

УДК666.01

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВОВ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЩЕЛОЧЕБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
И ИХ СПОСОБНОСТЬ К ФОРМИРОВАНИЮ
ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР**

Н.М. Бобкова, Е.Е. Трусова

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Полые стеклянные микросферы (ПСМ) представляют собой мелкодисперсные легкосыпучие порошки, состоящие из тонкостенных (0,5–2,0 мкм) стеклянных полых частиц сферической формы диаметром от 20 до 250 мкм. Благодаря уникальному сочетанию сферической формы, контролируемых размеров ПСМ, низкой плотности, хорошим тепло-, звукоизоляционным и диэлектрическим свойствам ПСМ являются одним из важнейших техногенных сверхлегких наполнителей при получении композиционных материалов на основе полимеров; производстве лаков и красок; получении полимерных композитов со специальными свойствами для электроники и электротехники. Основой любого способа изготовления полых стеклянных микросфер является создание условий для растворения в расплаве стекла неразложившихся газообразующих компонентов и выделение их в результате последующей диссоциации при повторном нагреве стекла и формировании полых микросфер. В качестве газообразующих компонентов в силикатных стеклах выступают карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Однако первые два вида газообразующих обладают относительно низкими температурами разложения и неспособностью сохраняться в растворенном виде в силикатном расплаве без разложения. С точки зрения возможной растворимости в стекломассе без разложения наибольший интерес представляют сульфаты, в частности, Na_2SO_4 , имеющий температуру плавления без разложения, равную 884°C , и обладающий способностью смешиваться в определенных количествах с расплавом силикатного стекла при его синтезе. Температура разложения чистого сульфата натрия составляет $1200\text{--}1220^\circ\text{C}$. В высоковязкой среде силикатного расплава температура разложения сульфата натрия может повышаться до $1400\text{--}1440^\circ\text{C}$ и выше. Такая особенность поведения сульфата натрия в силикатных расплавах дает возможность получения расплавов силикоборатных стекол при температурах ниже 1400°C и сохранить в расплаве неразложившийся расплавленный сульфат натрия. Поведение Na_2SO_4 в силикатных расплавах подробно рассмотрено в [1]. Отсюда следует вывод, что составы силикатных стекол для получе-

ния ПСМ должны быть достаточно легкоплавкими с температурами синтеза не выше 1350–1380°C. Такую легкоплавкость в силикатных стеклах обеспечивает высокое содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также наличие в составе B_2O_3 . Поэтому в качестве основы для получения ПСМ выступают, в первую очередь, стекла щелочноборосиликатных систем. Диапазон составов стекол, рекомендуемых в литературе для получения ПСМ, обычно чрезвычайно широк [2–3]. Однако следует учитывать резкую активизацию процессов разложения сульфата натрия в присутствии восстановителя по реакциям: $2Na_2SO_4 + C \rightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2$ или $Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$. Поэтому сохранить его в расплаве силикоборатных стекол без разложения в присутствии восстановителя практически невозможно. В окислительной среде разложение Na_2SO_4 существенно замедляется, обеспечивая расплавление его и достаточную его устойчивость в расплаве стекол без разложения. Поэтому кроме соответствующей легкоплавкости и необходимых реологических свойств требуется соблюдать дополнительное условие при синтезе стекол для ПСМ – обеспечение окислительной среды при варке исходных стекол как полупродукта. Но практически во всех случаях в качестве основных стекол для ПСМ выступает система $Na_2O-CaO-SiO_2-B_2O_3$.

Нами выполнены систематические исследования свойств стекол в стеклообразующей системе $Na_2O-CaO-SiO_2$ как основы, с дополнительным введением во все стекла оксидов B_2O_3 , K_2O и ZnO в сумме 15 мас.% (рисунок 1). Кроме того, сверх 100% во все стекла вводилось 2% Na_2SO_4 . Введением K_2O через нитрат калия в состав сырьевых смесей обеспечивалось создание окислительных условий в процессе синтеза стекол. Температура варки исходных стекол составляла 1320–1350°C с выдержкой при 1 час. Все стекла полностью проварились и характеризовались хорошими формовочными свойствами. Физико-технические свойства синтезированных стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-технические свойства стекол

№	Свойства стекол			№	Свойства стекол		
	$T_{н.р.},$ °C	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$	плотность, кг/м ³		$T_{н.р.},$ °C	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 K^{-1}$	плотность, кг/м ³
1	620	75,84	2557	6	590	89,15	2596
2	620	81,58	2587	7	570	91,32	2625
3	610	83,88	2617	8	575	85,97	2573
4	580	87,02	2647	9	560	97,22	2605
5	600	79,28	2565	10	560	100,53	2582

Для экспериментального определения количества потерь массы при повторной термообработке и оценки способности стекол к газо-

выделению стеклогранулят стекла насыпался в корундовые тигли массой m_1 , затем проводилось взвешивание тиглей со стеклом (m_2) и повторная термообработка их при температуре 1450–1500 °С в газовой печи с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа. Охлажденные тигли со стеклом повторно взвешивались (m_3). Потери при газовой выделении рассчитывались следующим образом: % потерь = $m_3/(m_2-m_1) \cdot 100$. Графическая зависимость потерь массы за счет газовой выделении при повторном нагреве исходных стекол показана на рисунке 1.

