

## Metody mechanochemiczne w syntezie lutów szklanych

### Streszczenie

Badano szkła aktywowane mechanicznie krzemianowo – barowe do zastosowania jako luty do łączenia różnego typu materiałów. Określono wpływ aktywacji mechanicznej zestawów na proces ich syntezy. Zbadano właściwości termiczne i strukturę szkieł z układu BaO – SiO<sub>2</sub> – MgO – ZnO o zawartości SiO<sub>2</sub> jako składnika więźbotwórczego mniejszej niż 40% mas. oraz określono wpływ na nie aktywacji mechanicznej. Postęp topienia szkieł kontrolowano przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego. Wykazano, iż aktywacja mechaniczna obniża znacznie temperatury topienia szkieł oraz zwiększa ich zdolność do krystalizacji. Wytypowano szkła najbardziej odpowiednie jako luty.

**Słowa kluczowe:** luty szklane, mechanochemia zestawów surowcowych, mechanochemia szkieł, szkła krzemianowo – barowe, struktura szkła.

### Mechanochemistry methods in glass sealant synthesis

#### Abstract

Mechanical activated barium silicate glasses were studied as a potential sealant for joining of different materials. Influence of glass batch mechanical activation on glass synthesis process was determined. Thermal properties and structure of BaO – SiO<sub>2</sub> – MgO – ZnO system glasses containing less than 40% mas of SiO<sub>2</sub> as the network forming component were studied. Mechanical activation on the thermal properties were investigated. Melting progress were tested using high temperature microscopy. Mechanical activation causes a decrease of the melting temperature and increase crystallization tendency of the investigated materials. The prospective glasses are indicated for sealant applications.

**Keywords:** glass sealant, glass batch mechanochemistry, glass mechanochemistry, barium silicate glass, glass structure.

### Wstęp

W ostatnich latach można zaobserwować dość intensywny rozwój metod lutowania. Odnosi się on między innymi do doskonalenia istniejących już metod oraz projektowania nowych technologii z uwzględnieniem zmian w zakresie tworzyw spajających, czyli lutów.

Szybko rozwijająca się produkcja żarówek, świetlówek oraz próżniowych lamp elektronowych wymaga zastosowania lutów o odpowiednich właściwościach. W okresie ostatnich lat problem lutów absorbuje wiele ośrodków badawczych i stanowi przedmiot wielu publikacji [1–4].

Najnowsze spoiwa powinny trwale scalać łączone elementy. Winny również charakteryzować się wysoką odpornością chemiczną jak i też dobrą wytrzymałością na pękanie. Wymagania te spełniają luty szklane, które efektywnie zastępują tradycyjne spoiwa metaliczne. Wyróżniają się one ponadto takimi właściwościami jak: trwałość, gazoszczelność i odporność na krytyczne warunki atmosferyczne. Posiadają wobec tego przewagę nad tradycyjnymi lutami metalicznymi, które ulegają starzeniu i korozji – zwłaszcza w otoczeniach agresywnych.

Szkła o odpowiednim składzie i właściwościach znajdują zastosowanie jako luty (*sealant*) do łączenia metali z elementami ceramicznymi co ma między innymi miejsce w tlenkowych ogniach paliwowych (SOFC) gdzie szkło używane jest do łączenia elementów ze stali chromowej (interkonektor) z ceramiką cyrkonową (elektrolit stały).

Są to szkła bezalkaliczne krzemianowo-barowe z dodatkami innych pierwiastków dwuwartościowych, których właściwości pozwalają na szersze ich zastosowanie, m.in. w tworzywach metal-ceramika. Zastosowanie metod mechanochemicznych winno ułatwić ich syntezę oraz uzyskać szkła o żądanych właściwościach [6, 7].

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu aktywacji mechanicznej zestawów surowcowych na proces syntezy szkieł krzemianowo-barowych z układu BaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-ZnO z przeznaczeniem na luty szklane. Badano również wpływ aktywacji mechanicznej uzyskanych szkieł na ich właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem topliwości. Określono charakterystyczne właściwości szkieł pozwalające na trwałe łączenie różnorodnego rodzaju materiałów. Szkła te zaprojektowano z przeznaczeniem na trwałe spoiwa do połączeń typu: szkło – szkło, szkło- metal, szkło- ceramika.

