

Short Communications

DIE ANWENDUNG DES DERIVATOGRAFEN ZUR GLEICHZEITIGEN DILATOMETRISCHEN UND DIFFERENTIAL-THERMISCHEN ANALYSE VON GLÄSERN

K. HEIDE, R. HAFT, J. PAULIK und F. PAULIK

*“Otto-Schott-Institut” der Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR;
Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Technischen Universität Budapest, Ungarn*

(Eingegangen am 12. Mai 1971; in revidierter Form am 27. Juli 1971)

Simultaneous DTA and dilatometric measurements were made and the derivatives of the dilatometric curves were taken for three glasses by means of a derivatograph. Glass blocks were used as test pieces with a boring for the thermoelement. A maximum was observed in the rate of length change, which can be explained by overheating phenomena. A comparison with DTA curves of glass powders published by Yamamoto showed that the break points in the DTA curves of glass blocks do not coincide with the T_g points, but under identical conditions they can serve for the rapid characterization of the transformation range.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Derivatographen [1, 2] konnten in neuerer Zeit durch die Entwicklung einer Einrichtung zur Messung für Längenänderungen wesentlich erweitert werden [2–4].

Mit Hilfe dieser Einrichtung können dilatometrische (TD), derivativ-dilatometrische (DTD)- und differential-thermische (DTA)-Kurven sowie die Temperaturkurve (T) einer einzigen Probe gleichzeitig ermittelt werden.

Dilatometrische Messungen besitzen bei der Charakterisierung von Gläsern große wissenschaftliche und praktische Bedeutung. Es sei hier nur auf die Methoden zur Bestimmung des Transformations- bzw. Einfrierbereiches hingewiesen [5, 6].

Das neue Verfahren stellt eine Möglichkeit dar, umfassende kombinierte Untersuchungen des Transformationsbereiches von Gläsern durchzuführen. An anderer Stelle sollen die theoretischen Aspekte, die sich aus diesem direkten Vergleich von TD-, DTD- und DTA-Kurven ergeben, eingehender dargestellt werden. Im folgenden sollen an einem Beispiel die Anwendungsmöglichkeiten demonstriert werden, wobei apparatetechnische Gesichtspunkte im Vordergrund stehen.

Experimentelles

Über den Aufbau und die Wirkungsweise des für dilatometrische Untersuchungen umgebauten Derivatographen wurde in einer früheren Mitteilung [3] bereits berichtet. Abb. 1 gibt schematisch die Halterung des Probenkörpers an.

Zu den Untersuchungen wurde ein feingekühltes Normalglas herangezogen, dessen Thermogramm in Abb. 2 wiedergegeben ist. Als Probenkörper wurden geschliffene und an Grund- und Deckfläche polierte Glasblöcke von $1.1 \times 1.1 \times 1.6$ cm benutzt. An der Unterseite besaßen diese Körper eine Bohrung von 0.6 cm

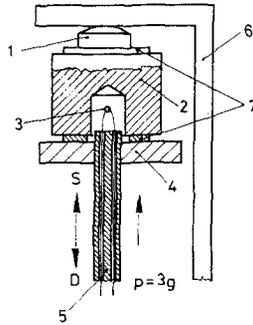


Abb. 1. Die Anordnung der Probenhalterung, 1. Keile aus SiO_2 -Glas, 2. Probe, 3. Thermoelement, 4. Ring aus Kieselglas, 5. Rohr aus Kieselglas, 6. Anschlagstück aus SiO_2 -Glas, 7. Platinscheiben; D, Dilatation, S, Kontraktion, p, Auf die Probe durch Übergewicht ausgeübte Druckkraft

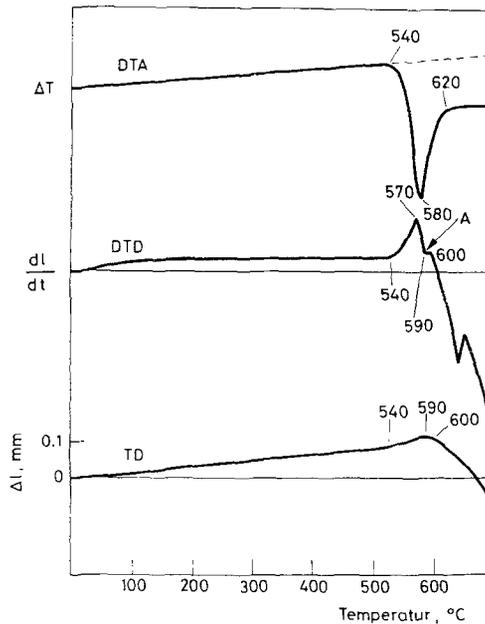


Abb. 2. Thermogramm eines feingekühlten Normalglases, Aufnahmebedingungen: Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{min}$, an stehender Luft gemessen, Temperaturmessung in Probe, Inertsubstanz Al_2O_3 -Preßling

