10 mol% Ga_2O_3 ve skle se oxid gallitý přestává chovat jako modifikátor, ale začíná tvořit skelnou síť – tvoří tetraedry GaO_4 , od vyšších obsahů i oktaedry GaO_6 . Nárůst teploty skelného přechodu je dán pravděpodobně vyšším provázáním skelné struktury pomocí strukturní celků GaO_4 a GaO_6 . Naměřené údaje pro řadu (35-i) PbO -i Ga_2O_3 -5 B_2O_3 -60 P_2O_5 ukazují, že teplota skelného přechodu i dilatometrická teplota měknutí s růstem obsahu oxidu gallitého rostou. Skoková změna vlastností daná změnou oxidu gallitého z modifikátoru na sklotvorný oxid se objevuje od obsahu 20 mol% Ga_2O_3 , stejně jako to bylo zjištěno pomocí měření hustoty, DSC a Ramanovy spektroskopie. V porovnání s řadou G (40-g) PbO -g Ga_2O_3 -60 P_2O_5 tedy přítomnost oxidu boritého ve sklech způsobí, že tato změna nastává až od vyšších obsahů oxidu gallitého ve skle. Podle výsledků Ramanovy spektroskopie se gallité strukturní celky objevují až od obsahu 20 mol% Ga_2O_3 .

Výsledky z vysokoteplotního mikroskopu ukázaly, že první deformační teplota většiny vzorků koresponduje s teplotou skelného přechodu. Teploty tečení jsou pak značně ovlivněny dosaženým stupněm krystalizace vzorku během analýzy.

Role oxidů trojmocných kovů ve struktuře studovaných skel a některé vlastnosti skel s ní spojené, je zřejmě možné zobecnit na další systémy oxidových, především fosforečnanových a borofosforečnanových skel. Některá témata, která byla v předkládané práci řešena pouze okrajově, by mohla být námětem dalšího výzkumu. Bylo by vhodné v budoucnu prozkoumat vlastnosti skelných systémů Fe_2O_3 - P_2O_5 modifikovaných oxidy dalších kovů nebo prozkoumat strukturu skel systémů PbO - Ga_2O_3 - P_2O_5 a PbO - Ga_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 pomocí NMR a dalších metod pro lepší pochopení strukturní role gallia v těchto sklech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] L. Šašek, Speciální technologie skla, VŠCHT Praha, Praha (1991).
- [2] J. Hlaváč, Základy technologie silikátů, SNTL, Praha (1981).
- [3] Teplotní závislost viskozity skel, <http://free-energy.webpark.cz/sobolev/float-glass/druhy.html>.
- [4] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (2000) 263.
- [5] B. Zhang, Q. Chen, L. Song, H.P. Li, F.Z. Hou, J.C. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1948.
- [6] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 150.
- [7] J.R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience, London (1958).
- [8] M.K. Murthy, M.J. Smith, A.E.R. Westman, *J. Am. Ceram. Soc.* 44/3 (1961) 97.
- [9] A.E.R. Westman, M.K. Murthy, *J. Am. Ceram. Soc.* 44/10 (1961) 475.
- [10] M.K. Murthy, A.E.R. Westman, *J. Am. Ceram. Soc.* 45/9 (1962) 401.
- [11] A.E.R. Westman, *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. J.D. Mackenzie, Butterworths, London (1960).
- [12] S.W. Yung, Y.S. Huang, Y.-M. Lee, Y.S. Lai, *RSC Adv.* 3 (2013) 21025.
- [13] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997).
- [14] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1969) 269.
- [15] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* 18 (1975) 30.
- [16] L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, Z. Černošek, L. Montagne, B. Revel, *J. Mol. Struct.* 1119 (2016) 212.
- [17] L.C. Lucacel, O. Ponta, E. Licarete, T. Radu, V. Simon, *J. Non-Cryst. Solids* 439 (2013) 67.
- [18] L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 377.
- [19] N. Sdiri, H. Elhouichet, E. Elakermi, A. Dhifallah, M. Ferid, *J. Non-Cryst. Solids* 409 (2015) 34.
- [20] M. Srinivasa Reddy, G. Nagaraju, G. Nagarjuna, N. Veeraiiah, *J. Alloys Compd.* 438 (2007) 41.