### Opis eksperymentów

W badaniach oparto się na lutach szklanych opracowanych wcześniej w Katedrze Technologii Szkła i Powłok Amorficznych AGH dla ogniwo paliwowych SOFC [8, 9]. Są to szkła bezalkaliczne krzemianowe barowe z dodatkami innych pierwiastków dwuwartościowych, których właściwości pozwalają na szersze ich zastosowanie, m.in. w tworzywach metal-ceramika. Skład chemiczny tych szkieł przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych szkieł

Składnik	Szklá					
	I	II	III	IV	V	VI
SiO <sub>2</sub>	27,0	27,0	27,0	27,0	33,0	47,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	9,0	9,0	–	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	2,0
BaO	65,0	55,0	55,0	55,0	55,0	7,0
MgO	8,0	9,0	9,0	4,0	–	17,0
CaO	–	–	–	–	–	18,0
ZnO	–	–	–	5,0	12,0	–
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	7,0

Szklá I i II reprezentuj proste szklá krzemianowoborowe z dodatkiem MgO jako składnika korygującego waciwoci. Stanow one przykład szklá o odwróconej strukturze, zawierają bowiem SiO<sub>2</sub> jako składnik wizbotwórczy w ilości 40% mol. (szkló I) i 50% mol. (szkló II). Do szklá II kosztem czeci SiO<sub>2</sub>, wprowadzono B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% mas.) aby sprawdzi jego wpływ na waciwoci (szkló III), z kolei zastąpiono BaO przez ZnO (szkló V). Opierając się na danych literaturowych wytworzono szkló, w którym czec BaO zastąpiono przez CaO i La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako regulatorami lepkości i wspólczynnika rozszerzalności cieplnej(VI).

Szklá topiono z zestawów surowcowych złożonych z chemicznie czystych tlenków. SiO<sub>2</sub> wprowadzono czystym piaskiem szklarskim (99,5% mas. SiO<sub>2</sub>). Z odważonej ilości surowców przygotowano zestawy w sposób tradycyjny jak również aktywowane mechanicznie przez 1 godzin. Zestawy topiono w piecu elektrycznym w tyglach z wysoko spieczonego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze 1300°C przez 2 godz. Powstawa jednorodny stop, który wylewano na płytę stalową dla zeszklenia. Uzyskane w ten sposób szklá wstpnie rozdrobniono w moździerzu Abbicha a nastepnie aktywowano mechanicznie przez okres 20 min. i 2 godz.

Do aktywacji mechanicznej zestawów surowcowych i wytopionych szkieł wykorzystano laboratoryjny młynek wibracyjno-planetarny „Pulverisette 6” firmy Fritsch. Należy on do wysokoenergetycznych urzadzeń rozdrabniających (*high energy grinding*). Działa na zasadzie udaru i tarcia kulistych mielników o ziarna rozdrabnianego materiału. Jest to urzadzenie stosowane powszechnie w pracach nad aktywacj mechaniczno-chemiczną ronych substancji w światowych laboratoriach badawczych. Proces mielenia odbywa się w nim poprzez wibracj całego bębna wypełnionego materiałem i mielnikami (kule).

Pozwala on na rozdrabnianie zarówno materiałów stałych jak i emulsji oraz past, a w zawiesinach pozwala na uzyskanie stanu koloidalnego ziaren. Elektroniczny system sterowania zapewnia powtarzalno warunków mielenia. Stosowano 20 min. rozdrabnianie badanego materiału oraz 2-godzinny cykl mielenia przy szybkości 250/obrotów na minut. Bowim po dłuższych czasach aktywacji nastepowa sklejanie si mielonego materiału w brye.

Reakcje chemiczne pomiędzy składnikami zestawu surowcowego w procesie syntezy szkieł i przemiany fazowe w szklach badano korzystając z metod analizy termicznej DTA/DSC. Pomiary wykonywano na aparaturze firmy Netzach STA 449 Jupiter F3. Rozdrobnione prób-

ki szklá o masie 50 mg umieszczane były w tygielkach platynowych aparatu i ogrzewane z szybkością 10K/min. Pomiar odbywa się w atmosferze N<sub>2</sub>.

Fazy krystaliczne powstające w czasie krystalizacji szkieł określano metod DSH na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich (XRD). Posługiwano się aparatem rentgenowskim DRON -1,5, korzystano z promieniowania CuK $\alpha$  (1.54Å). Identyfikacje powstających faz prowadzono korzystając z programu komputerowego Match!1.9.3.340, przy jego pomocy określano też w sposób póliociowy procentowy udział stwierdzonych faz w całkowitej ilości substancji krystalicznej powstałej w czasie krystalizacji szklá przyjmując ją za 100%.

Informacji o strukturze szklá i jej zmianach zwiazanych z ilością i rodzajem składników wizbotwórczych i modyfikatorów dostarczyły widma w podczerwieni. Stosowano Fourierowsk spektroskopij w podczerwieni (FTIR). Zdejmowano widma próbek szkieł zatopionych w KBr. Korzystano z aparatu Digilab Bio.-rad FTS60. Wyniki pomiarów opracowywano z pomocą programu komputerowego Spectra-Calc.™ dokonując dekonwolucji (rozkładu) złożonych pasm widma na pasma składowe.

