

УДК 666.01

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНО-БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Д-р техн. наук **Н. М. БОБКОВА**¹ (e-mail: bobkova@belstu.by), канд. техн. наук **В. В. САВЧИН**², канд. техн. наук **Е. Е. ТРУСОВА**¹, канд. техн. наук **Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ**¹

¹ УО «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

² ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» (Беларусь, Минск)

Разработаны составы стекол для изготовления полых стеклянных микросфер. Изучены основные физико-технические характеристики и установлены зависимости свойств от состава стекол. Показано влияние реологических свойств стекол вблизи температур ликвидуса на процессы выделения ранее растворенных в стекле газов. Установлена возможность получения полых стеклянных микросфер размером 20 – 200 мкм

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, щелочно-боросиликатная система, реологические свойства

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. К числу наиболее важных областей применения относятся:

- получение композиционных материалов на основе полимеров, позволяющие существенно снизить объемную массу, теплопроводность и термическое расширение композитов;
- создание защитных поверхностных слоев для предотвращения улетучивания токсичных и легколетучих жидких веществ (нефти, нефтепродуктов) из открытых хранилищ;
- производство лаков и красок, благодаря чему снижается расход пигментов, улучшаются укрывистость и физико-механические свойства покрытий;
- использование в полимерных и эпоксидных заливочных компаундах и пластифолах, где такие свойства ПСМ, как легкое диспергирование и инертность, низкое маслопоглощение, являются уникальными;

- изготовление звуко- и теплоизоляционных материалов и панелей;
- использование для изготовления взрывчатых веществ как регуляторов детонации;
- создание замазок для заделки технологических дефектов поверхности;
- получение полимерных композитов со специальными свойствами для электроники и электротехники;
- использование в криогенной технике;
- создание мишеней для термоядерного синтеза;
- использование в авиационной и судостроительной технике.

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.

При синтезе силикатных стекол в качестве газообразующих компонентов выступают карбонаты, нитраты и сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Однако первые два вида газообразующих обладают относительно низкими температурами разложения, высокой скоростью 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 сульфат натрия, имеющий температуру плавления без разложения, равную 884 °С, и обладающий способностью смешиваться в определенных количествах с расплавом силикатного стекла при его синтезе. Температура разложения чистого сульфата натрия составляет 1200 – 1220 °С.

В высоковязкой среде силикатного расплава температура разложения сульфата натрия может повышаться до 1400 – 1440 °С и выше. Такая особенность поведения сульфата натрия в силикатных расплавах дает возможность получать при температурах ниже 1400 °С расплавы силикатных стекол с сохранением в расплаве неразложившегося расплавленного сульфата натрия.

Поведение сульфата натрия в силикатных расплавах подробно рассмотрено ранее в работе [1]. Из этой статьи следует, что составы силикатных стекол для получения ПСМ должны быть достаточно легкоплавкими, с температурами синтеза не выше 1350 – 1380 °С. Такую легкоплавкость в силикатных стеклах обеспечивает высокое содержание оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также наличие в составе B_2O_3 .

Поэтому в качестве основы для получения ПСМ выступают в первую очередь стекла щелочно-боросиликатных систем. Диапазон составов стекол, рекомендуемых в литературе для получения ПСМ, обычно чрезвычайно широк. В качестве примера можно привести данные, опубликованные в работах [2 – 4].

Согласно документу [2] для получения ПСМ предлагается область стеклообразующих составов, массовое содержание, %: 58 – 75 SiO_2 ; 3,0 – 12,5 Na_2O ; 0 – 3 K_2O ; 0 – 3 Li_2O ; 5 – 15 CaO ; 0 – 3 MgO ; 11 – 25 B_2O_3 ; 0 – 3 ZnO ; 0 – 3 Al_2O_3 ; 0 – 3 P_2O_5 ; 0 – 3 Sb_2O_5 ; 0 – 1 As_2O_3 ; 0,05 – 1 SO_3 , а согласно документу [3] массовое содержание, %: 60 – 90 SiO_2 ; 2 – 20 R_2O ; 1 – 30 B_2O_3 ; 0,005 – 0,500 S; 0 – 25 RO; 0 – 10 RO_2 ; 0 – 20 R_2O_3 ; 0 – 10 R_2O_5 ; 0 – 5 F, другие ингредиенты входили в составы в количестве 0 – 2 %.

