

## **5. MIKROSKOPIA WYSOKOTEMPERATUROWA W BADANIACH SZKIEŁ**

---

### **5.1. Wprowadzenie**

Mikroskop wysokotemperaturowy opracowano w celu badania wpływu temperatury na zachowanie się popiołów, powstających w wyniku spalania węgla kamiennego. Prostota metody oraz duże praktyczne znaczenie otrzymywanych wyników sprawiły, że znalazła ona szerokie zastosowanie do badań różnych materiałów oraz do rozwiązywania problemów technologicznych w przemysłach: energetycznym, szklarskim i ceramicznym oraz w metalurgii i odlewnictwie. W początkowym okresie rozwoju metody tj. na przełomie lat 50-tych i 60-tych ubiegłego wieku w literaturze ukazało się ponad 100 publikacji dotyczących badania różnych materiałów i metod opracowywania otrzymanych wyników [1-4]. Obecnie mikroskopia wysokotemperaturowa stosowana jest jako standardowa metoda badania materiałów [5-6]. Nowoczesne mikroskopy grzewcze posiadają możliwość ciągłej rejestracji pomiarów i komputerowy sposób opracowania wyników.

Metodą mikroskopii wysokotemperaturowej określić można następujące parametry temperaturowe (właściwości technologiczne) szkieł:

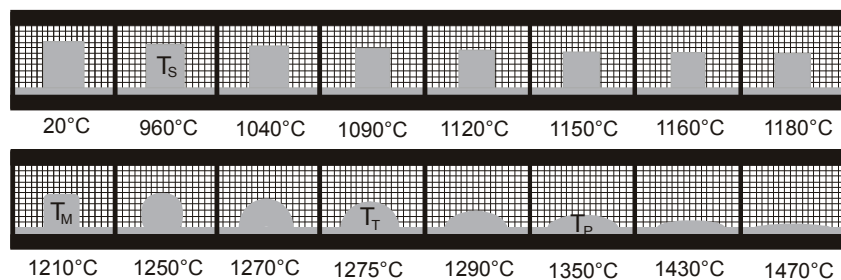
- topliwość,
- lepkość,
- zwilżalność,
- napięcie powierzchniowe.

Ponadto znajduje również zastosowanie do badania przebiegu topienia zestawów szklarskich [7] oraz bieżącej kontroli jakości produkcji szkieł ceramicznych i emalierskich [8].

### **5.2. Topliwość**

„Topliwość” nie ma ściśle określonego sensu fizycznego tak jak jest to na przykład w przypadku temperatury topnienia substancji krystalicznych. W szklach przejście ze stanu stałego w stan ciekły odbywa się w sposób ciągły w pewnym zakresie temperatur. Typowy obraz przebiegu topienia szkieł w mikroskopie wyso-

kotemperaturowym przedstawia rysunek 5.1. Topliwość szkieł określa się na podstawie charakterystyki zmian: a) kształtów lub b) wymiarów próbki zarejestrowanych w czasie pomiaru.



Rys. 5.1. Zmiany konturów próbki szkła w mikroskopie wysokotemperaturowym.

#### a) na podstawie kształtu próbki

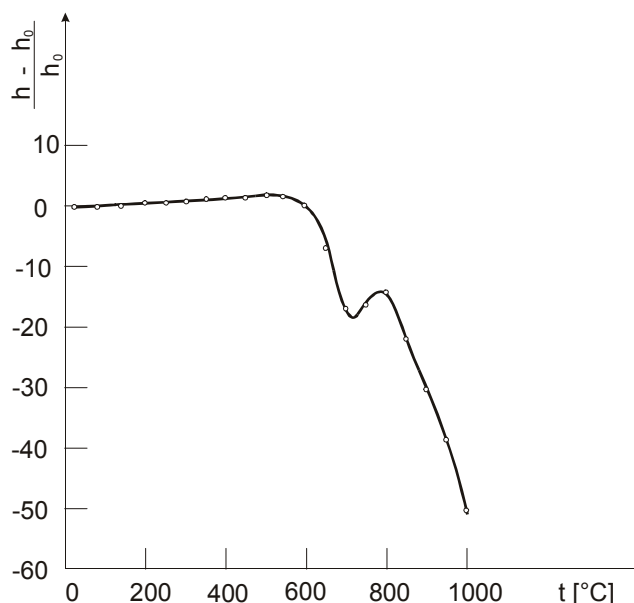
Topliwość szkieł opisuje się podając następujące temperatury określające charakterystyczne kształty próbki i zakresy topienia (metoda oparta na normie DIN 51730 – określenie przebiegu topienia popiołów):