Celem uzyskania informacji o zachowaniu się otrzymanych szkieł ze wzrostem temperatury użyto mikroskopu wysokotemperaturowego firmy Leitz. Badanie polegało na obserwowaniu zmiany kształtu próbki w formie walca, wytworzonego przez prasowanie sproszkowanego szklá. Wyznaczono temperatury charakterystycznych zmian kształtu próbki, zwiazanych ze spiekaniem proszku a w wyższych temperaturach z jego topieniem si i rozpywaniem na podłożu. Temperatury te odpowiadają osiągnięciu przez szkló określonej lepkości „n” (Pas) jak: transformacja log n = 15 poczatek deformacji próbki log n = 9,1, maksymalny skórcz log n = 7,8, mięknienie log n = 6,3, powstanie pótkuli log n = 4,1, rozpływanie stopu log n = 3,4. W wyniku przeprowadzonych obserwacji zachowania się próbek otrzymanych szkieł wyznaczano temperatury spiekania (Ts), mięknienia Tm, topienia T<sub>T</sub> i płynienia T<sub>p</sub>.

Stopień rozdrobnienia aktywowanego materiału sprawdzano przez pomiar powierzchni waciwej metod adsorpcji gazów BET. Pomiary powierzchni waciwej wykonano za pomocą wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni waciwej i porowatości ASAP 2010 produkcji amerykańskiej firmy Micromeritics. Powierzchni waciw S<sub>BET</sub> wyznaczono metod fizycznej adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77K) z równania Brunauera-Emmeta-Tellera (teoria wielowarstwowej adsorpcji par). Do obliczeń wykorzystano dane z izoterm adsorpcji z zakresu ciśnień wzglednych p/p<sub>0</sub> od ok. 0,06 do ok. 0,20.

## Rezultaty badań

Wpływ aktywacji mechanicznej na reakcje w zestawach surowcowych badano korzystając z wyników analizy termicznej opierając się na krzywych DSC iTG. Stwierdzono co nastepuje:

### Zestawy na szklá nr 1 i 2

Reakcje w zestawach rozpoczyna reakcja krzemionki z MgO i weglanem baru około 350°C z wytworzeniem metakrzemianów, poczona z uwalnianiem si gazowego

CO<sub>2</sub> co było rejestrowane na krzywej TG jako ubytek mas. Była to reakcja powierzchniowa ziaren kwarcu, z tymi reagentami a więc o bardzo ograniczonym zakresie. Synteza krzemianów zaznaczała się słabym efektem egzotermicznym ujawniającym się zaraz po endotermicznym rozkładzie węglanu baru. Krzemionka wraz z wytworzonymi wcześniej krzemianami i MgO tworzą stopy eutektyczne w 814°C i w 972°C, których powstanie przyspiesza rozkład BaCO<sub>3</sub> zaznaczający się ubytkiem masy, którego wielkość również z temperaturą. Rozkład BaCO<sub>3</sub> zachodzi w 1200°C, równoczesna reakcja z ciekłymi eutektykami obniża wydatnie temperaturę jego rozkładu, a powstały BaO wchodzi w skład tworzącej się tą drogą masy szklanej.

Aktywacja mechaniczna intensyfikuje wymienione reakcje. Wyraża się to wydatnym wzrostem ubytku masy towarzyszącemu reakcji w 350°C z około 1,7 do 3,0–3,60% mas. Temperatura tworzenia się i topnienia stopów eutektycznych nie ulega zmianie, intensyfikuje się natomiast ich reakcja z BaCO<sub>3</sub>. Towarzyszący temu ubytek masy wynoszący w 1000°C około 1,0% mas. w zestawie aktywowanym osiąga odpowiednio 2,9% (zestaw szkła 1) i 2,8% mas. (zestaw szkła 2).

#### Zestawy na szkła nr 3 i 4

Zestawy odróżniają się od poprzednich obecnością H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> jako wprowadzającego B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zastosowanie tego składnika zmienia w sposób zasadniczy przebieg reakcji w zestawie. W temperaturach 140° i 165°C zachodzi rozkład H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O. Pierwsza reakcja pomiędzy BaCO<sub>3</sub>, który jest ilościowo głównym składnikiem zestawu i krzemionką, zapewne z udziałem BaO powstałego po częściowym rozkładzie węglanu baru uwidacznia się w 393°C. Przemiana polimorficzna kwarcu 573°C intensyfikuje jego reakcje z BaCO<sub>3</sub>. Około 600°C topi się B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który również bierze udział w tej reakcji. Wynikiem, której jest powstanie krzemianów i boranów baru kosztem rozkładu części węglanu (efekty endo- 643°C i egzo-termiczne 673°C) na co wskazuje 2,39% ubytek masy. W 816°C tworzy się stop eutektyczny. Jego pojawienie się powoduje rozkład pozostałej ilości BaCO<sub>3</sub>. Efekt endotermiczny z nim związany występuje w 889°C, gdy właściwa temperatura tego związku wynosi około 1200°C. Rozkład BaCO<sub>3</sub> połączony jest z tworzeniem się ciekłego stopu prekursora masy szklanej.