Достаточно широкий диапазон составов стекол для ПСМ рекомендуется и в статье [4], массовое содержание, %: 65 – 80 SiO_2 ; 5 – 10 B_2O_3 ; 5 – 10 RO; 8 – 14 R_2O и 0 – 5 TiO_2 . Содержание 0,44 % SO_3 приведено на примере конкретного состава стекла (массовое содержание, %): 69,0 SiO_2 ; 8,5 B_2O_3 ; 6,5 CaO ; 13,5 Na_2O ; 2,0 ZnO ; 0,5 F; температура синтеза 1380 °С.

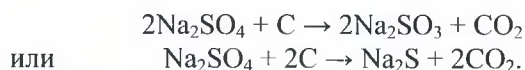
* Здесь и далее массовое содержание, %.

Таблица 1. Физико-технические свойства исследуемых стекол

№ стекла	Свойства стекол			
	$t_{н.р}$, °С	ТКЛР, $10^{-7} K^{-1}$		ρ , $кг/м^3$
		Расчет	Эксперимент	
1	620	85,0	75,84	2557
2	620	86,9	81,58	2587
3	610	88,7	83,88	2617
4	580	90,6	87,02	2647
5	600	92,2	79,28	2565
6	590	97,9	89,15	2596
7	570	96,9	91,32	2625
8	575	97,8	85,97	2573
9	560	100,1	97,22	2605
10	560	100,6	100,53	2582

Примечание. Состав стекол (массовое содержание оксидов) см. на рис. 1; $t_{н.р}$ – температура начала размягчения, °С; ρ – плотность, $кг/м^3$.

Однако кроме состава следует учитывать один из существенных факторов – резкую активизацию процессов разложения сульфата натрия в присутствии восстановителя по реакциям:



Поэтому сохранить его в расплаве силикоборатных стекол без разложения в присутствии восстановителя практически невозможно.

В окислительной среде разложение сульфата натрия существенно замедляется, обеспечивая его расплавление и достаточную 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 системе $Na_2O-CaO-SiO_2$ как основы, но с дополнительным введением во все стекла оксидов B_2O_3 , K_2O и ZnO в сумме 15 % (рис. 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 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч.

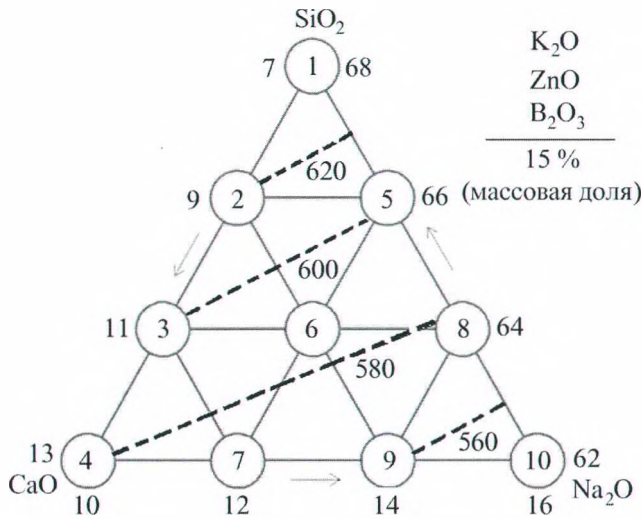


Рис. 1. Область исследуемых составов стекол (массовое содержание, %) и зависимость температуры начала размягчения (°С) от состава стекол
Во всех составах стекол массовое содержание суммы оксидов K_2O , ZnO , B_2O_3 составляло 15 %

При указанных условиях варки все стекла полностью проварились и характеризовались хорошими формовочными свойствами. Были изучены физико-технические свойства синтезированных стекол. Результаты определения температуры начала размягчения, ТКЛР и плотности стекол приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведены область составов исследуемых стекол и графическая зависимость температуры начала размягчения стекол от состава. Как видно из приведенных данных, наибольшее влияние на изменение температуры начала размягчения оказывает соотношение в составах стекол между SiO_2 и Na_2O , что согласуется с общеизвестными литературными данными.