- 1) temperaturę „spiekania” ( $T_S$ ) – jest to temperatura, w której badana próbka zmniejsza swe wymiary przy jednoczesnym zachowaniu ostrości krawędzi,
- 2) temperaturę „mięknięcia” ( $T_M$ ) – jest to temperatura, w której obserwuje się zmianę kształtu próbki polegającą na wyraźnym zaokrągleniu jej naroży,
- 3) temperaturę „topienia” ( $T_T$ ) – jest to temperatura, w której badana próbka przypiera kształt półkuli; temperatura topienia szkieł jest to temperatura umowna, ponieważ szkła topią się w pewnym zakresie temperatur,
- 4) temperaturę „płynięcia” ( $T_P$ ) – jest to temperatura, w której badana próbka rozlewa się na podstawce warstwą grubości 1 mm.
- 5) „zakres mięknięcia” – jest to zakres temperatur pomiędzy temperaturą mięknięcia a temperaturą topienia ( $\Delta T = T_T - T_M$ ),
- 6) „zakres topienia” – jest to zakres temperatur pomiędzy temperaturą topienia a temperaturą płynięcia ( $\Delta T = T_P - T_T$ ).

Metoda ta jest niedokładna. Błąd w określeniu temperatur dochodzi do  $\pm 20^\circ\text{C}$ .

#### b) na podstawie geometrii próbki

Topliwość szkieł znacznie dokładniej określa się sporządzając wykresy: zmiany wysokości lub pola powierzchni próbki w funkcji temperatury [9]. Przykład charakterystyki topienia szkła okiennego na podstawie zmian wysokości próbki przedstawia rysunek 5.2.



Rys. 5.2. Względne zmiany wysokości próbki szkła okiennego w funkcji temperatury.

### 5.3. Lepkość

Lepkość jest to siła oporu przeciwdziałająca przemieszczaniu się jednej cząstki cieczy względem innej. Lepkość stopów krzemianowych zależy od składu chemicznego oraz szczególnie silnie do temperatury. Dla szkieł waha się ona od  $10^{20}$  dPs (dla temperatury pokojowej – wartość szacunkowa) do  $10^2$  dPs (dla temperatury klarowania szkła – usuwanie z masy szklanej pęcherzy gazowych).

Zależność lepkości szkła od temperatury (w zakresie  $\log \eta = 2\div 13$ ) opisuje równanie Vogela-Fulchera-Tammanna:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

gdzie:

$\eta$  – współczynnik lepkości

$A, B, T_0$  – stałe zależne od składu chemicznego szkła.

$T$  – temperatura [K].

Wartość stałych  $A, B, T_0$  wyznacza się w oparciu trzy współczynniki lepkości:  $\log \eta_1, \log \eta_2, \log \eta_3$  którym odpowiadają temperatury:  $T_1, T_2, T_3$  [K] z następujących równań:

$$T_0 = \frac{T_1 \log \eta_1 - T_3 \log \eta_3 + (T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}}{\log \eta_1 - \log \eta_3 - (\log \eta_1 - \log \eta_2) \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}} \quad (5.2)$$

$$A = \frac{T_2 \log \eta_2 - T_1 \log \eta_1 + T_0 (\log \eta_1 - \log \eta_2)}{T_2 - T_1} \quad (5.3)$$