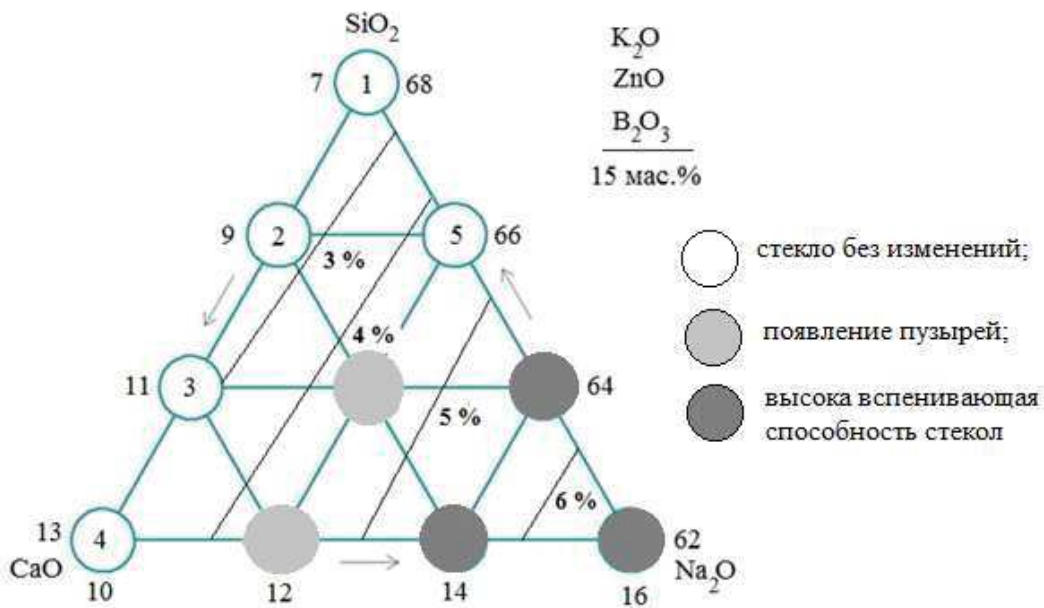


Рисунок 1 – Область составов стекол, их вспенивающая способность и значения потерь массы от газовой выделении при вторичном нагреве

Проявилась четкая зависимость % потерь массы при повторном нагреве от содержания оксидов натрия и кремния в стекле, активно влияющих на вязкость расплава, которая согласуется с закономерностью изменения в системе значений температуры начала размягчения. Это подтверждает тесную взаимосвязь вязкостных характеристик или реологических свойств стекол и расплавов с активностью процессов газовой выделении при повторном нагреве. Для оценки закономерностей изменения реологических свойств стекол в изучаемой системе и их влияние на процессы газовой выделении были выполнены расчеты вязкостных характеристик стекол в высокотемпературной области. На рисунке 2 приведена зависимость температур ликвидуса (10^2 Па·с) от состава стекол. Сопоставление рисунков 1 и 2 приводит к выводу, что наиболее оптимальными составами стекол в изученной области следует признать составы 8 и 9, обладающие максимальной газовой выделением.

нием при повторном нагреве и минимальными значениями температур ликвидуса – не выше 1050 °С.

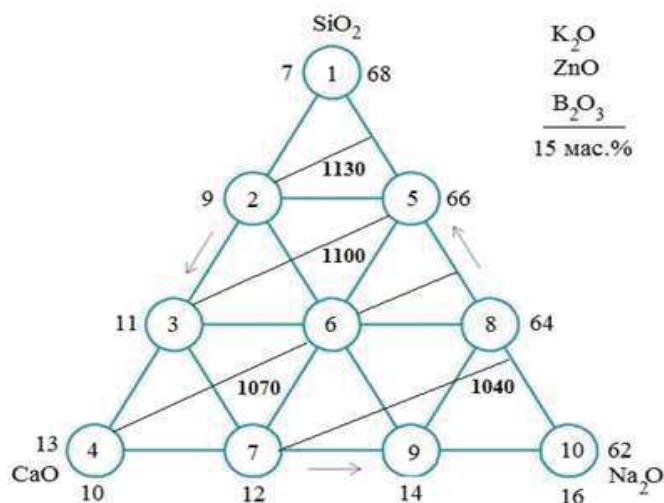


Рисунок 2 – Зависимость расчетных температур ликвидуса (°С) от состава стекол

Однако, влияние только вязкостных характеристик стекол не объясняет сравнительно высоких значений потерь массы (до 6 %) при повторном нагреве. Очевидно, что кроме растворенного SO_3 в расплаве стекла (теоретически возможно в данном случае 1,10 %) из стекол дополнительно удаляются CO_2 из неполностью разложившегося Na_2CO_3 [4], а также очевидно происходит активное улетучивание B_2O_3 . На основе стекол оптимальных составов с использованием плазменной установки (интервал температур 1200–1600 °С) изготовлена опытная партия ПСМ размером 20–100 мкм, средним диаметром – 75 мкм и толщиной стенки – 1–2 мкм. Насыпная плотность – 0,252 кг/м³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова, Н.М. Особенности поведения сульфата натрия в силикатных расплавах / Н.М. Бобкова, Е.Е. Трусова // Известия НАНРБ. Серия химических наук. – 2016. – № 2. – С. 122–126.
2. Glass frit useful for the preparation of glass bubbles, and glass bubbles prepared by using it: patent US 5064784A / O. Saito, N. Yagi, Y. Ito; Tokai Kogyo Co., Ltd. – № 510560; date of filed: 18.04.1990; date of patent: 12.11.1991.
3. Будов, В. В. Выбор составов стекол для получения полых микросфер / В. В. Будов, В. Я. Стеценко // Стекло и керамика. – 1988. – № 8. – С. 15–16.
4. Колесова В. А. О сульфатных группировках в сетках щелочно-сульфатносиликатных стекол / В. А. Колесова, И. С. Игнатъев, Н. Е. Калинина // Физика и химия стекла. – 1976. – Т.2, № 5. – С. 400–404.