Однако обращает на себя внимание различие в расчетных и экспериментальных значениях ТКЛР стекол. Данное различие может быть обусловлено сохранением в стеклах при сравнительно низких температурах синтеза неразложившихся газообразующих компонентов, способствующих образованию дополнительных тетраэдрических комплексов типа $[SO_4]$.

Для предварительной оценки вспенивающей способности стекол в результате термической диссоциации растворенных газообразователей было проведено повторное нагревание исходного стеклогранулята при 1450 – 1500 °С. Визуальная оценка результатов термообработки экспериментальных стекол приведена на рис. 2. Здесь четко проявилась акти-

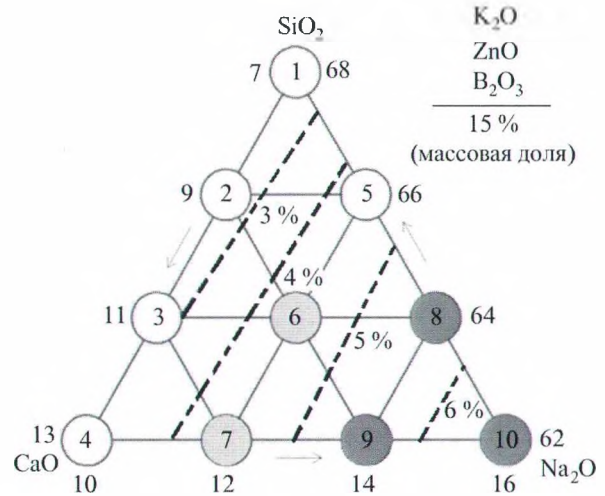


Рис. 2. Зависимость потери массы стекол (%) за счет газовой выделения при повторном нагревании стекол при температуре 1450 °С

○ – стекло без изменений; ● – появление пузырей; ● – высокая вспенивающая способность стекол

визация процессов газовой выделения при повторном нагревании стекол с повышенным содержанием Na_2O и низким содержанием SiO_2 , которые должны обладать пониженной вязкостью.

Для экспериментального определения потерь массы при повторной термообработке стеклогранулята стекла помещали в корундовые тигли массой m_1 , затем проводили взвешивание тиглей со стеклом с точностью 0,001 г (m_2) и повторную термообработку их при температуре 1450 °С в газовой печи с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Охлажденные тигли со стеклом повторно взвешивали m_3 .

Потери при газовой выделении Δm рассчитывали по формуле

$$\Delta m = m_3 / (m_2 - m_1) \cdot 100 \%$$

На рис. 2 проявлена четкая зависимость потерь массы при повторном нагревании стекла до температуры 1450 °С от содержания в нем оксидов натрия и кремния, активно влияющих на вязкость расплава. Характерно, что эта зависимость потерь массы практически 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 выделения при повторном нагревании, тем более что содержание сульфата натрия во всех составах оставалось постоянным.

Таблица 2. Результаты расчета температур (°C) для значений вязкости η стекол в интервале $10^1 - 10^6$ Па·с

η , Па·с	Расчетная температура, °C, для различных значений вязкости стекол состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1312,3	1281,6	1252,1	1223,9	1258,0	1227,8	1198,8	1205,8	1176,1	1155,36
1,5	1196,9	1169,8	1144,0	1119,4	1149,2	1123,0	1098,0	1103,6	1078,3	1060,2
2	1104,7	1081,1	1058,6	1037,3	1062,3	1039,8	1018,4	1022,1	1000,7	984,2
3	966,5	949,0	932,4	916,7	932,3	915,9	900,4	900,3	885,1	870,6
4	867,9	855,4	843,6	832,4	839,7	828,2	817,3	813,47	803,1	798,8
5	794,0	785,6	777,7	770,1	770,4	762,8	755,6	748,9	742,0	729,4
6	736,5	731,6	726,8	722,2	716,5	712,2	707,9	698,6	694,7	682,6