$$B = (T_1 - T_0)(\log \eta_1 - A) \quad (5.4)$$

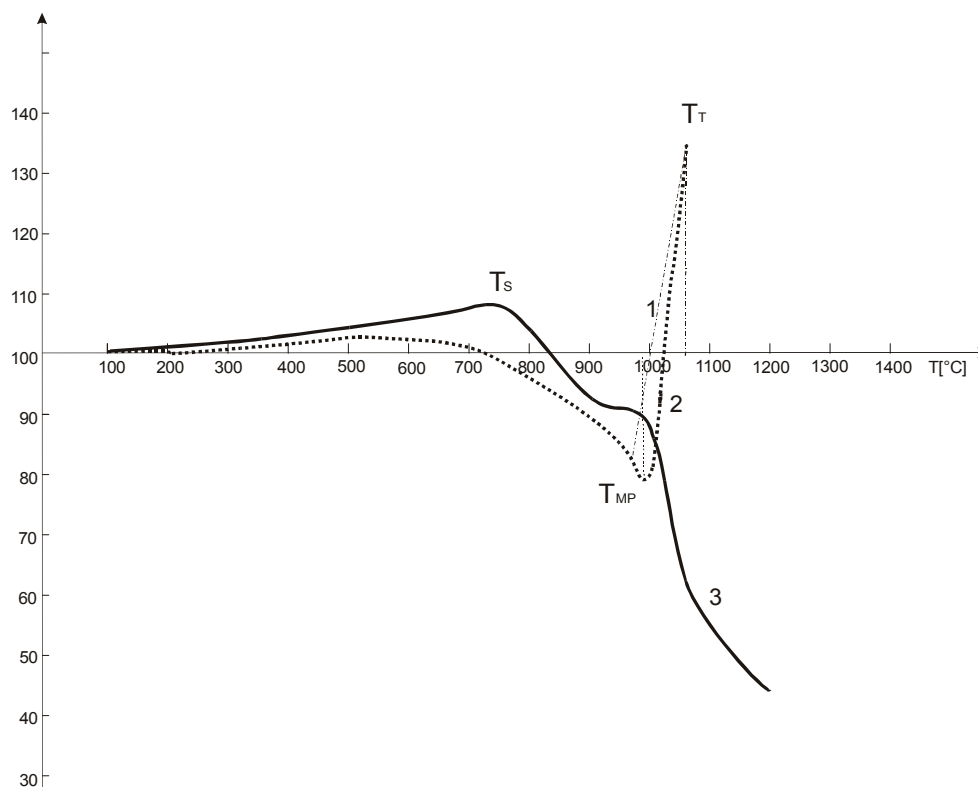
Możliwością wykorzystania wyników pomiaru w mikroskopie wysokotemperaturowym do określenia lepkości szkła zajmowało się wielu autorów [2, 10-13]. Przydatną do praktycznego wykorzystania metodę opracował H. Scholce [12]. Do obliczeń przyjmuje się następujące dane:

$T_1$  – temperatura początku spiekania ( $T_S$ ) –  $\log \eta_1 = 10,0$ .

$T_2$  – temperatura punktu minimum ( $T_{MP}$ ) –  $\log \eta_2 = 6,1$ .

$T_3$  – temperatura topienia (półkuli) ( $T_T$ ) –  $\log \eta_3 = 4,5$ .

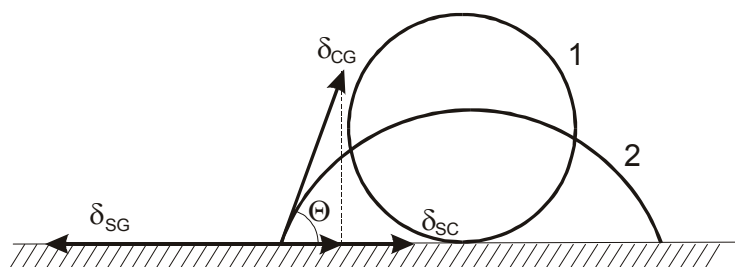
Wartości temperatur  $T_1$ ,  $T_2$  i  $T_3$  odczytuje się z wykresu przedstawiającego zależność:  $h/h_0 = f(T)$ ,  $m/m_0 = f(T)$ ,  $p/p_0 = f(T)$  (rys. 5.3), gdzie:  $h$  – wysokość próbki,  $m$  – maksymalna szerokość próbki,  $p$  – szerokość linii podstawy,  $h_0$ ,  $m_0$ ,  $p_0$  – analogiczne parametry w temperaturze początku pomiaru.



Rys. 5.3. Sposób wyznaczania temperatur  $T_S$ ,  $T_{MP}$  i  $T_T$  metodą Scholce:  
1 –  $(m/m_0) \cdot 100$ , 2 –  $(p/p_0) \cdot 100$ , 3 –  $(h/h_0) \cdot 100$ .