Durchmesser und 0.8 cm Tiefe zum Einbringen des Thermoelementes. Als Inertstoff für die DTA wurde ein Al_2O_3 -Preßling in Form eines Hohlzylinders verwendet, dessen Außendurchmesser 1.6 cm und Innendurchmesser 0.8 cm bei einer Höhe von 1.55 cm betragen. (Die Länge des Glasblockes kann bis zu 5 cm betragen.) Die Probe wurde durch Belastung der Waage mit 3 g Übergewicht gegen das fixierte Anschlagstück (Abb. 1) gedrückt.

Diskussion

Aus den TD- und DTD-Kurven in Abb. 2 läßt sich deutlich anfangs ein linearer Anstieg der Länge des Meßkörpers erkennen. Ab ca. 540° ist die Geschwindigkeit der Längenänderung (DTD) nicht mehr konstant. Die DTD-Kurve durchläuft ein Maximum (570°), geht wieder auf einen bestimmten Wert zurück, zeigt zwischen 590 und 600° eine unveränderte Probenlänge und nimmt sodann, hervorgerufen durch die beginnende Erweichung des Glases, einen progressiven negativen Verlauf. Aus der dilatometrischen Kurve (TD) sind die Beträge der Längenänderung zu entnehmen.

Von Schwerflint- und Sonderglasproben (VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., DDR) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, die in der vorliegenden Arbeit nicht erörtert werden.

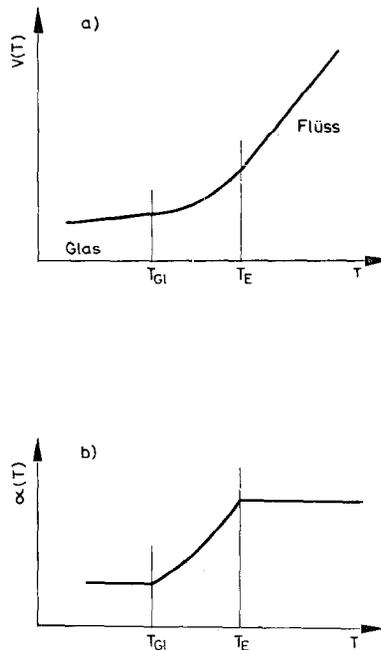


Abb. 3. Aus Experimenten abgeleiteter idealisierter Ausdehnungsverlauf von Glas (a) und dessen 1. Ableitung nach der Temperatur (b) nach [7]

Die Ausbildung eines deutlichen Maximums in der DTD-Kurve ist an Hand der idealisierten Ausdehnungskurven und deren 1. Ableitung nach der Temperatur von Gläsern (Abb. 3) nicht zu erklären. Durch die vorgegebene Aufheizgeschwindigkeit treten Überhitzungseffekte im Glastransformationsbereich auf, die zunächst zu Abweichungen von der metastabilen Gleichgewichtskurve führen. Im weiteren Verlauf der Aufheizung gleicht sich die Ausdehnungskurve der metastabilen Kurve an [7]. Dieser Effekt wurde durch interferenzdilatometrische Messungen von Rötger [5] experimentell nachgewiesen.

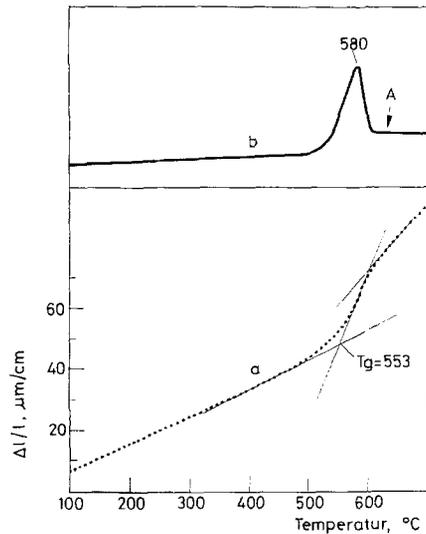


Abb. 4. Interferenzdilatometerkurve des untersuchten Normalglases (a) und deren erste Ableitung nach der Zeit (b) nach Schöne

Die von uns verwendeten Gläser wurde vergleichsweise nach dem von Rötger beschriebenen Verfahren analysiert und aus den Meßwerten die Geschwindigkeit der Ausdehnung bestimmt (vergl. Abb. 4).

