

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЯЗКОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ

Д-р техн. наук И. А. Левицкий, канд. техн. наук Л. Ф. Папко (e-mail: keramika@bstu.unibel.by)

УО “Белорусский государственный технологический университет” (Беларусь, г. Минск)

*Установлены особенности влияния состава и структуры стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на температурную зависимость вязкости в интервале значений  $10^{10} - 10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ . Показано существенное влияние процессов фазового разделения — ликвации и кристаллизации — на показатели вязкости в температурной области перехода из пластического состояния в жидкое*

**Ключевые слова:** боросиликатные стекла, структурные факторы, вязкость

Анализ литературных данных в области исследования реологических свойств боросиликатных стекол показывает, что в большинстве случаев вязкость измеряют в области температур стеклования (около  $10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ), что связано с возможностью использования различных методов измерения, в том числе dilatометрического. Измерение вязкости в температурной области перехода из пластического состояния в жидкое (так называемой среднетемпературной вязкости) проводилось для отдельных составов боросиликатных стекол. При этом было установлено влияние процессов метастабильной ликвации, характерной для стеклообразующих систем типа  $\text{R}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , на вязкостные характеристики стекол и расплавов [1, 2].

В настоящей работе определение показателей вязкости в интервале значений динамического коэффициента вязкости от  $10^{10}$  до  $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$  (до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) проводилось на образцах стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , составы которых приведены в таблице. Стекла данных систем являются базовыми при получении ряда промышленных составов глазурей, эмалей, стекловолокон, оптического стекла и др.

Определение вязкостных характеристик в температурном интервале перехода из пластического состояния в жидкое особенно важно при получении стеклопокрытий на основе боросиликатных стекол. В частности, формирование глазурных покрытий происходит в течение достаточно длительного времени (не менее 1 ч), что обуславливает развитие процессов фазового разделения при температурах выше температуры стеклования. Формирование ликвационной структуры при термообработке боросиликатных стекол приводит к существенному изменению показателей вязкости, особенно при каркасном типе ликвации [1].

Среднетемпературную вязкость опытных стекол измеряли на вискозиметре модели Orton-PPV 1000

(США). Для опыта использовали образцы в виде штабиков круглого сечения высотой 5 мм. В основе работы прибора лежит метод определения вязкости по деформации образца при нагревании под нагрузкой. Ведется быстрый нагрев образца до температур, соответствующих вязкости  $10^{10} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , затем скорость подъема температуры снижается до  $4 - 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

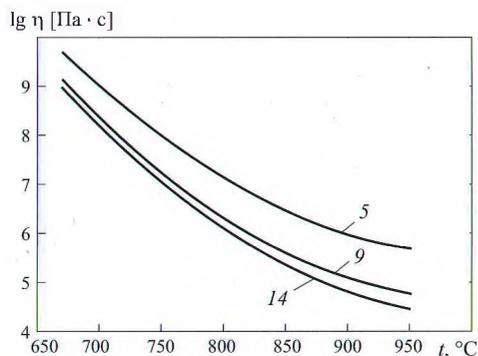
Для исследования структуры опытных стекол и продуктов их термообработки использовали электронный микроскоп ЭМ-125 просвечивающего типа. При подготовке образцов использовали метод реплик с предварительным травлением свежего поверхностного слоя 2%-ным раствором HF в течение 3 – 6 с.

На рис. 1 представлена температурная зависимость вязкости стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 – 10 %\* (здесь и

\* Здесь и далее молярная доля, если не оговорено особо.

**Таблица.** Составы опытных стекол

Состав	Молярное содержание оксидов, %				
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	75	10	10	5	—
2	65	20	10	5	—
3	65	10	20	5	—
4	65	10	10	15	—
5	65	10	10	5	10
6	70	15	10	5	—
7	70	10	15	5	—
8	70	10	10	10	—
9	70	10	10	5	5
10	65	15	15	5	—
11	65	15	10	10	—
12	65	15	10	5	5
13	65	10	15	10	—
14	65	10	15	5	5
15	65	10	10	10	5

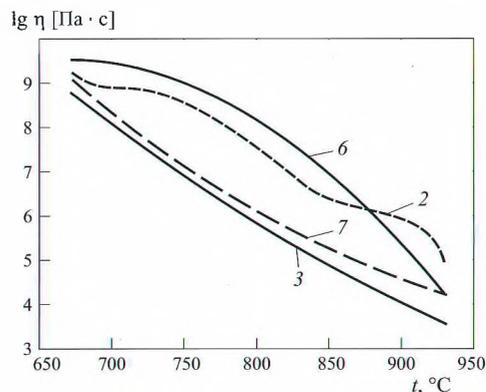


**Рис. 1.** Влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на температурную зависимость вязкости боросиликатных стекол  
номера кривых соответствуют номерам составов стекол (см. таблицу)