## 5.4. Zwilżalność

Zwilżanie jest szczególnym rodzajem wzajemnego oddziaływania cieczy i ciała stałego. Oddziaływanie to w praktyce oznacza rozplýwanie się kropli cieczy w postaci warstwy lub ściąganie warstwy w kroplę. Ten rodzaj oddziaływania wynika ze wzajemnych stosunków napięć powierzchniowych na granicy: ciało stałe – gaz ( $\delta_{SG}$ ), ciało stałe – ciecz ( $\delta_{SC}$ ) i ciecz – gaz ( $\delta_{CG}$ ) (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Rozkład napięć powierzchniowych na granicy ciało stałe – ciecz – gaz:  
1 – stan wyjściowy, 2 – stan równowagowy.

Dla warunków równowagi spełnione jest następujące równanie (równanie Laplace'a):

$$\delta_{SG} = \delta_{SC} + \delta_{CG} \cdot \cos \theta$$

lub

$$\cos \theta = \frac{\delta_{SG} - \delta_{SC}}{\delta_{CG}} \quad (5)$$

Miarą zwilżalności jest wartość  $\cos \theta$  lub wartość kąta  $\theta$ . Zwilżanie ciała stałego przez ciecz ma miejsce wówczas, gdy kąt zwilżania jest mniejszy od  $90^\circ$  (kropla cieczy rozplýwa się na powierzchni ciała stałego) i braku zwilżania przy kącie  $\theta$  równym  $180^\circ$  (kropla cieczy przybiera kształt kuli). Przy kątach  $\theta$  w zakresie  $90^\circ$ – $180^\circ$  ma miejsce częściowe zwilżanie [14].

Kąt zwilżania wyznacza się z fotografii próbki, kreśląc styczną do krzywizny kropli z użyciem lusterka (rys. 5.5).

Dla kropeł kulistych kąt zwilżania obliczyć można także z parametrów geometrycznych próbki (rys. 5.5) [8, 15, 16]:

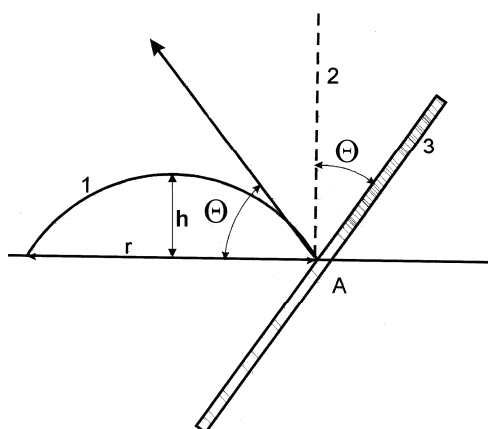
$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad (6)$$

$$\theta = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{h}{r} \quad (7)$$

gdzie:

$h$  – wysokość kropli

$r$  – promień podstawy kropli.



Rys. 5.5. Wyznaczanie kąta zwilżania za pomocą lusterka:  
1 – kropla; 2 – prostopadła do podstawy; 3 – lusterko.

Przedstawione zależności są słuszne gdy:

- pomiędzy ciałem stałym i cieczą nie zachodzą reakcje chemiczne,
- lepkość cieczy jest mała (do ok. 200 dPs).

Dla cieczy o dużej lepkości, jakimi są stopy krzemianowe, proces zwilżania staje się bardziej złożony. Rozpływaniu się cieczy przeciwdziała siła lepkości. W tym przypadku stan równowagi następuje dopiero po pewnym czasie.

Kąt zwilżania dla stopów krzemianowych wyznaczyć można dwoma metodami: dynamiczną i statyczną:

#### a) metoda dynamiczna

W metodzie dynamicznej kąt zwilżania wyznacza się z typowych pomiarów w mikroskopie wysokotemperaturowym, przy stałej szybkości ogrzewania próbki. Określony kąt zwilżania  $\theta$  nie jest kątem równowagowym, ze względu na wpływ lepkości. Metoda ta służy do wyznaczania zależności wielkości kąta zwilżania od temperatury i charakteryzuje dynamikę tworzenia się kropli. Jest to też kolejny sposób określenia topliwości szkieł.