- [21] I.V. Kityk, J. Ebothe, Q. Liu, Z. Sun, J. Fang, *Nanotechnol.* 17 (2006) 1871.
- [22] M.V.N.V.D. Sharma, A.V. Sarma, R. Rao, *Turk. J. Phys.* 33 (2009) 87.
- [23] V. Keppens, C. Laermans, B. C. Sales, L. A. Boatner, *Chin. J. Phys.* 49 (1) (2011) 369.
- [24] K. Suzuya, D.L. Price, C.-K. Loong, B.C. Sales, L.A. Boatner, *Materials Research Society Symposium - Proceedings Volume 376* (1995) 661.
- [25] K. Suzuya, C.-K. Loong, D.L. Price, B.C. Sales, L.A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids* 258 (1999) 48.
- [26] B.C. Sales, L.A. Boatner, S.W. Allison, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2287 (1994) 126.
- [27] G.S. Baskaran, G. Little Flower, D. K. Raob, N. Veeraiah, *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 303.
- [28] A. Hrubý, *Czech. J. Phys.* B22 (1972) 1187
- [29] C.K. Loong, K. Suzuya, D.L. Price, B.C. Sales, L.A. Boatner, *Physica B* 890 (1998) 241.
- [30] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 150.
- [31] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hrma, *J. Non-Cryst. Solids* 241 (1998) 1.
- [32] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, D.K. Shuh, P.G. Allen, M.L. Saboungi, M. Grimsditch, D. Haeffner, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 146.
- [33] T. Jermoumi, M. Hafid, N. Niegisch, M. Mennig, A. Sabir, N. Toreis, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 49.
- [34] V. Ličina, A. Moguš-Milanković, S. T. Reis, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4395.
- [35] X. Yu, D.E. Day, G.J. Long, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 215 (1997) 21.
- [36] R. Yang, Y. Wang, Y. Chen, X. Hao, J. Zhan, S. Liu, *Ceramics – Silikáty* 54 (4) (2010) 352.
- [37] M. Karabulut, B. Yuce, O. Bozdogan, H. Ertap, G.M. Mammadov, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1455.
- [38] P.A. Bingham, R.J. Hand, S.D. Forder, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1622.
- [39] D.A. Magdas, O. Cozar, V. Chis, I. Ardelean, N. Vedeanu, *Vib. Spectrosc.* 48 (2008) 251.
- [40] W.H. Dumbough, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315.
- [41] E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 790.
- [42] J.C. Lapp, W.H. Dumbough, M.L. Powley, *Riv. Staz. Ser. Vetro* 1 (1989) 91.
- [43] T. Nishida, S. Kubuki, Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 193.

- [44] J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 254.
- [45] K. Fukumi, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 95&96 (1987) 193.
- [46] F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, M. Misawa, *J. Non-Cryst. Solids* 175 (1994) 211.
- [47] A. Hannon, J. Parker, B. Vessal, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 187.
- [48] D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, Ch. Petkov, I. Penkov, Y. Dimitriev, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 195.
- [49] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, *Mater. Lett.* 56 (2002) 880.
- [50] A. Belk bir, J. Rocha, A.P. Esculcas, P. Berthet, S. Poisson, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen, A. Rulmont, *Spectrochim. Acta Part A* 56 (2000) 423.
- [51] F. Branda, A. Constantini, A. Buri, *Solid State Ionics* 46 (1991) 233.
- [52] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, S. Steuernagel, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 32 (2007) 34.
- [53] P. Mustarelli, *Phosphorus Res. Bull.* 10 (1999) 25.
- [54] J.F. Duce, J.J. Videau, K.S. Suh, J. Senegas, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 10.
- [55] R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Leugers, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Vol. 1, Academic Press, New York (1997).
- [56] Boron NMR, <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/b.html>.
- [57] E.I. Solomon, A.B.P. Lever (ed.), *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1999).
- [58] M. Mařl n, *Mössbauerova spektroskopie*, Vydavatelstv  Univerzity Palack ho v Olomouci, Olomouc (1993).
- [59] P. řulcov , L. Beneř, *Experimentální metody v anorganick  technologii*, Univerzita Pardubice, Pardubice (2002).
- [60] J. Dweck, L.C. Morais, M.V.A. Fonseca, V. Campos, P.M. Büchler, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 985.
- [61] T.K. Khalil, A.R. Boccaccini, *Mater. Lett.* 56 (2002) 317.
- [62] A. Račický, *Studium fosfátových a borofosf tov ch skel s obsahem In₂O₃*, diplomov  práce, Univerzita Pardubice (2013).
- [63] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 263-264 (2000) 1.
- [64] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids* 116 (1990) 39.