далее номера кривых на температурных зависимостях вязкости соответствуют номерам составов стекол). Графически экспериментальные данные среднетемпературной вязкости представляют собой множество точек. Зависимость  $\lg \eta = f(t)$  носит нелинейный характер. В качестве аппроксимирующей кривой зависимости среднетемпературной вязкости стекол опытных составов выбрана полиномиальная линия тренда второго порядка (кроме образцов, в которых в процессе измерения происходит кристаллизация).

Вязкость алюмосодержащих стекол монотонно снижается с ростом температуры. Рост количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 5 % за счет  $\text{SiO}_2$  приводит к повышению показателей вязкости в среднем на порядок, при этом с ростом температуры влияние оксида алюминия выражается в большей степени. Высокая прочность связи  $\text{Al}-\text{O}$ , образование группировок  $\text{AlO}_{4/2}\text{Na}$  и встраивание их в кремнекислородный каркас обуславливают снижение степени диссоциации расплава, что проявляется во все более возрастающем повышении показателей вязкости при переходе из пластического состояния в жидкое.

Как показано на рис. 2, характер температурной зависимости вязкости исследуемых стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  может существенно меняться в зависимости от соотношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  в их составе. Стекло, содержащее 20 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 10 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (состав 3), имеет пологую температурную кривую вязкости, вид которой характерен для силикатных стекол. При соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 0,5$  (состав 2) температурная зависимость вязкости в интервале значений  $10^{10}-10^4$  Па·с имеет более сложный характер. То, что с ростом содержания оксида бора происходит отклонение от типичной зависимости вязкости стекол от температуры, подтверждает сравнение показателей вязкости составов 6 и 7. Вязкость стекла, содержащего 15 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , в температурном интервале 700–800 °С уменьшается незначительно, а при температуре свыше 850 °С происходит ее резкое снижение. В результате вязкость стекол с различным соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  (при постоянном содержании  $\text{SiO}_2$ ) существенно различается в температурной области перехода из высоковязкого пластического состояния в жидкое, однако с



**Рис. 2.** Вязкость стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с различным соотношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$   
номера кривых соответствуют номерам составов стекол (см. таблицу)

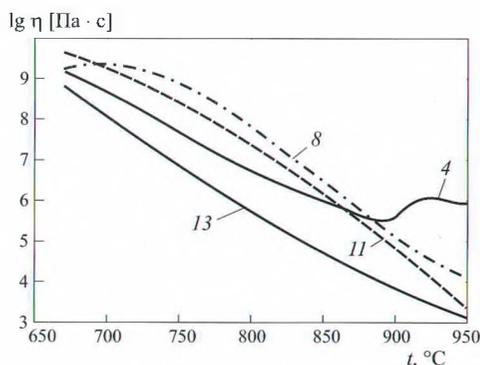
ростом температуры свыше 900 °С значения показателя вязкости сближаются. Температурный ход вязкости алюмосодержащих образцов не имеет таких отклонений в характере изменения данного показателя.

Особенности влияния оксида бора на вязкость стекол и расплавов связаны, несомненно, с ликвационным фазовым разделением, проявляющимся уже на стадии синтеза боросиликатных стекол и развивающимся при нагревании образцов в процессе измерения.

По данным электронной микроскопии, исходные опытные образцы стекол имеют микронеоднородное строение, обусловленное метастабильной ликвацией. Образцы стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  имеют капельную ликвационную структуру с размером капель 0,05–0,15 мкм. Объем капельной фазы в образцах стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  растет с увеличением содержания оксидов бора и кальция. Размер ликвационных неоднородностей при содержании 20 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (состав 2) составляет 0,25–0,4 мкм; при содержании 15 %  $\text{CaO}$  (состав 4) — до 0,3 мкм. Термическая обработка образцов при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С (нагрев со скоростью 5 °С/мин, выдержка 10 мин) приводит к увеличению размеров и числа микронеоднородностей. В образцах состава 2, термообработанных при 900 и 1000 °С, фиксируется каркасный тип ликвации.

