

УДК 666.11.01

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, профессор (БГТУ); Е. И. Блинова, доцент (БГТУ);
Л. Ф. Папко, доцент (БГТУ); Ю. Г. Павлюкевич, доцент (БГТУ)

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Разработана методика построения регрессионной зависимости вязкости стекол от двух групп факторов. Получено регрессионное уравнение зависимости низкотемпературной вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от состава и температуры. Создание адекватной математической модели позволяет проводить практические расчеты вязкости боросиликатных стекол.

The construction procedure of regression dependences glasses's viscosity on two factor groups was elaborated. The regression equation of dependence low-temperature glass on the basis of $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system on structure and temperature was obtained. Development of adequate mathematical model allows to spend practical calculations of the viscosity of borosilicate glasses.

Введение. Вязкость является важнейшим свойством стекла. Она определяет его основные технологические характеристики и саму возможность получения стекла из расплава. В связи со сложностью экспериментального определения вязкости стекол, требующего наличия комплекса дорогостоящих приборов, большое внимание уделяется разработке методов расчета вязкости по составу стекол. Для практики стеклодела применимы методы расчета, основанные на эмпирических данных.

Все существующие методы расчета вязкости можно условно разделить на две группы в зависимости от типа модели. Первую группу составляют линейные модели, основанные на том, что концентрационная зависимость тех или иных параметров в первом приближении может быть описана линейным уравнением:

$$P = \sum_{i=1}^n g_{i,p} C_i, \quad (1)$$

где P – рассчитываемый параметр; i – индекс компонента; n – число компонентов; g – «парциальный» коэффициент; C – концентрация компонента.

В линейных моделях в качестве величины P фигурируют значения температуры при фиксированных значениях вязкости либо постоянные уравнения ее температурной зависимости.

Такая модель используется, например, в методе М. В. Охотина, который получил широкое применение для расчета вязкости листовых и тарных стекол в узком интервале составов, включающих, мас. %: 12–16 Na_2O ; 5–12 CaO ; 0–5 MgO ; 0–5 Al_2O_3 [1].

В функциональных моделях рассчитываемый параметр выражается в виде более или менее сложной нелинейной функции концентраций компонентов:

$$P = f(C_1, C_2, \dots, C_n). \quad (2)$$

Наиболее распространенный вид функций – это полиномы. Их достоинства перед другими видами функций состоят в универсальности и чрезвычайно простом алгоритме подбора оптимальных значений постоянных с помощью ме-

тода наименьших квадратов. Основной недостаток полиномов – лавинообразный рост числа постоянных с увеличением количества независимых переменных (компонентов).

К этому типу относится модель, лежащая в основе метода Фогеля – Флучера – Таммана:

$$\lg \eta = A + B/(T - T_0). \quad (3)$$

Метод при описании температурной зависимости вязкости обеспечивает достаточно высокую точность, однако для определения констант A , B и T_0 необходимо иметь экспериментальные данные по вязкости стекла для характеристических температур [1].

В данной статье исследуется зависимость низкотемпературной вязкости от состава стекла и температуры. В рассматриваемой области температур 560–630°C зависимость логарифма вязкости от температуры хорошо описывается линейной функцией. Зависимости вязкости от состава было решено описывать приведенными полиномами Шеффе 2-й степени.

Основная часть. Объектом исследования являются стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, на основе которой получены такие материалы, как глазури, оптические стекла, стекловолокна и др. Область составов стекол охватывает практически значимые интервалы концентраций компонентов.

Для пятикомпонентной системы полином 2-й степени имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \lg \eta = & b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{12} x_1 x_2 + \\ & + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{15} x_1 x_5 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + \\ & + b_{25} x_2 x_5 + b_{34} x_3 x_4 + b_{35} x_3 x_5 + b_{45} x_4 x_5, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x_1 = (z_1 - 65) / 10$; $x_2 = (z_2 - 10) / 10$; $x_3 = (z_3 - 10) / 10$; $x_4 = (z_4 - 5) / 10$; $x_5 = z_5 / 10$. Здесь z_1, z_2, z_3, z_4, z_5 – содержание $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно, мол. %.