In beiden Fällen handelt es sich um gut gekühlte Gläser, bei denen in Folge der relativ hohen Aufheizgeschwindigkeiten ($5^\circ/\text{min}$ bzw. $10^\circ/\text{min}$) der "Überhitzungseffekt" im Transformationsbereich deutlich auftritt. Man erkennt hier oberhalb des T_g -Punktes einen Wendepunkt in der Dilatometerkurve (Abb. 4a), der für das Maximum in der DTD-Kurve verantwortlich ist. Die konstante Längenänderung oberhalb der Einfrieretemperatur T_E (Abb. 3) wird in der DTD-Kurve nur durch den Bereich "A" in Abb. 2 angedeutet. Wie ein Vergleich der in Abbildung 2 und 4 dargestellten Meßwerte zeigt, ist durch diese Vorstellung eine Interpretation des Maximums in der DTD-Kurve möglich.

Nach Yamamoto [6] stellt die Temperatur der Spitze des endothermen DTA-Effektes von Glaspulvern den dilatometrischen Erweichungspunkt M_g dar, den

Punkt also, bei dem die Dilatometerkurve ihren Umkehrpunkt erreicht hat. In Folge der zusätzlichen Belastung der Probe bei der Messung mit dem Derivatographen ist dieser Punkt in Abb. 2 (Ende des Bereichs "A") nach niedrigen Temperaturen verschoben und kann deshalb dieser Kurve nicht entnommen werden.

Zur Bestimmung des Tg-Punktes verwendet Yamamoto den Knickpunkt des ersten endothermen Effektes der DTA. Wie Abb. 2 zeigt, liegen die Knickpunkte der DTA- und DTD-Kurven bei der gleichen Temperatur. Bei der DTD-Kurve bedeutet der Knick den Beginn der Abweichung der Dilatometerkurve von der Gleichgewichtskurve des Glases [5]. Dieser Punkt ist jedoch nicht mit dem Transformationspunkt identisch (Abb. 4). Der Knickpunkt der DTA liegt also bei einer niedrigeren Temperatur als der durch Extrapolation bestimmte Tg-Punkt. Die Temperaturdifferenz betrug bei den untersuchten Gläsern 5–20°. Will man mit Hilfe der DTA Bestimmungen von Tg-Punkten durchführen, so muß dieser Umstand berücksichtigt werden. Der Einsatz der DTA als schnelle Methode zur Bestimmung des Tg-Bereiches ist also möglich, da man reproduzierbare Effekte erhält. Es wäre zu diskutieren, ob man die Charakterisierung von Gläsern im Tg-Bereich auf Grund dieser sehr eindeutigen Effekte durchführen sollte. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß durch das beschriebene Meßverfahren durch die hohe Aufheizgeschwindigkeit und dem damit verbundenen Temperaturgradienten in der Probe zunächst nur relative Meßwerte erhalten wurden. Eine praktische Bedeutung besitzt dieses Meßverfahren bei streng reproduzierbarer Versuchsdurchführung. Unabhängig von dieser Bedeutung für die Praxis als Schnellverfahren zur Charakterisierung von Gläsern ist es durch diese kombinierte Messung möglich gewesen, die DTA-Kurven von Gläsern auf der Grundlage von Ausdehnungsmessungen zu interpretieren.

*

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. E. Pungor, Institut f. Allgemeine und Analytische Chemie der Technischen Universität Budapest, für seine freundliche Unterstützung. Dank gebührt weiterhin Herrn Dipl.-Phys. Schöne, VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., DDR, für die Herstellung der Glasproben und das Überlassen von interferenzdilatometrischen Meßwerten und die graphische Differentiation dieser Kurve.

Literatur

1. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY, Z. Anal. Chem., 160 (1958) 241.
2. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY, Talanta, 13 (1966) 1405.
3. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY, Microchim. Acta, (1966) 4.
4. F. PAULIK, J. PAULIK, Proc. III. Analytical Chem. Conf. Budapest 2 (1966) 225.
5. H. RÖTGER, Silikattechnik, 20 (1969) 404.
6. A. YAMAMOTO, Proc. I. Int. Conf. Thermal Anal., Aberdeen, (1965) 274.
7. H. BREUER, G. REHAGE, Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere, 216–217 (1967) 159.