Сопоставление данных по температурным зависимостям вязкости опытных стекол и их микроструктуры позволяет заключить, что ликвационное фазовое разделение влияет на показатели вязкости при достаточно большом объеме капельной фазы (не менее 30 %), определяемом как размером ликвационных неоднородностей, так и их количеством.

Сохранение показателей вязкости стекол, содержащих  $\text{B}_2\text{O}_3$  в количестве 15 и 20 %, практически на одном уровне при нагревании до 750 °С свидетельствует о том, что вязкость стекла в целом определяется высоковязкой стеклофазой. Последующее существенное снижение вязкости связано не только с повышением температуры, но и с тем, что в пределах купола метастабильной ликвации в высоковязкой фазе снижается количество  $\text{SiO}_2$ , а также увеличивается объем стекло-



**Рис. 3.** Влияние CaO на температурную зависимость вязкости боросиликатных стекол  
номера кривых соответствуют номерам составов стекол (см. таблицу)

фазы, обогащенной оксидом бора и компонентами-модификаторами. Это приводит к тому, что при температурах свыше 900 °C при постоянном содержании SiO<sub>2</sub>, равном 70 %, влияние оксидов натрия и бора на вязкость становится равнозначным.

Излом на температурной кривой зависимости вязкости стекла при содержании 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (состав 2) обусловлен, очевидно, переходом от капельного к каркасному типу ликвации. По данным [1, 2] при каркасном (спинодальном) типе ликвации вязкость стекол определяется фазой с более высокой вязкостью.

При повышении содержания SiO<sub>2</sub> за счет B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (состав 6) объем капельной фазы становится меньше, поскольку процессы фазового разделения развиваются медленнее, вследствие чего вязкость ликвирующего стекла в исследуемом температурном интервале снижается более монотонно и определяется, очевидно, вязкостью обогащенной оксидом кремния стекловидной фазы.

Ликвационная структура исследуемых образцов выявляется во всем температурном интервале измерения (до 1000 °C), т. е. не достигается температура ликвации. Поэтому показатели вязкости определяются составом, морфологией и соотношением объемов стекловидных фаз, которые в свою очередь зависят от состава исходного стекла, температуры термообработки и времени выдержки. Соответственно, изменение режима термообработки будет влиять на показатели вязкости при температурах, не превышающих температуры ликвации. В монографии [1] показано, что показатели вязкости стекол системы Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в области температуры стеклования могут возрастать на порядок и более с увеличением времени выдержки. Однако с повышением температуры равновесные составы стекловидных фаз и соответственно показатели их вязкости достигаются быстрее.

Таким образом, при интерпретации данных температурной зависимости вязкости боросиликатных стекол в области пластического и жидкого состояния необходимо учитывать ряд факторов:

прочность связей Me – O, которая уменьшается по мере снижения степени их ковалентности;

степень полимеризации структурных группировок; в исследуемых стеклах структурная сетка может быть образована тетраэдрическими группировками SiO<sub>4/2</sub>, AlO<sub>4/2</sub>Na, BO<sub>4/2</sub>Na, BO<sub>4/2</sub>Ca<sub>0,5</sub>;

фазовое разделение, в первую очередь метастабильную ликвацию, а в ряде случаев и кристаллизацию.

На рис. 3 приведены температурные зависимости вязкости стекол системы Na<sub>2</sub>O – CaO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с содержанием 5 – 15 % CaO. Показатели вязкости стекол с постоянным содержанием SiO<sub>2</sub>, равным 65 %, существенно различаются при замене Na<sub>2</sub>O на CaO (составы 13 и 4). На экспериментальной кривой зависимости вязкости стекла состава 4 имеется перегиб, обусловленный ростом показателей вязкости в области температур свыше 900 °C. Аналогичный характер имеет кривая зависимости вязкости стекла состава 1, содержащего максимальное количество SiO<sub>2</sub> в ряду исследованных составов (75 %).

По данным электронной микроскопии, в области температур 900 – 1000 °C наряду с метастабильной ликвацией в образцах стекол с максимальным содержанием SiO<sub>2</sub> (состав 1) и CaO (состав 4) при температурах термообработки 900 и 1000 °C фиксируется выделение кристаллов размером 0,1 – 0,3 мкм. Несомненно, повышение вязкости расплавов с ростом температуры связано с кристаллизацией образцов. Протекание процессов кристаллизации при нагревании данных образцов проявляется на температурных кривых вязкости повышением вязкости на 1 – 2 порядка в сравнении с некристаллизующимися образцами. По данным градиентной термообработки, образцы характеризуются более высокой склонностью к кристаллизации в ряду исследованных составов, что проявляется в образовании кристаллической корки. Не столь существенный рост вязкости кристаллизующихся образцов обусловлен невысокой степенью кристаллизации. Это подтверждается данными электронной микроскопии, согласно которым в образцах, термообработанных при 900 и 1000 °C, фиксируются единичные кристаллы.