Для оценки закономерностей изменения реологических свойств стекол в изучаемой системе и их влияния на процессы газовой выделении были выполнены расчеты вязкостных характеристик стекол, а именно температур, соответствующих вязкостям в высокотемпературной области ($10^1 - 10^6$ Па·с). В табл. 2 для экспериментальных стекол приведены результаты расчета температур для значений вязкости в интервале $10^1 - 10^6$ Па·с с использованием методики [5]. Наблюдается существенное понижение соответствующих температур по мере увеличения в стекле содержания Na_2O и снижения SiO_2 . На рис. 3 приведена зависимость температур ликвидуса (при 10^2 Па·с) от состава стекол.

Сопоставление рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод, что наиболее оптимальными составами стекол в изученной области следует признать составы № 8 и 9, обладающие максимальным газовой выделением при повторном нагревании и минимальными значениями температур ликвидуса – не выше 1050 °C.

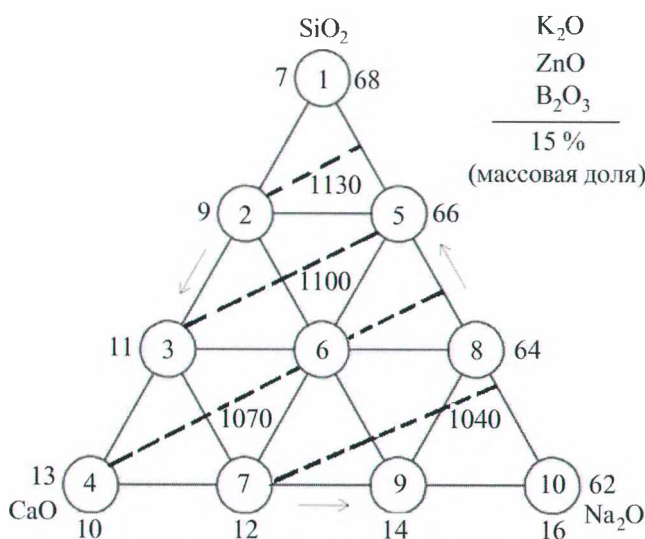


Рис. 3. Зависимость расчетных температур (°C) ликвидуса (при 10^2 Па·с) от состава стекол

Однако влияние только вязкостных характеристик стекол не объясняет сравнительно высоких значений потерь массы (до 6 %) при повторном нагревании стекла. 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 [6], а также, очевидно, происходит активное улетучивание B_2O_3 .

На рис. 4 приведена кривая ДСК для стекла оптимального состава № 8. Можно выделить наличие трех эндоэффектов при 575, 1240 и 1400 °C. Первый эндоэффект обусловлен процессами размягчения стекла, и его температура хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. табл. 1).

Два других высокотемпературных эндоэффекта могут быть обусловлены процессами разложения растворенных в стекле газосодержащих компонентов. Эндоэффект при 1400 °C, безусловно, связан с разложением сульфата натрия, как было отмечено выше, а эндоэффект при 1240 °C, по нашему мнению, может свидетельствовать о разложении не разложившихся полностью карбонатов, в частности карбоната натрия Na_2CO_3 . Возможное частичное сохранение неразложившихся карбонатов в распла-