Для получения модели 4 выбраны экспериментальные составы стекол в соответствии с симплекс-решетчатым планом Шеффе [2]. Матрица планирования и химические составы синтезированных стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента и химические составы стекол

Номер состава	Матрица планирования					Химический состав стекла, мол. %				
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
1	1	0	0	0	0	75	10	10	5	0
2	0	1	0	0	0	65	20	10	5	0
3	0	0	1	0	0	65	10	20	5	0
4	0	0	0	1	0	65	10	10	15	0
5	0	0	0	0	1	65	10	10	5	10
6	0,5	0,5	0	0	0	70	15	10	5	0
7	0,5	0	0,5	0	0	70	10	15	5	0
8	0,5	0	0	0,5	0	70	10	10	10	0
9	0,5	0	0	0	0,5	70	10	10	5	5
10	0	0,5	0,5	0	0	65	15	15	5	0
11	0	0,5	0	0,5	0	65	15	10	10	0
12	0	0,5	0	0	0,5	65	15	10	5	5
13	0	0	0,5	0,5	0	65	10	15	10	0
14	0	0	0,5	0	0,5	65	10	15	5	5
15	0	0	0	0,5	0,5	65	10	10	10	5

В настоящем исследовании проведено экспериментальное определение вязкости опытных стекол в температурном интервале стеклования. Низкотемпературная вязкость стекол в пределах 10^9 – 10^{14} Па·с измерялась на вискозиметре модели Orton BBV-1000 (США), предназначенном для нахождения характеристических точек отжига и трансформации. В основе работы прибора лежит метод определения вязкости по изгибу стержня. Для проведения исследований образцы готовились в виде балочек с сечением 3×3 мм.

По ходу проведения эксперимента измерялись значения вязкости при температурах от 560°C до 630°C . Графики зависимости логарифма вязкости от температуры для отдельных образцов приведены на рис. 1 и 2. Аналогичным образом представляются графические зависимости стекол остальных составов.

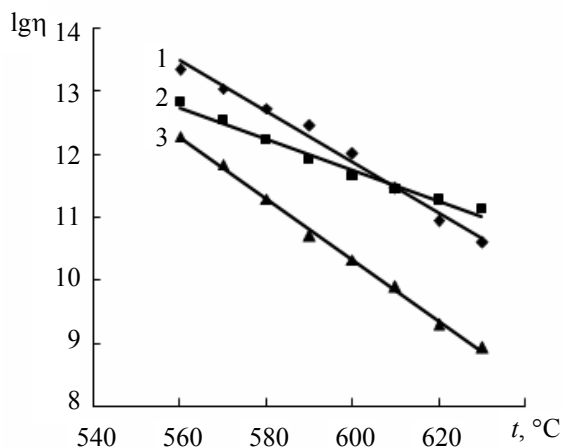


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости стекол: 1, 2, 3 – номера составов

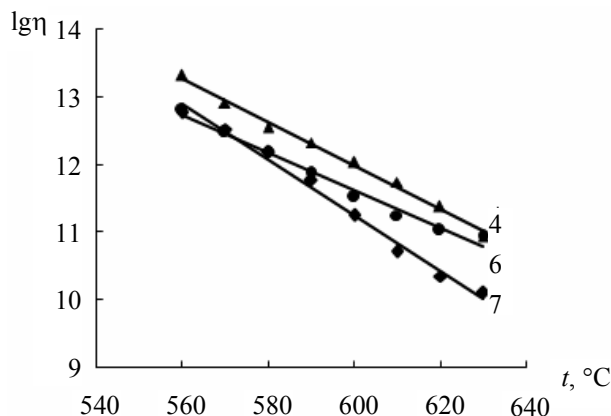


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости стекол: 4, 6, 7 – номера составов

Из графиков зависимости логарифма вязкости стекол от температуры можно заключить, что для всех рассмотренных составов в указанном диапазоне температур зависимость логарифма вязкости от температуры можно считать линейной (коэффициент корреляции 0,99 и выше). Поэтому для построения математической модели зависимости логарифма вязкости от состава стекла и температуры решено использовать линейную зависимость от температуры и коэффициенты уравнения (4) представить в следующем виде:

$$b_j = a_{j0} + a_{j1}t \quad (5)$$

Построение математической модели проводилось в два этапа. На первом этапе были определены регрессионные уравнения зависимости логарифма вязкости от состава вида 4 (табл. 1) при фиксированных температурах. На втором этапе определена зависимость полученных коэффициентов от температуры.

На первом этапе после получения регрессионных уравнений зависимости логарифма вязкости от состава проведен статистический анализ этих уравнений. Дисперсия воспроизводимости была оценена по данным параллельных наблюдений для 2, 3 и 9-го составов: $s^2 = 0,013$, ее число степеней свободы $f = 19$.

Для проверки адекватности исходных моделей вида 4, полученных при фиксированных температурах, осуществлены измерения вязкости для трех дополнительных составов стекла (табл. 2).