#### b) metoda statyczna

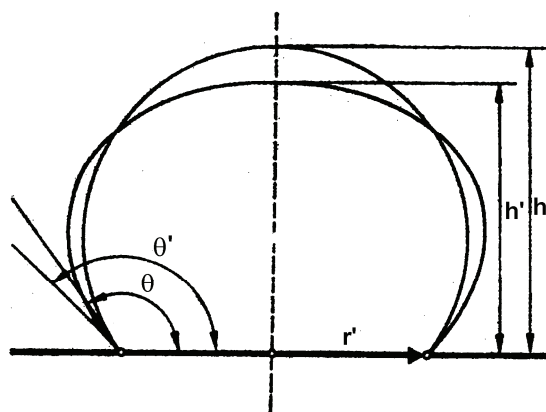
W metodzie statycznej próbkę ogrzewa się do zadanej temperatury i przetrzymuje w niej tak długo, aż osiągnie ostateczny kształt. Określony w ten sposób kąt zwilżania jest kątem równowagowym. Pomiary wykonane dla różnych temperatur pozwalają na określenie zależności: temperatura – równowagowy kąt zwilżania.

Kąt zwilżania nie jest stałą materiałową lecz charakteryzuje badany układ. Kąty zwilżania dla tego samego szkła na różnych podłożach (na przykład korund i stal) są zupełnie różne. Na wartość kąta zwilżania ma również wpływ gładkość powierzchni podłoża.

### 5.5. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe wyraża wartość, która charakteryzuje intensywność powierzchniowych sił międzycząsteczkowych działających na jednostkę długości. Napięcie powierzchniowe stopów krzemianowych zależy głównie od ich składu chemicznego i tylko w niewielkim stopniu od temperatury i wynosi od 155 do 470 mN/m.

Istnieje szereg metod pomiaru napięcia powierzchniowego szkła [17]. Metoda określania wartości napięcia powierzchniowego za pomocą mikroskopu grzewczego nosi nazwę metody „siedzącej” lub „leżącej” kropli. Uproszczoną metodę pomiaru napięcia powierzchniowego szkieł (dla kropli o kształcie kulistym – rys. 5.6) przedstawił Volf [18].



Rys. 5.6. Schemat siedzącej kropli:  
a) kształt kulisty, b) kształt elipsoidalny.

Napięcie powierzchniowe wylicza się ze wzoru:

$$\gamma = \frac{g \cdot h^2 \cdot \rho}{2 - 2 \cos \theta} \quad [\text{mN/m}] \quad (5.8)$$

gdzie:

- $\gamma$  – napięcie powierzchniowe,
- $g$  – przyspieszenie ziemskie,
- $\rho$  – gęstość szkła w temperaturze pomiaru,
- $\theta$  – kąt zwilżania.

Wartość  $\rho$  określa zależność:

$$\rho = \frac{G}{V} \quad (5.9)$$

gdzie:

- $G$  – masa próbki,
- $V$  – objętość kropli.

$$V = \frac{\pi h^3}{6} \left[ 1 + \left( \frac{h}{r} \right)^{-2} \right] \quad (10)$$

gdzie:

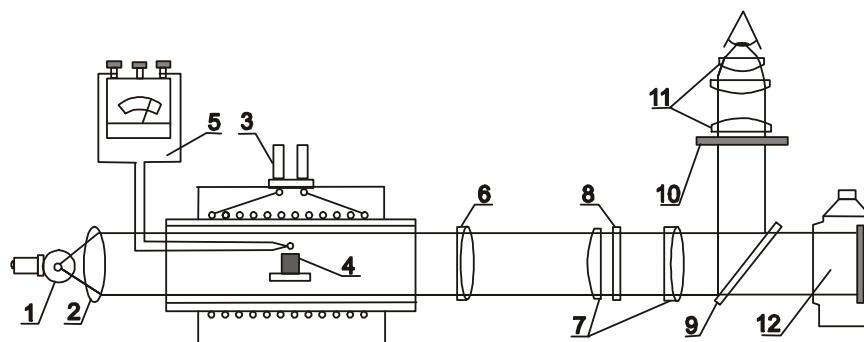
- h – wysokość kropli,
- r – promień podstawy.