Aktywacja zmienia i przyspiesza reakcje pomiędzy składnikami zestawu i obniża znacznie ich temperaturę. Rozpoczyna ją reakcja z kwasem borowym w 180° C z BaCO<sub>3</sub> intensyfikowana pojawianiem się bezwodnego B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przemiana kwarcu i topienie się B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,około 600°C inicjują szybki rozkład BaCO<sub>3</sub> a powstająca BaO uczestniczy w tworzeniu się stopów eutektycznych. Sprawia to, że efekt endotermiczny rozkładu tego węglanu występuje już w 765°C, a proces ten kończy się całkowicie już w 914°C łącznie z przejściem wszystkich składników zestawu w stan ciekły.

#### Zestaw na szkło nr 5

Prosty skład zestawu sprawia, że wzajemne oddziaływania pomiędzy składnikami są ograniczone. Rozpoczynają się one reakcją BaCO<sub>3</sub> z powierzchnią ziaren kwarcu w około 280°C. Tlenkowe składniki zestawu (ZnO i wcześniej powstałe BaO)wraz z krzemionką tworzą stop eutektyczny w 814°C. Wchodzi on w reakcje

z BaCO<sub>3</sub>, tym samym przyspieszając jego rozkład, który jest widoczny od 880°C. Związane jest to ze zwiększaniem ilości i zmianą składu chemicznego stopu co zaznacza się efektem endotermicznym w 978°C. Aktywacja mechaniczna intensyfikuje te reakcje, czego efektem jest większy procent ubytku masy związany z rozkładem węglanu baru. W przypadku pierwszej reakcji endotermicznej około 280°C wzrasta on trzykrotnie podobnie zwiększa się stopień rozkładu BaCO<sub>3</sub> w zakresie do 1000°C.

#### Zestaw na szkło nr 6

W składzie zestawu część BaCO<sub>3</sub> zastąpione jest przez CaCO<sub>3</sub> co wpływa na temperatury reakcji pomiędzy składnikami nie zmieniając ich charakteru. Stosownie do tego, na krzywych TG i DSC pojawiają się dwa efekty odpowiadające reakcji kwarcu z węglanami baru i wapnia. Po przemianie polimorficznej w 573°C, kwarc wchodzi w reakcje z CaCO<sub>3</sub> przyspieszając jego rozkład, który osiąga ekstremum w 816°C. Efekt termiczny rozkładu zasłania efekt tworzenia się stopu eutektycznego, który zapoczątkowuje tworzenie się masy szklanej. Aktywacja mechaniczna intensyfikuje te reakcje czego miarą jest większy procent ubytku masy związany z rozkładem węglanów. Uwidacznia się to też znacznym obniżeniem temperatury maksimum rozkładu CaCO<sub>3</sub> z 816°C do 778°C. Część CaO pochodząca z tego rozkładu reaguje z krzemionką dając egzotermiczny efekt syntezy krzemianów, uczestniczących następnie w tworzeniu ciekłej masy szklanej.

Przeprowadzono też eksperyment polegający na określeniu wpływu aktywacji zestawu na właściwości mechaniczne wytopionego z nich szkła, za miarę których przyjęto stopień rozdrobnienia szkła w wyniku ich mieleńia, mierzony ich powierzchnią właściwą (tab. 2).

Tabela 2. Powierzchnia właściwa próbek szkła otrzymanego z zestawu aktywowanego i nieaktywowanego, rozdrabnianych 2 godz. (m<sup>2</sup>/g)

Szkło	zestaw nieaktywowany	zestaw aktywowany
1	1,10	1,49
2	0,59	1,67
3	0,44	1,39
4	0,45	1,64
5	0,78	1,45
6	1,15	2,62

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2 aktywacja zestawu wpływa wyraźnie na właściwości mechaniczne uzyskanych z nich szkieł. Szkła wytopione z zestawu aktywowanego osiągają bowiem stopień rozdrobnienia zdecydowanie większy niż szkła z zestawu tradycyjnego. Oznacza to, że szkła z aktywowanego zestawu są bardziej kruche. Na efekt rozdrabniania ma oczywiście wpływ skład chemiczny szkła a zwłaszcza rodzaj więzby w strukturze, przykładem jest szkło nr 6.

Dla określenia wpływu aktywacji mechanicznej na topliwość przeprowadzono badania w mikroskopie grzewczym. Obserwowano zmiany kształtu próbki i na tej podstawie określono temperaturę spiekania (Ts), mięknięcia (Tm), topienia (T<sub>T</sub>) i temperaturę płynięcia (T<sub>p</sub>) szkieł. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Charakterystyczne temperatury [°C] topienia badanych szkieł

Ilość próbek	Czas mielenia	T <sub>s</sub> [°C] (temp. spiekania)	T <sub>m</sub> [°C] (temp. mięknięcia)	T <sub>T</sub> [°C] (temp. topienia)	T <sub>p</sub> [°C] (temp. płynięcia)
1	20 min.	700	740	1070	1130
	2 godz.	650	975	1000	1075
2	20 min.	650	950	1000	1030
	2 godz.	650	970	985	1000
3	20 min.	650	690	800	870
	2 godz.	600	650	760	870
4	20 min.	600	650	875	900
	2 godz.	600	700	740	940
5	20 min.	700	1040	1042	1051
	2 godz.	650	960	1020	1040
6	20 min.	750	900	1070	1140
	2 godz.	700	750	1105	1130

Stwierdzono, że już 20 min. aktywacja wywołuje znaczne obniżenie wszystkich charakterystycznych temperatur. Zarejestrowano obniżenie temperatury spiekania nawet o 100°C, temperatury mięknięcia o 100 do 300°C, temperatury topnienia obniża się do 100°C a temperatury płynięcia o 100–200°C. Wydłużenie czasu aktywacji do 2 godz. skutkowało dalszym obniżeniem tych temperatur od kilku do kilkudziesięciu stopni zależnie od składu chemicznego szkła, jak to pokazuje tabela 3.