- [65] R.K. Brow, D.R. Talant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 45.
- [66] L. Koudelka, A. Račický, P. Mošner, I. Rösslerová, L. Montagne, B. Revel, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6967.
- [67] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd edition, CRC Press LLC, Boca Raton (2001).
- [68] T. Stefanidis, *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 255.
- [69] D. Beltrtn Porter, R. Olaycuaga, L. Fournes, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 1155.
- [70] J.M. Millet, C. Verly, M. Forissier, *Hyperf. Interact.* 46 (1989) 619.
- [71] B. Qian, X. Liang, C. Wang, S. Yang, *J. Nucl. Mater.* 443 (2013) 140.
- [72] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, *J. Non-Cryst Solids* 355 (2009) 1526.
- [73] A. Santic, A. Mogus-Milankovic, *Croat. Chem. Acta* 85 (3) (2012) 245.
- [74] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [75] C.S. Ray, D.E. Day, *Thermochim. Acta* 280-281 (1996) 163.
- [76] C.S. Ray, X. Fang, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 865.
- [77] K.S. Ranasinghe, C.S. Ray, D.E. Day, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 547.
- [78] K.S. Ranasinghe, P.F. Wei, K.F. Kelton, C.S. Ray, D.E. Day, *J. Non-Cryst Solids* 337 (2004) 261.
- [79] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, *J. Non-Cryst Solids* 292 (2001) 150.
- [80] Y. Sun, Z. Zhang, L. Liu, X. Wang, *J. Non-Cryst Solids* 420 (2015) 26.
- [81] A. Belkébir, J. Rocha, A.P. Esculcas, P. Berthet, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen, A. Rulmont, *Spectrochim. Acta Part A* 56 (2000) 435.
- [82] K. Birkášová, *Studium fosfátových a borofosfátových skel s obsahem Y₂O₃*, diplomová práce, Univerzita Pardubice (2014)

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A – plocha povrchu vzorku
C_p – tepelná kapacita
D₂₉₈⁰ – disociační energie vazby za standardních podmínek
DR – rychlost rozpouštění
DSC – diferenční skenování kalorimetrie
DTA – diferenční termická analýza
E – energie / elektrická intenzita
EDX – energiově disperzní rentgenová fluorescenční analýza
G – Gibbsova energie
H – enthalpie / intenzita magnetického pole
HSM – vysokoteplotní mikroskopická termická analýza
l – délka vzorku
l₀ – původní délka vzorku
m – hmotnost / magnetické kvantové číslo
MAS NMR – nukleární magnetická rezonance „pod magickým úhlem“
M_s – střední molární hmotnost
MS – Mössbauerova spektroskopie
n – index lomu
p – hybnost
QS – kvadrupólové štěpení
R – rychlost chlazení
R_c – kritická rychlost chlazení
S – entropie
t – čas
T – termodynamická teplota
T_c – teplota krystalizace (onset)
T_d – dilatační teplota měknutí
TD – termodilatometrie
T_{def1} – první deformační (sintrační) teplota
T_{def2} – druhá deformační teplota
T_f – teplota tečení
T_g – teplota skelné transformace (skelného přechodu)
T_h – hemisférická teplota
T_m – teplota tání
TMA – termomechanická analýza
t_N – nukleační čas
T_N – nukleační teplota
T_p – teplota maxima krystalizačního píku
T_s – sférická teplota
V_M – molární objem
XRD – rentgenová difrakční analýza
α – koeficient teplotní roztažnosti / polarizovatelnost
γ – gyromagnetický poměr
(ΔT)_p – pološířka krystalizačního píku
δ – chemický posun / izomerní posun
(δT)_p – výška krystalizačního píku
η – dynamická viskozita
μ – dipól moment / magnetický moment