Pomiary napięcia powierzchniowego szkieł dla kropeł o kształcie kulistym są niepowtarzalne i obarczone dużym błędem. Pomiary przeprowadzone w ten sposób mogą służyć wyłącznie jako prezentacja metody. Wynika to z faktu, że kropla cieczy przybiera kształt kulisty aż do osiągnięcia równowagi pomiędzy jej ciężarem i napięciem powierzchniowym. Osiągnięcie tego stanu w praktyce jest bardzo trudne. Dla otrzymania poprawnych wyników należy tak dobrać wielkość kropli aby jej ciężar przewyższał wartość napięć powierzchniowych i wówczas przybiera ona kształt elipsoidy. Dla takich kropeł obliczenie napięcia powierzchniowego jest bardzo złożone. Dokładne omówienie metody przedstawił Missol [19], a sposób wykonania pomiaru dla szkieł Ellefson [20] i Azimov [21].

## 5.6. Budowa mikroskopu wysokotemperaturowego

Mikroskop wysokotemperaturowy nazywany często grzewczym (rys. 5.7) składa się z trzech zasadniczych części, zamocowanych przy pomocy statywów na ławie optycznej:

- pieca elektrycznego z uchwytem do umieszczenia próbki,
- mikroskopu do obserwacji i fotografowania,
- układu oświetlającego próbkę.



Rys. 5.7. Mikroskop wysokotemperaturowy:

- 1 – żarówka, 2 – kondensator, 3 – wyłącznik pieca, 4 – próbka z termoelementem,
- 5 – wskaźnik temperatury, 6 – obiektyw, 7 – okular, 8 – płytki, 9 – zwierciadło odchylnie,
- 10 – matówka, 11 – lupa, 12 – kamera fotograficzna.



*Piec elektryczny* (od 1400 do 1750°C) jest to poziomy piec rurowy o średnicy wewnętrznej rury grzewczej ok. 20 mm, uzwojeniu grzejnym platyno-irydowym. Do pieca przymocowane są prowadnice z wózkiem, który pozwala na wsuwanie i wyciąganie z rury pieca termopary spełniającej jednocześnie funkcję uchwytu dla podstawki z badaną próbką. Obydwa końce pieca są zamknięte pierścieniami chłodzącymi, w których znajdują się wymienne płytki ze szkła kwarcowego. Przez piec można przepuszczać różne gazy.

Zasilanie pieca odbywa się z sieci poprzez transformator wg krzywej grzania pieca. temperaturę w piecu mierzy termoelement Pt-Rh-Pt (spoina termoelementu leży pod próbką), który przewodem kompensacyjnym połączony jest z galwanometrem (galwanometr może być wbudowany na stałe w układ optyczny mikroskopu i wówczas na matówce oraz zdjęciach rejestrowane są jednocześnie obraz próbki i skala temperatur.

*Mikroskop do obserwacji i fotografowania* – posiada tubus mikroskopowy z wymiennym specjalnym obiektywem dla dużej odległości roboczej (110 mm) i okularzem (wbudowanym na stałe lub rewolwerowym). W okularze umieszczona jest płytka z siatką pomiarową. W mikroskopie, w zależności od rodzaju okularu można uzyskać różne powiększenia (można je zmieniać także w czasie pomiaru):

Rodzaj okularu	uzyskiwane powiększenie		
	na matówce i filmie	lupy	całkowite
1	3,5 x	4 x	14 x
2	5 x	4 x	20 x
3	11 x	4 x	44 x

Za tubusem mikroskopu jest zespół lustrzanek oraz króciec do przymocowania aparatu fotograficznego. Mikroskop rzutuje obraz próbki na matówkę lustrzanki lub film w aparacie fotograficznym.

*Układ oświetlający próbkę* – próbka może być oświetlana w dwojaki sposób:

- z jednego źródła światła – niskowoltowa żarówka z soczewką asferyczną; w polu obserwacji widoczna wówczas sylwetka próbki,
- dodatkowe oświetlenie boczne pozwalające obserwować m.in. powierzchnię próbki, a nie tylko jej kształt.

Mikroskop wyposażony jest w ręczną praskę o stałym nacisku służącą do formowania próbek w kształcie walca o wymiarach 3x3 mm.