Zwraca w niej uwagę, że największe obniżenie temperatur topienia się i mięknięcia szkła poprzez wydłużenie czasu aktywacji mechanicznej do 2 godz. uzyskano w przypadku szkła nr 1 a najmniejsze obniżenie w przypadku szkła nr 5. Szkło nr 1, wyróżnia się najmniejszą zawartością SiO<sub>2</sub>, który tworzy w strukturze szkła spolimeryzowaną więźbę o silnych wiązaniach atomowo jonowych Si-O. Ilościowo dominującym składnikiem jest BaO (modyfikator) o znacznie słabszych wiązaniach i o większym stopniu jonowości. Mechaniczna energia aktywacji jest więc w stanie spowodować większą jej destrukcję w porównaniu ze strukturą pozostałych szkieł. Z kolei szkło nr 5 zawiera więcej więźbotwórczego SiO<sub>2</sub>, mniej BaO i nowy składnik – modyfikator ZnO, którego wiązanie z tlenem posiada większy udział kowalencyjności, co czyni go mocniejszym. Jak można sądzić struktura szkła nr 1 jest mocniejsza i ulega w mniejszym stopniu działaniom czynników mechanicznych.

Program komputerowy Image Tool v.3 pozwala wyliczyć lepkość szkła w temperaturze topnienia ze zmiany kształtu próbki w wymienionych poprzednio, charakterystycznych temperaturach co jest trudne do zmierzenia dostępnymi metodami pomiaru lepkości. Podstawę wyliczeń stanowi obserwowana zmiana kształtu próbki wyrażona jej wysokością, szerokością u podstawy i szerokością maksymalną. Korzysta się też z wielkości powierzchni obrazu próbki widzianym w mikroskopie. Wyliczone wartości lepkości przedstawia tabela 4.

Pokazuje ona, że uwzględniając przybliżony charakter wyznaczonych z kształtu próbki wartości widoczna jest tendencja niewielkiego zmniejszenia lepkości szkła w temperaturze jego topnienia z wydłużeniem czasu aktywacji mechanicznej. Koreluje to dobrze z koncepcją

Tabela 4. Otrzymane wartości lepkości

Rodzaj szkła	Czas mielenia	Lepkość
1	20 minut	logη = 4,48
	2 godziny	logη = 4,41
2	20 minut	logη = 4,54
	2 godziny	logη = 4,48
3	20 minut	logη = 4,17
	2 godziny	logη = 3,94
4	20 minut	logη = 4,41
	2 godziny	logη = 4,35
5	20 minut	logη = 4,37
	2 godziny	logη = 4,33
6	20 minut	logη = 4,33
	2 godziny	logη = 4,39

degradacji struktury wewnętrznej szkła pod wpływem energii mechanicznej.

Użyty program komputerowy pozwolił również wyznaczyć kąt zwilżania ceramiki korundowej przez topiące się szkła. Wpływ czasu aktywacji na zwilżalność ceramiki okazał się niewielki, wobec decydującej roli składu chemicznego szkieł i bezpośrednich oddziaływań natury chemicznej. Wyjątek stanowiła próbka nr 4 o mieszanej więźbie krzemianowo-borowej. W tym przypadku aktywacja wywołała widoczne zmniejszenie się kąta zwilżania, t.j. wzrost oddziaływań szkło-materiał ceramiczny.

Do badań wpływu aktywacji na krystalizację szkieł zastosowano analizę termiczną.

Aktywacja mechaniczna wywołuje obniżenie temperatury krystalizacji, a w niektórych szklach zmienia jej charakter. Zmiany te pozostają w wyraźnym związku z różnicami w strukturze szkła wynikającymi z ich składu chemicznego. Zwiększenie zawartości więźbotwórczego SiO<sub>2</sub> z 27% (szkło 1) do 36% (szkło 2) powoduje, że aktywacja skutkuje obniżeniem temperatury krystalizacji odpowiednio z 14°C do 32°C. Innego przykładu dostarcza porównanie temperatur krystalizacji szkieł 5 i 6. Jak widać pod wpływem energii mechanicznej destrukcji ulega więźba krzemianowa co ułatwia zrywanie mostków tlenowych i pozwala łączyć się SiO<sub>2</sub> z kationami modyfikatorami zgodnie z działaniem sił powoławactwa chemicznego. Wprowadzenie B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do więźby (więźba mieszana) wywołuje jej osłabienie i szkło łatwiej krystalizuje (szkło 3). Podobne zjawisko ma miejsce gdy w szkło o więźbie borowokrzemianowej zwiększony zostaje zespół modyfikatorów przez wprowadzenie ZnO (szkło 4). Działanie mechaniczne wyraźnie narusza spójność więźby ułatwiając tworzenie się nowych związków i krystalizacja jednostopniowa zamienia się na dwuetapową (szkło 5).