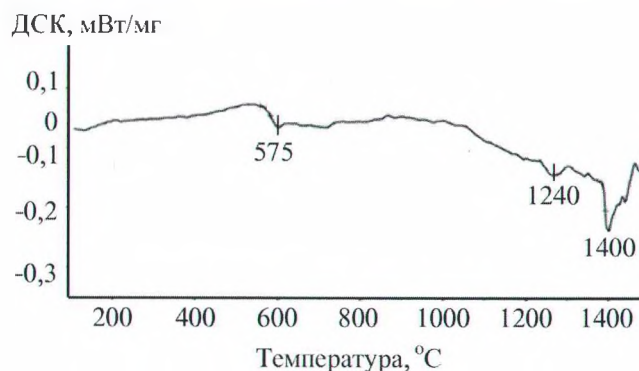


Рис. 4. Кривая ДСК стекла состава № 8

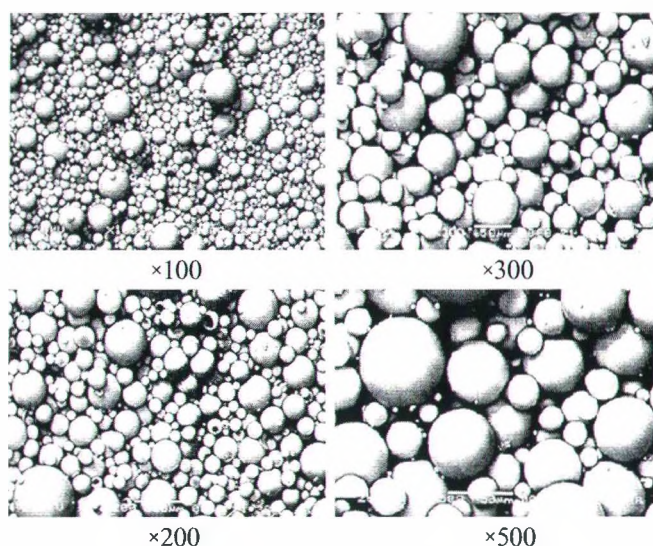


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки полых стеклянных микросфер при увеличении от $\times 100$ до $\times 500$

ве стекла было подтверждено ранее результатами химического анализа и ИК-спектрами сульфатсодержащих стекол [5].

Используя стекло оптимального состава, на плазменной установке (интервал температур 1200 – 1600 °С) была изготовлена опытная партия полых стеклянных микросфер (рис. 5) размером 20 – 200 мкм. Средний диаметр ПСМ находился в пределах 75 мкм при толщине стенки 1 – 2 мкм, насыпная плотность ПСМ 252 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,06 – 0,08 Вт/(м·К).

На основе сопоставления способности сульфатсодержащих стекол к газовыделению и их реологических свойств можно сделать вывод, что одним из существенных требований к стеклам для получения полых стеклянных микросфер является пониженная энергия активации вязкого течения и сравнительно низкие температуры ликвидуса – не выше 1050 °С при значениях вязкости 10² Па·с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н. М., Трусова Е. Е. Особенности поведения сульфата натрия в силикатных расплавах // Известия НАНРБ. Сер. хим. наук. 2016. № 2. С. 122 – 126.
2. Pat. US 5064784A, CI C03C 3/076; C03C 3/093. Glass frit useful for the preparation of glass bubbles, and glass bubbles prepared by using it / Osamu Saito, Norihiko Yagi, Yoshinori Ito; Tokai Kogyo Co., Ltd. № 510560; date of filed: 18.04.1990; date of patent: 12.11.1991.
3. Pat. US 4391646A, CI C04B 31/02; C03C 13/00. Glass bubbles of increased collapse strength / P. A. Howell, St. Paul; Minnesota Mining and Manufacturing Company. № 325164; date of filed: 5.02.1982; date of patent: 5.07.1983.
4. Будов В. В., Стеценко В. Я. Выбор составов стекол для получения полых микросфер // Стекло и керамика. 1988. № 8. С. 15 – 16.
[Budov V. V., Stetsenko V. Ya. Choice of glass composition for producing hollow microspheres // Glass and Ceram. 1988. V. 45. N 8. P. 289 – 291.]
5. Колесова В. А., Игнатьев И. С., Калинина Н. Е. О сульфатных группировках в сетках щелочносульфатносиликатных стекол // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 5. С. 400 – 404.
6. Fluegel A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach // Glass Technology. 2007. V. 48. N 1. P. 13 – 30.



Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал «Стекло и керамика» можно в любом отделении связи по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ «ПРЕССА РОССИИ»
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничную продажу не поступает

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302
Тел.: (499) 391-87-06, (495) 495-39-76. E-mail: stiker1925@gmail.com www.glass-ceramics.ru