## ĆWICZENIE

### 1. Wykonanie pomiarów

#### a) Pomiar topliwości, lepkości i kąta zwilżania

Próbki do badań w kształcie walca o wymiarach 3x3 mm formuje się z badanego szkła rozdrobnionego w młynku agatowym do uziarnienia 0,063 mm, zrobionego z wodą lub wodnym roztworem dekstryny do konsystencji gęstej pasty. Badaną próbkę po wysuszeniu należy umieścić przy użyciu pęsety na podstawce korundowej i wraz z podstawką ustawić w uchwycie mikroskopu. Odległość termopary od próbki powinna wynosić około 2 mm. Uchwyt należy ostrożnie wprowadzić do pieca i przy pomocy urządzenia regulującego ustawić obraz próbki na matówce w środku pola widzenia. Ogrzewanie próbki należy prowadzić według ustalonej szybkości 8°K/min. Zachowanie się próbki podczas pomiaru należy obserwować przez okular.

Ponadto należy wykonać zdjęcia fotograficzne według następującego schematu; dwa pierwsze w temperaturze początkowej pomiaru, następnie co 100°C do temperatury początku spiekania, od temperatury początku spiekania do temperatury końcowej pomiaru co 20°C. Należy notować temperatury w których wykonano zdjęcia. Dla dokonania opracowania wyników należy wykonać odbitki fotograficzne lub użyć powiększalnika fotograficznego.

#### b) Pomiar napięcia powierzchniowego

Próbkę stanowiącą lity kawałek szkła o masie około 0,2 g ustawia się na podstawce z czystego grafitu i po umieszczeniu w piecu podgrzewa do zadanej temperatury. W temperaturze badania próbkę należy przetrzymać tak długo aż osiągnie ostateczny kształt. W trakcie pomiaru co 10 minut wykonuje się zdjęcia fotograficzne. Pomiar prowadzi się w atmosferze ochronnej (azotu lub argonu) przepuszczając gaz z szybkością 3 l/godz.

### 2. Opracowanie wyników

#### a) Topliwość szkieł

- na podstawie kształtu próbki

Obserwując zmiany kształtu próbki w czasie pomiaru lub ze zdjęć fotograficznych określić wartości temperatur ( $T_S$ ,  $T_M$ ,  $T_T$ ,  $T_P$ ) którym odpowiadają charakterystyczne kształty próbki. Obserwacje prowadzić na tle siatki pomiarowej. Obliczyć zakresy temperatur mięknięcia i topnienia.

- na podstawie zmian parametrów geometrycznych próbki

Na zdjęciach fotograficznych o powiększeniu 20x zmierzyć za pomocą suwmiarki wysokości próbki i następnie sporządzić wykres względnych zmian wysokości –  $(h - h_0)/h_0$  w funkcji temperatury (rys. 5.2), gdzie:  $h_0$  – wysokość próbki w temperaturze początku pomiaru,  $h$  – wysokość próbki w danej temperaturze.

Analogicznie postępuje się charakteryzując topliwość względnymi zmianami pola powierzchni konturu próbki w funkcji temperatury. Pole powierzchni próbek na zdjęciach mierzy się za pomocą planimetru.

#### b) Lepkość

Na zdjęciach fotograficznych zmierzyć: wysokość próbki ( $h$ ), maksymalna szerokość próbki ( $m$ ) i szerokość linii podstawy ( $p$ ). Sporządzić wykres zależności  $h/h_0$ ,  $m/m_0$ ,  $p/p_0$  i odczytać temperatury  $T_S$ ,  $T_{MP}$  i  $T_T$  (rys. 5.3).

Na podstawie otrzymanych danych wyliczyć wartości:  $A$ ,  $B$  i  $T_0$  (równania 5.2–5.5) i wstawić je do wzoru Vogela-Fulchera-Tammanna (równanie 5.1).

#### c) Zwilżalność

Pomiary wykonuje się na odbitkach fotograficznych. Kąt zwilżania wyznacza się za pomocą lusterka w sposób następujący: płaskie lustro należy ustawić prostopadle do powierzchni rysunku (punkt A – rys. 5.5) i tak długo zmieniać kąt jego krawędzi z krzywą, aż zobaczy się odbicie w zwierciadle jako gładkie przedłużenie tej krzywej. Krawędź zwierciadła daje wówczas kierunek normalnej. Następnie należy narysować prostą prostopadłą do podstawy lub prostą prostopadłą do normalnej. Wartość kąta zwilżania  $\theta$  należy zmierzyć za pomocą kątomierza.