Analizę rentgenograficzną (XRD) wykorzystano do zidentyfikowania faz krystalicznych powstających w czasie krystalizacji. Tabela 5 przedstawia rodzaj zidentyfikowanych związków i udział procentowy każdego z nich w ogólnej masie faz krystalicznych powstałych w szkło w wyniku ogrzewania go przez dwie godziny w temperaturze piku krystalizacji odczytanej z krzywych DSC.

Tabela 5. Temperatury obróbki termicznej szkieł oraz rodzaj i udział % fazy krystalicznej

Rodzaj szkła	Czas mielenia	Temperatura obróbki termicznej [°C]	Rodzaj fazy krystalicznej	Udział % poszczególnych faz [%]
1	20 min.	950	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>	47% 8% 30% 15%
	2 godz.	940	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MgSiO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39% 40% 14% 7%
2	20 min.	880	MgSiO <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub>	46% 27% 9% 18%
	2 godz.	850	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>	51% 10% 30% 9%
3	20 min.	880	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>	51% 9% 31% 9%
	2 godz.	880	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	35% 9,5% 55,5%
4	20 min.	880	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZnSiO <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	65,4% 9% 10% 23%
	2 godz.	870	MgSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ZnSiO <sub>3</sub>	51% 11% 22% 16%
5	20 min.	880	Ba <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> Zn ZnSiO <sub>3</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BaSi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	13% 35% 14% 14%
	2 godz.	865	Ba <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>2</sub> Zn BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZnSiO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	13% 12% 35% 40%
6	20 min.	990	MgCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> AlSiO <sub>5</sub>	74% 26%
	2 godz.	970	MgCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> AlSiO <sub>5</sub>	85% 14%

Z uzyskanych danych wynika, że produktami krystalizacji są krzemiany kationów modyfikatorów, tj. Ba, Ca, Mg, Zn, a ponadto w szkło zawierających Al (szkło 6) powstaje SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (silimanit), bor nie bierze udziału w tworzeniu powstających związków. Udział procentowy tworzących się związków nie pozostaje w prostej zależności od procentowej zawartości danego pierwiastka w szkło. Najłatwiej krystalizują krzemiany magnezu to jest MgSiO<sub>3</sub> i Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> a proporcje między nimi zależą od zawartości SiO<sub>2</sub>. Jeśli szkło jest bogatsze w SiO<sub>2</sub> to MgSiO<sub>3</sub> przeważa ilościowo nad Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Jeszcze silniejszą zdolność krystalizacyjną wykazuje meta krzemian cynku ZnSiO<sub>3</sub>. Silną zdolność krystalizacyjną posiada Ca, który wraz z Mg tworzy krzemian (piroksen) (szkło 6). Najmniejszą

skłonność do krystalizacji wykazuje Ba, mimo że jest głównym składnikiem badanych szkieł. Pojawia się też SiO<sub>2</sub> o strukturze wysokotemperaturowego kwarcu.

Jak pokazuje tabela 5 aktywacja mechaniczna ma wpływ na krystalizację niektórych szkieł wyrażający się zwykłą zmianą proporcji pomiędzy meta i ortokrzemianem magnezu i ilością niektórych faz krystalicznych. W przypadku szkła nr 2 zaznacza się to zwiększeniem zawartości MgSiO<sub>3</sub> kosztem ilości Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Natomiast w przypadku szkła nr 3 aktywacja sprawiła, że nie krystalizował kwarc a wolna krzemionka weszła w reakcje z MgO i nastąpił wzrost zawartości Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. W szkło nr 5 aktywacja wywołała pojawienie się wysokotemperaturowego kwarcu przy nie zmienionej zawartości pozostałych związków (krzemianów Zn i Ba). Skutkuje to, jak pokazała krzywa DSC rozdzieleniem krystalizacji na dwa etapy krystalizacji krzemianów cynku i krystalizacji baru i wysokotemperaturowego kwarcu.

Badania nad wpływem aktywacji mechanochemicznej na krystalizację wyraźnie pokazują, że wywołuje ona zmiany strukturalne, których efektem jest obniżenie temperatury krystalizacji, ale i ilości powstających faz krystalicznych a niekiedy także ich rodzaju. Dla potwierdzenia tego wykonano widma w podczerwieni FTIR szkieł o różnym czasie aktywacji.