Ликвационное фазовое разделение капельного типа влияет на характер температурной зависимости вязкости стекол с содержанием оксида кальция 10 – 15 %. В наибольшей мере это касается образцов составов 8, 11 и 4. Различие в ходе температурных кривых составов 11 и 13 связано, очевидно, с изменением соотношения модификаторов и оксида бора в их составе. В частности, эквимольная замена B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Na<sub>2</sub>O создает предпосылки для перехода бора в четверную координацию в составе групп BO<sub>4/2</sub>Na, а также для существенного уменьшения доли трехкоординированного бора и, как следствие, для снижения склонности к ликвационному разделению.

Замена 5 % CaO на Na<sub>2</sub>O (составы 8 и 13) приводит к существенному снижению вязкости. Это обусловлено не только уменьшением прочности связей в стекле, но и снижением склонности к ликвации с ростом содержания Na<sub>2</sub>O. Формирование развитой ликва-

ционной структуры приводит к повышению показателей вязкости за счет выделения стекловидной фазы, обогащенной  $\text{SiO}_2$ .

Влияние ликвационного разделения на вязкость стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  не позволяет оценить влияние отдельных компонентов. Напротив, в алюмосодержащих стеклах, в структуре которых фиксируются капли размером менее 0,1 мкм при объеме капельной фазы 5 – 10 %, прослеживается тенденция повышения вязкости с ростом содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{Na}_2\text{O}$  при постоянном содержании  $\text{SiO}_2$  (рис. 4). При температурах менее 900 °С количественные показатели вязкости стекол находятся на близком уровне, в интервале температур 900 – 1000 °С замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к более выраженному повышению вязкости.

Таким образом, установлены особенности влияния состава и структуры стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на показатели вязкости в интервале значений  $10^{10} - 10^4$  Па · с. Показано существенное влияние процессов фазового разделения — ликвации и кристаллизации — на показатели среднетемпературной вязкости стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Формирование ликвационной микроструктуры, выделение кристал-

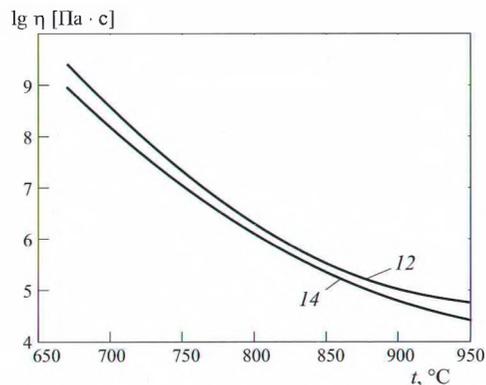


Рис. 4. Вязкость алюмосодержащих стекол с эквимоллярной заменой  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$   
номера кривых соответствуют номерам составов стекол (см. таблицу)

лов в процессе термообработки опытных стекол приводит к росту показателей вязкости на 1 – 2 порядка, уменьшает “длину” стекла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О. В. и др. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. С. 128 – 135.
2. Шелби Дэс. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. С. 132 – 160.



Вторая международная специализированная выставка  
**ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ**

1 - 3 марта 2011 года  
Москва, МВЦ Крокус Экспо,  
павильон 1, зал 1

**Мир-Экспо**

ОРГАНИЗАТОР: Выставочная компания “Мир-Экспо”

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ: Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байнова  
Российской Академии Наук, Союза Термистов России, Союза производителей композитов.

ИНФОРМАЦИОННАЯ  
ПОДДЕРЖКА:



В мире науки

ИННОВАЦИИ

НАУЧТЕХЛИТЭДТ

#### ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ:

- Магниты
- Функциональные наноматериалы
- Высокочистые вещества
- Техническая керамика
- Редкоземельные металлы

#### ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

2 марта 2011 г. в МВЦ “Крокус Экспо”, павильон 1, зал 1, в рамках выставки проводится **Вторая научно-практическая конференция “Перспективы использования инновационных материалов и технологий в промышленности”.**

Оргкомитет: Россия, 115533, Москва, проспект Андропова, 22

Тел./факс: 8 499 618 05 65, 8 499 618 36 83, 8 499 618 36 88 | imt@mirexpo.ru | www.mirexpo.ru