Таблица 2
Дополнительные составы стекол

Состав	Химический состав стекла, мол. %				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
д1	70	15	7,5	5	2,5
д2	67,5	12,5	12,5	5	2,5
д3	67,5	15	10	5	2,5

Сравнение расчетных и экспериментальных значений логарифма вязкости по критерию Стьюдента [2] показало, что на уровне значимости 0,05 все модели могут быть признаны адекватными.

Статистический анализ значимости коэффициентов по критерию Стьюдента выявил, что коэффициенты парных взаимодействий b_{14} , b_{24} , b_{35} и b_{45} незначимы при всех температурах; коэффициент b_{13} незначим при всех температурах, кроме 630°C; b_{12} незначим при всех температурах, кроме 570, 590 и 600°C; b_{34} незначим при температурах 560, 570, 610°C; b_{23} незначим при 620 и 630°C; коэффициенты b_{15} , b_{25} значимы при всех температурах.

В связи с этим было решено провести упрощение уравнения регрессии, исключая эффекты, оказавшиеся незначимыми при всех или при большинстве температур. В результате были исключены эффекты взаимодействия x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_4 , x_3x_4 , x_3x_5 , x_4x_5 .

Значимость коэффициентов парного взаимодействия b_{12} , b_{15} , b_{23} , b_{25} в регрессионной модели свидетельствует о том, что влияние SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O на вязкость стекла зависит не только от их содержания в составе, но и от координационного состояния ионов алюминия и бора, степени связности группировок (SiO₄), (AlO₄) и (BO₄). В частности, прочность связей в борсодержащих стеклах зависит от соотношения группировок (BO₄) и (BO₃). На данное соотношение влияет содержание Al₂O₃ и Na₂O. В разработанной модели эта взаимосвязь представлена парными взаимодействиями x_2x_3 и x_2x_5 .

Так как степень полимеризации структурной сетки стекла определяется не только содержанием SiO₂, но и координационным со-

стоянием бора и алюминия, а именно наличием групп (BO_{4/2}Na) и (AlO_{4/2}Na), в состав модели входят члены x_1x_2 , x_1x_5 . С ростом содержания оксида натрия увеличивается число тетраэдрических структурных группировок, возрастает степень полимеризации структурного каркаса стекла, что обуславливает повышение прочности связей и, как следствие, рост показателей вязкости.

Сопоставление данных по температурным зависимостям вязкости стекол, в частности, представленным на рис. 1 и 2, позволяет установить также общие закономерности влияния отдельных компонентов. Определяющее влияние на низкотемпературную вязкость стекол, не содержащих оксид алюминия, оказывает оксид кремния. По мере снижения его содержания на показателях вязкости все в большей мере проявляется влияние замены B₂O₃ на Na₂O. Если при содержании оксида кремния более 70 мол. % вклад оксидов бора и натрия в значения вязкости практически равнозначен, то при более низком содержании SiO₂ оксид натрия оказывает более выраженное флюсующее действие. Следовательно, влияние B₂O₃ и Na₂O на силы внутреннего трения в области температур стеклования определяется прочностью связей В–О и Na–О. Увеличение содержания оксида щелочного металла вызывает образование немостиковых атомов кислорода и снижает степень связности структуры, а значит, и прочность связей.

Обращает на себя внимание особенность хода кривых температурной зависимости вязкости стекол системы Na₂O – CaO – B₂O₃ – SiO₂ при содержании оксида бора 15 и 20 мол. % (составы 2 и б). При показателях вязкости менее 10^{12,3} Па·с, соответствующих температуре стеклования, отмечается слабовыраженное снижение их вязкости с ростом температуры. Если повышение содержания оксида натрия приводит к существенному снижению показателей вязкости (составы 7 и 3), то с ростом содержания оксида бора показатели вязкости меняются незначительно.

Следует отметить, что в стеклах, содержащих оксид алюминия, характер влияния оксида бора на температурную зависимость вязкости вполне согласуется с его флюсующим действием.

Изменения хода температурной зависимости вязкости обусловлено, очевидно, влиянием фазового разделения ликвационного типа, присущего боросиликатным стеклам, не содержащим оксид алюминия. Следует отметить, что стекла составов 2 и б имеют признаки ликвационного разделения, что проявляется в их опалесценции. При нагревании образцов в процессе измерения вязкости процессы ликвации могут развиваться, что приводит к увеличению доли стекловидной фазы и более высоким показателям вязкости.

В присутствии оксида алюминия в составе стекл жидкофазное разделение подавляется, формируется однофазная структура. Соответственно, влияние оксида бора на показатели вязкости определяется прочностью связи В–О и положением иона бора в структуре стекла.