Na wszystkich widmach występuje intensywne pasmo około 1000 cm<sup>-1</sup> pochodzące od spolimeryzowanej więzby krzemionkowej (drżania rozciągające mostków tlenowych Si – O – Si). Pod wpływem kationów modyfikatorów ulega ona depolimeryzacji co pokazuje przesunięcie się tego pasma w kierunku niższych liczb falowych (widma szkieł 1 i 2). Około 480 cm<sup>-1</sup> występuje pasmo związane z obecnością modyfikatorów i określa zawartość tlenów niemostkowych. Szkła zawierające B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (szkła 3,4) wykazuje pasmo około 1420 cm<sup>-1</sup> pochodzące od grup [BO<sub>3</sub>] w jego strukturze [10–12]. Aktywacja mechaniczna wywołuje przesunięcia tych pasm. Pasmo główne od więzby krzemionkowej przesuwają się zwykle nieco w kierunku mniejszych liczb falowych, podobnie zachowuje się pasmo grup [BO<sub>3</sub>]. Jest to potwierdzenie, że zastosowana aktywacja mechaniczna wywołuje zmiany strukturalne w szkło, polegające m.in. na zaburzeniu struktury więzby krzemionkowej i osłabieniu lub zerwaniu mostków tlenowych tej więzby.

## Podsumowanie

Głównym założeniem pracy było opracowanie i uzyskanie skutecznego spoiwa łączącego różnego typu materiały. Prowadzone badania miały na celu opracowanie i wysyntezyzowanie nisko topliwych szkieł tak zwanych lutów szklanych. Szkła na luty muszą spełniać określone wymagania odnośnie lepkości w temperaturze spajania, która powinna zmieniać się z temperaturą w sposób określony, w stanie stopionym muszą zwilżać powierzchnię zarówno metalu jak i ceramiki co jest warunkiem wiązania z powierzchnią tych materiałów. W składzie lutów wykluczona jest obecność alkaliów ze względu na niekorzystne ich działanie na powstanie złączy szkło – metal, ich trwałość oraz właściwości elektryczne. Do tego celu nadają się wyłącznie szkła niskoalkaliczne, których modyfikatorami są tlenki wapniowców. Do ich składu wprowadza się również bor w ograniczonych ilościach. Z pośród licznych grupy tlenków uznanych za składniki więzbotwórcze struktury szkieł, w lutach zastosowanie mogą znaleźć jedynie SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Kierując się tymi wytycznymi zaprojektowano 6 szkieł z układu BaO- SiO<sub>2</sub>-MgO- ZnO. W celu zwiększenia topliwości a tym samym ułatwienia procesów spajania różnego typu materiałów wszystkie zaprojektowane szkła poddano dodatkowo aktywacji mechanicznej przez okres 20 minut i 2 godzin.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski.

1. Badania w mikroskopie wysokotemperaturowym szkieł po różnych czasach aktywacji wykazały, że 20 minutowa aktywacja wywołała znaczne obniżenie wszystkich temperatur, dalsza aktywacja do 2 godzin intensyfikuje to zjawisko. Zarejestrowano spadki temperatur dochodzące do 100°C w przypadku temperatury spiekania, natomiast temperatury mięknięcia zmniejszają się nawet od 100 do 300°C, topienia od 100 do 200°C oraz płynięcia również od 100 do 200°C. Zaobserwowano także rozbieżności między temperaturami topienia i płynięcia, tłumaczone jest to wolno postępującym zmniejszaniem się lepkości ze wzrostem temperatury. Takie szkła określa się jako dłuższe technologicznie. Inaczej zachowuje się szkło 5 i 6, które nazywamy krótszym technologicznie.

Odczytane wartości lepkości w temperaturze topienia szkieł wykazały jej spadek wraz z wydłużeniem czasu aktywacji. Zjawisko to jest najbardziej widoczne w przypadku próbki 3 i 4. W pozostałych próbkach wzrost czasu mieleńia nie wywołuje aż tak znacznych zmian. Wartości kąta zwilżania w temperaturze płynięcia wahają się w szerokich granicach od 16,05 – do 120,53. Nie zaobserwowano istotnego wpływu czasu aktywacji na jego wartości.

2. Analiza termiczna pokazała, że szkła na luty cechuje znaczna wrażliwość na różnice w składzie chemicznym. Tą drogą można zmieniać w szerokim zakresie ich właściwości. Szkła krzemianowo – barowe, które w niniejszej pracy traktowane są jako szkła bazowe (1,2) cechują się słabym rozciągniętym efektem transformacji co odróżnia je od standardowych szkieł krzemianowych. Temperatura ich transformacji jest wysoka (powyżej 700°C). Wprowadzenie do szkła dodatku B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wywołuje obniżenie T<sub>g</sub> o około 100°C co oznacza zmniejszenie lepkości szkła, co znalazło także potwierdzenie w pomiarach lepkości. Zwiększenie zawartości SiO<sub>2</sub> kosztem dodatku B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wywołało wzrost T<sub>g</sub> o około 70°C. Całkowite zastąpienie MgO przez ZnO spowodowało wzrost temperatury krystalizacji szkła (szkło 5), podobne właściwości termiczne wykazuje szkło 6 o odmiennym składzie, które zawiera 51% masowych składników wiążbotwórczych, a większa część BaO została zastąpiona przez MgO i CaO, a składnikiem obniżającym lepkość był La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Główną fazą krystaliczną pojawiającą się we wszystkich próbkach jest piroksen – MgSO<sub>3</sub>, sanbornit – BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a także linie kwarcu-SiO<sub>2</sub>.