ν – frekvence / vlnčet
 ν_d – Abbeovo číslo
 ρ – hustota (měrná hmotnost)

SEZNAM PUBLIKACÍ

Předložená práce je založena na experimentální práci, která byla publikována (nebo bude brzy publikována) v následujících vědeckých časopisech:

1. L. Koudelka, A. Račický, P. Mošner, I. Rösslerová, L. Montagne, B. Revel, Behavior of indium oxide in zinc phosphate and borophosphate glasses, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6967-6974.
2. P. Mošner, L. Koudelka, A. Račický, Glass-forming ability, structure and physical properties of ZnO-In₂O₃-P₂O₅ glasses, *Phys. Chem. Glasses – Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 56(4), 121-127, 2015.
3. P. Mošner, L. Koudelka, A. Račický, Thermal properties and stability of MgO-FeO_x-P₂O₅ glasses, *Thermochimica Acta* (v přípravě).

PŘÍSPĚVKY NA KONFERENCÍCH

Přednášky:

1. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, Lead phosphate glasses modified by additions of gallium(III) oxide, DMSRE25, Kežmarské Žľaby, Slovensko, 31. 8.-4. 9. 2015.
2. A. Račický, P. Mošner, Thermal properties of MgO-Fe₂O₃-B₂O₃-P₂O₅ glasses, Development of Materials Science in Research and Education, Pavlov, 29. 8. – 2. 9. 2016.
3. A. Račický, Studium zinečnatých fosforečnanových skel s obsahem In₂O₃, XIX. Odborný seminář doktorandů, VŠCHT, Praha, 12.-13. 2. 2014, str. 24.
4. A. Račický, K. Birkášová, P. Mošner, L. Koudelka, Příprava a charakterizace olovnatých fosforečnanových skel s obsahem Y₂O₃, 36. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář, Trenčianské Teplice, Slovensko, 26.-30. 5. 2014, str. 73-76, ISBN 978-80-7395-784-1.
5. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, V. Řezanina; Structure and properties of Fe₂O₃-TiO₂-P₂O₅ glasses, Development of Materials Science in Research and Education, Lednice, 8.-12. 9. 2014.
6. A. Račický, Termické vlastnosti olovnatých fosforečnanových skel s obsahem Y₂O₃ a Ga₂O₃, XX. Odborný seminář doktorandů, VŠCHT, Praha, 11.-12. 2. 2015, str. 33.
7. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, Termické chování a vlastnosti skel systému ZnO-In₂O₃-P₂O₅, 37. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář, Třešť, 25.-29. 5. 2015, str. 103-106, ISBN 978-80-7395-899-2.
8. A. Račický, Vlastnosti, struktura a termické chování skel systému Fe₂O₃-TiO₂-P₂O₅, 21. ročník odborného semináře doktorandů Anorganické nekovové materiály, Praha, 10., 11. 2. 2016, str. 19.
9. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, Vliv Ga₂O₃ na termické chování a vlastnosti olovnatých fosfátových skel, 38. mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, Pozlovice u Luhačovic, 23. – 27. 5. 2016, str. 137-140, ISBN 978-80-7395-986-9.
10. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, Skla systému MgO-Fe₂O₃-B₂O₃-P₂O₅, 39. mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, Kouty, 22. – 25. 5. 2017.