На сложное влияние ликвационного разделения на вязкость боросиликатных стекол указывается в монографии [3].

Адекватность выведенных моделей была проверена по критерию Фишера. На уровне значимости 0,05 все уравнения регрессии, полученные при фиксированных температурах, являются адекватными за исключением моделей при температуре 630°C. Проверка моделей на дополнительных составах подтвердила их адекватность для всех значений температуры, кроме 630°C. Это связано с тем, что при более высоких температурах, отвечающих пластическому состоянию образцов стекла, температурная зависимость вязкости является нелинейной.

Далее по методу наименьших квадратов были найдены уравнения линейной зависимости коэффициентов упрощенной модели от температуры:

$$\lg \eta = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{12} x_1 x_2 + b_{15} x_1 x_5 + b_{23} x_2 x_3 + b_{25} x_2 x_5. \quad (6)$$

Адекватность полной модели, отражающей зависимость логарифма вязкости как от состава, так и от температуры, была проверена по критерию Фишера. На уровне значимости 0,05 полученная модель адекватна. Отметим, что значение дисперсии адекватности $s_{ад}^2 = 0,014$ незначительно отличается от дисперсии воспроизводимости $s^2 = 0,013$.

Анализ коэффициентов моделей, полученных при фиксированных температурах, показал:

1) эффекты 1-го порядка b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 существенно более значимы, чем эффекты парных взаимодействий;

2) для эффектов парных взаимодействий линейная зависимость от температуры не прослеживается так явно, как для эффектов 1-го порядка.

Исходя из этих соображений, решено было в модели (6) определять линейную зависимость от температуры только для эффектов 1-го порядка.

Таким образом, были найдены коэффициенты уравнения

$$\lg \eta = (a_{10} + a_{11}t)x_1 + (a_{20} + a_{21}t)x_2 + (a_{30} + a_{31}t)x_3 + (a_{40} + a_{41}t)x_4 + (a_{50} + a_{51}t)x_5 + b_{12}x_1x_2 + b_{15}x_1x_5 + b_{23}x_2x_3 + b_{25}x_2x_5.$$

Проверка полученной модели по критерию Фишера, а также на дополнительных составах, представленных в табл. 2, подтвердила ее адекватность. Дисперсия адекватности оказалась равной $s_{ад}^2 = 0,016$.

Представляется интересным тот факт, что такая общая модель адекватно описывает зависимость даже при температуре 630°C.

В результате получено следующее регрессионное уравнение зависимости логарифма вязкости от состава стекла и температуры:

$$\lg \eta = (35,291 - 0,039t)x_1 + (27,757 - 0,027t)x_2 + (39,428 - 0,048t)x_3 + (31,395 - 0,032t)x_4 + (29793 - 0,030t)x_5 - 0,814x_1x_2 + 1,431x_1x_5 + 1,442x_2x_3 - 1,861x_2x_5.$$

Заключение. В результате проведенного исследования разработана методика построения регрессионной зависимости вязкости стекол от двух групп факторов (состава и температуры).

Получено регрессионное уравнение зависимости низкотемпературной вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от состава и температуры. Сложное влияние температурно-концентрационных факторов на вязкость боросиликатных стекол предопределило выделение температурного интервала, отвечающего переходу стекла из твердого в пластическое состояние (интервал значений вязкости $10^9 - 10^{14}$ Па·с). В данном температурном интервале зависимость логарифма вязкости от температуры можно считать линейной.

В связи с тем, что влияние оксидов бора и алюминия на свойства стекол определяются их координационным состоянием, которое зависит от соотношения данных компонентов и оксидомодификаторов, зависимости вязкости от состава описываются приведенными полиномами 2-й степени, учитывающими парные взаимодействия. Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии подтвердила значимость эффектов взаимодействия компонентов SiO_2 и B_2O_3 , SiO_2 и Al_2O_3 , B_2O_3 и Na_2O , B_2O_3 и Al_2O_3 .

Разработка адекватной математической модели позволяет проводить практические расчеты важного технологического свойства боросиликатных стекол в температурной области стеклования. Разработанная методика построения регрессионной зависимости будет применена для последующих работ в области исследования реологических свойств стеклообразных материалов.

Литература

1. Мазурин, О. В. Расчет вязкости стекол / О. В. Мазурин, Г. П. Николина, М. Л. Петровская. – Л., 1988. – 48 с.
2. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 326 с.
3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука, 1991. – С.128–135.

Поступила 31.03.2010