Dodatek B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wprowadzony do szkła nie wpływa w sposób znaczący na stopień jego przekryształizowania, obniża jedynie T<sub>g</sub> i temperaturę krystalizacji. Wprowadzenie ZnO zwiększa skłonność do krystalizacji szkła (szkło 4, 5). Wydłużenie czasu mieleńia szkieł nie spowodowało zmian rodzaju krystalizujących faz, obserwuje się jedynie pewne różnice w ich procentowej zawartości. W szklach mielonych 2 godziny stwierdzono spadek zawartości MgSiO<sub>3</sub> na rzecz wzrostu SiO<sub>2</sub> oraz Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

(szkła 1 i 2). Znaczny spadek Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> w szkło 3. W szkło 4 aktywowanym 2 godziny wzrost ZnSiO<sub>3</sub>. W szklach 5 i 6 procentowe zawartości poszczególnych surowców są podobne. W lutach szklanych krystalizacja jest zjawiskiem korzystnym, przekształca bowiem szkło w szkło-ceramikę co poprawia właściwości mechaniczne lutu.

4. Widma w podczerwieni badanych szkieł charakteryzuje intensywne pasmo około 1000 cm<sup>-1</sup> wywodzące się z więzby krzemianowej. Dodatek modyfikatorów przesuwają to pasmo w kierunku niższych liczb falowych. Obecność modyfikatorów wywołuje także pojawienie się pasma około 480 cm<sup>-1</sup>, które powstaje na skutek zerwania mostków tlenowych więzby. Aktywacja mechaniczna wywołuje pewne zmiany strukturalne szkieł powodując przesunięcie głównych pasm absorpcyjnych w kierunku niższych wartości liczb falowych. Jest to szczególnie widoczne w szklach od 2 do 4. W szkło 5 ta zależność jest mało widoczna. Tendencja ta wzrasta z czasem mieleńia. Otrzymane widma FTIR potwierdzają wysoki stopień depolimeryzacji więzby krzemianowej badanych szkieł ze względu na małą zawartość składników wiążbotwórczych w porównaniu z zawartością modyfikatorów.

5. Badania wykazały użyteczność szkieł z układu BaO – SiO<sub>2</sub> – MgO – ZnO jako lutów szklanych. Przez odpowiedni dobór składników i wprowadzenie dodatku B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ilości do 10% mas., można otrzymać szkła spełniające wymagania stawiane lutom. Potwierdzono również przydatność do tego celu szkieł krzemianowo lantanowych.

Z wszystkich testowanych szkieł jako optymalne do tego celu uznano szkła 2, 3, 4 i 5 aktywowane mechanicznie przez okres 2 godzin.

#### Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH nr 11.11.160.365 za rok 2012.

#### Literatura

- [1] Nowicki J.: „Lutowanie w budowie maszyn”. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- [2] Radomski T., Ciszewski A.: „Lutowanie”. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
- [3] Fluegel A., Dolan M.D., Varshneya A.K., Zheng Y.J.: *Electrochem. Soc. at al.* 154 (2007) B601-B608.
- [4] Eichler K., Solow G., Schaffrath J.: *Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101.
- [5] Ciecierska M.: *Przydatność mechanochemii w otrzymywaniu szkieł specjalnych*, *Szkło i Ceramika*, 1 (2008) 15–20.
- [6] Ciecierska M., Stoch P.: *Szkła aktywowane mechanicznie do immobilizacji substancji szkodliwych*, *Szkło i Ceramika*, 6 (2010) 26–30.
- [7] Ciecierska M.: *Thermal analysis of mechanochemical activated glass*. *J. Thermal. Anal. Cal.* 84 (2006) 593–600.
- [8] Stoch L., Ciecierska M., Stoch P.: „Luty szklane dla wysokotemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych (SOFC)” *Materiały ceramiczne* 62 (2010) 608–617.
- [9] Ciecierska M., Stoch P.: „Wykorzystanie metod mechanochemicznych do otrzymywania spoiw szklanych”, *Materiały Ceramiczne*, 64 (2012) 225–228.
- [10] Handke M., Mozgawa W.: „Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates”, *Vibrational Spectroscopy*, 5 (1993) 75–84.
- [11] Stoch L., Środa M.: „Infrared spectroscopy in the investigation of oxide glasses structure”, *J. Molecular Structures*, 511–512 (1999) 77–84.
- [12] Stoch L., Waclawska I., Środa M.: „Thermal study of the influence of chemical Bond ionicity on the glass transformation in (Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses.”, *J. Therm. Anal. Cal.* 77 (2004) 57–63.