Kąt zwilżania z zależności trygonometrycznych wyznacza się następująco: za pomocą suwmiarki mierzy się wysokość ( $h$ ) i promień podstawy kropli ( $r$ ). Otrzymane wartości wstawia się do wcześniej podanych wzorów (5.6) lub (5.7).

#### *Metoda dynamiczna*

Po wyznaczeniu kątów zwilżania sporządzić wykres wartości kąta zwilżania w funkcji temperatury.

#### *Metoda statyczna*

Po wyznaczeniu kątów zwilżania sporządzić wykres wartości kąta zwilżania w funkcji czasu. Z wykresu odczytać równowagowy kąt zwilżania, tj. gdy kąt zwilżania osiągnął stałą wartość. Nanosząc na jeden wykres zależności kątów zwilżania od temperatury wyznaczonych obiema metodami wyznaczyć można histerezę zwilżania. Spowodowana jest ona wpływem lepkości.

#### d) Napięcie powierzchniowe

Na odbitce fotograficznej zmierzyć za pomocą suwmiarki wysokość ( $h$ ) i promień podstawy ( $r$ ) próbki, a następnie obliczyć jej objętość (równanie 5.10). Rzeczywistą objętość kropli otrzymuje się dzieląc obliczoną wartość przez powiększenie. Znając objętość próbki oraz dokładną jej masę oblicza się gęstość szkła  $\rho$  w temperaturze badania (równanie 5.9). Następnie wyznacza się kąt zwilżania (p. 5.8.3). Znając wartości:  $h$ ,  $\rho$  i  $\cos \theta$  napięcie powierzchniowe szkła oblicza się wstawiając te dane do wcześniej podanego wzoru (równanie 5.8).

#### Literatura do rozdziału 5

- [1] Gugel E. i inni: Berg – und Hüttenmännische Monatshefte, **105**, 1960, 165-175, 201-210, 337-346.
- [2] Reich H. i inni: Tonindustrie – Zeitung, **85**, 1961, 186-190, 223-229.
- [3] Metz A.: Keramische Zeitschrift, **14**, 1962, 351-354.
- [4] Duma G.: Keramische Zeitschrift, **35**, 1983, 239-242.
- [5] Obst M.: Keramische Zeitschrift, **22**, 1970, 209-215.
- [6] Maślankiewicz K., Szymański A.: Mineralogia stosowana, Wyd. Geolog. Warszawa 1976.
- [7] Dziecioł C.: Szkło i ceramika, **27**, 1976, 113-120.
- [8] Chmilewska D. i inni: Szkło i ceramika, **52**, 2001, 2-5.
- [9] Bochyński Z. i inni: Szkło i ceramika, **18**, 1997, 37-42.
- [10] Oel H.: Ber. DKG, **37**, 1960, 424-428.
- [11] Clemens H.K.: Mitteilungen VDEfa, **9**, 1961, 97-108.
- [12] Scholze H.: Ber. DKG, **39**, 1962, 63-68.
- [13] Borisov J.: Stroitielni materialy i silikatna promišlenost, **4**, 1973, 31-34.
- [14] Appen A.: Żaroodporne powłoki nieorganiczne, WNT Warszawa, 1970.
- [15] Singh U.: GEKT, **10**, 1959, 165-169.
- [16] Šardakov N.: Steklo i Keramika, **4**, 1995, 25-26.
- [17] Mitchell D. i inni: Glass Indusstry, **33**, 1952, 453-457, 482, 515-523 .
- [18] Volf M.B.: „Teplne vlastnosti skel”, SNTL, Praha, 1968.
- [19] Missol W.: „Energia powierzchni rozdziału faz w metalach”, Wyd. Śląsk, Katowice, 1975.
- [20] Ellesfon B. i inni: J. Amer Cer. Soc., **60**, 1938, 193-205.
- [21] Azimov I. i in: „Izv. Vys. Učeb. Zav. Chimja i chimičeskaja tehnologija”, **1**, 1959, 73-81.
- [22] [www.hesse-instruments.de/soh\\_emi\\_en.HTM](http://www.hesse-instruments.de/soh_emi_en.HTM).
- [23] [www.camarelectronica.com/products/equipment-for-laboratories/microvis.html](http://www.camarelectronica.com/products/equipment-for-laboratories/microvis.html).