Postery:

1. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, L. Montagne, B. Revel, Glass-forming ability, structure and physical properties of ZnO-In₂O₃-P₂O₅ glasses, The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts & The International Conference on Phosphate Glasses; Pardubice, 30. 6. – 4. 7. 2014, str. 200.
2. A. Račický, M. Vorokhta, J. Chmelík, P. Mošner, L. Koudelka, Vliv trojmocných oxidů na strukturu a vlastnosti olovnatých fosforečnanových skel, 67. zjazd chemikov, Horný Smokovec, Slovensko, 7.-11. 9. 2015.
3. A. Račický, P. Mošner, L. Koudelka, Studium skel systému ZnO-In₂O₃-P₂O₅, Česká a slovenská konference o skle, Žďár nad Sázavou, 5.-7. 11. 2014, str. 39, ISBN 978-80-7080-902-0.

Příspěvky ve sbornících:

1. L. Koudelka, P. Mošner, A. Račický, I. Rösslerová, L. Montagne, B. Revel, Behaviour of indium oxide in zinc phosphate and borophosphate glasses, 1st Joint Meeting of DGG – ACerS GOMD (88th Annual Meeting of German Society of Glass Technology; Glass & Optical Material Division Annual Meeting), Aachen, Německo, 25.-30. 5. 2014, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V., Offenbach, 2014, p. 168.
2. P. Mošner, A. Račický, M. Vorokhta, L. Koudelka; Termické chování a vlastnosti skel systému Fe₂O₃-TiO₂-P₂O₅, 36. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář, Trenčianské Teplice, Slovensko, 26.-30. 5. 2014, str. 65-68, ISBN 978-80-7395-784-1.
3. P. Mošner, A. Račický, M., L. Koudelka, L. Beneš, Termické chování a vlastnosti skel systému MgO-Fe₂O₃-P₂O₅, 37. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, Třešť, 25.-29. 5. 2015, str. 117-120, ISBN 978-80-7395-899.
4. P. Mošner, A. Račický, L. Koudelka, Thermal properties and crystallization of MgO-Fe₂O₃-P₂O₅ glasses, 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Nagaoka, Japonsko, 11. – 14. 10. 2015, str. 56.

ÚDAJE PRO KNIHOVNÍ DATABÁZI

Název	Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů
Autor práce	Ing. Antonín RAČICKÝ
Obor	Chemie a technologie anorganických materiálů
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr MOŠNER, Dr.
Anotace	Skla byla připravena v ternárních systémech ZnO-In ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , MgO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -P ₂ O ₅ , PbO-Ga ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ a kvartérních systémech MgO-Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ a PbO-Ga ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ celkem v 9 kompozičních řadách. Skla byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie, ³¹ P MAS NMR a Mössbauerovy spektroskopie. Byly studovány také základní fyzikálně-chemické vlastnosti, chemická odolnost a také termické vlastnosti pomocí DSC, termo-dilatometrie a vysokoteplotního mikroskopu.
Klíčová slova	Fosforečnanová skla Borofosforečnanová skla Oxid inditý Oxid železitý Oxid gallitý Struktura skel Vlastnosti skel Termické chování

LIBRARY DATABASE SPECIFICATION

Title of the thesis	Phosphate and borophosphate glasses modified by trivalent metal oxides
Author	Ing. Antonín RAČICKÝ
Specialization	Chemistry and technology of inorganic materials
Year of defence	2017
Supervisor	prof. Ing. Petr MOŠNER, Dr.
Annotation	Glasses were prepared in ternary ZnO-In ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , MgO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -P ₂ O ₅ , PbO-Ga ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ and quaternary systems MgO-Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ a PbO-Ga ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ overall in 9 compositional series. Glasses were studied by Raman spectroscopy, ³¹ P MAS NMR and Mössbauer spectroscopy. Basic physical-chemical properties, chemical durability and also thermal properties with DSC, thermodilatometry and hot-stage microscopy.
Keywords	Phosphate glasses Borophosphate glasses Indium trioxide Ferric oxide Gallium trioxide Structure of glasses Properties of glasses Thermal behaviour