

УДК 666.11.01

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО, Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНТЕРВАЛЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 13.01.2009)

Вязкость стекол и стеклообразующих расплавов является важнейшим свойством, определяющим все стадии технологического процесса производства стеклоизделий. Вязкость также одно из тех свойств, которое в наибольшей мере чувствительно к структуре вещества, что определяет значительный интерес к данному реологическому свойству стекол и расплавов. При этом предпринимаются попытки разработать методы расчета температурной зависимости вязкости стекол по их составу, основанные на теоретических моделях или эмпирических данных [1–3]. Однако надежные методы, которые нашли практическое применение, предложены для ограниченной области промышленных составов стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [1].

Синтез на основе многокомпонентных боросиликатных систем широкого ряда материалов – глазурей, эмалей, оптических и термостойких стекол – определяет потребность в установлении концентрационно-температурных зависимостей вязкости стекол. Известные исследования реологических свойств боросиликатных стекол относятся к тройным системам типа $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [2–4]. Данные по показателям вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол получены для отдельных составов. Широкий диапазон изменения показателей вязкости с температурой требует использования различных методов их определения. Цель исследования – оценка показателей вязкости в температурной области стеклования многокомпонентных боросиликатных стекол, составы которых представлены на рис. 1. Введение в состав опытных стекол 2,5 мол.% Al_2O_3 обеспечивает подавление ликвационного разделения, характерного для боросиликатных стеклообразующих систем $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Как отмечают авторы [5], формирование двухфазной ликвационной структуры существенно сказывается на показателях вязкости стекол и усложняет ее температурную зависимость.

В области температуры стеклования, имеющей важное значение в технологии стекла, для определения показателей вязкости помимо вискозиметрических методов широко используется dilatометрический. Показатели вязкости при этом оцениваются по характеристическим температурам: температуре стеклования T_g , нижней и верхней температурам отжига, dilatометрической температуре размягчения, отвечающим значениям вязкости $10^{12,3}$, $10^{13,5}$, 10^{12} , $\sim 10^{10}$ Па·с соответственно.

Регистрация dilatометрических кривых в непрерывном режиме осуществлялась с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20–700 °С с последующей обработкой данных. Вязкость стекол в интервале $10^{10}-10^{14}$ Па·с измерена на вискозиметре модели Orton BBV-1000 (США). В основе работы прибора лежит метод определения вязкости по изгибу стержня прямоугольного сечения размером (3×3) мм при нагревании под действием нагрузки, приложенной к центру образца.

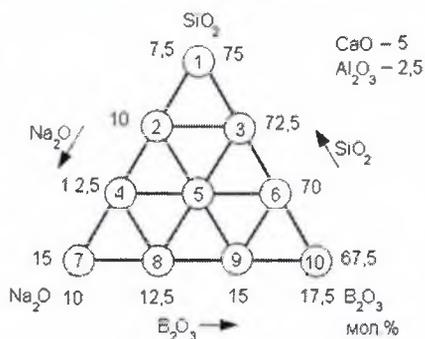


Рис. 1. Составы опытных стекол, мол.%

Структуру стекол исследовали методом инфракрасной спектроскопии поглощения стекол в области 250–1500 см⁻¹ на спектрофотометре NEXUS (США).

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости стекол ряда составов. При обработке экспериментальных данных выбрана нелинейная экспоненциальная связь и получено уравнение регрессии следующего вида $\lg \eta = a e^{-bT}$, где a и b – коэффициенты уравнения. Выбранная форма парной связи $\lg \eta = f(T)$ соответствует уравнению,

которое в большинстве случаев выражает температурный ход вязкости. Отклонение экспоненциальной зависимости $\lg \eta$ от прямой линии свидетельствует о сложном характере температурной зависимости вязкости в области стеклования. Как следует из рис. 2, с повышением содержания оксида натрия за счет оксида кремния при постоянном содержании В₂О₃ (например, составы 2 и 4) происходит закономерное снижение вязкости во всем температурном интервале. Замена SiO₂ на В₂О₃ при постоянном содержании Na₂O (составы 3, 6) также приводит к снижению показателей вязкости. Следовало ожидать, что замена SiO₂ на Na₂O дает более существенное снижение вязкости, чем замена SiO₂ на В₂О₃. Увеличение содержания оксида щелочного металла вызывает образование немостиковых атомов кислорода и снижает степень связности структуры, а следовательно, и прочность связей. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что в сравнении с оксидом щелочного металла В₂О₃ в большей мере снижает вязкость в интервале стеклования. Графические зависимости стекол составов 4 и 6, в которых производится замена Na₂O на В₂О₃ при содержании SiO₂ 70 мол.%, свидетельствуют о более выраженном флюсующем действии оксида бора.

Аналогичная закономерность установлена при анализе данных дилатометрии. На рис. 3 представлены результаты по температурам стеклования, определенные дилато- и вискозиметрическими методами. С повышением содержания Na₂O и В₂О₃ за счет SiO₂ происходит закономерное снижение T_g , а следовательно, и низкотемпературной вязкости. При этом оксид бора в большей мере снижает низкотемпературную вязкость, чем оксид натрия. Экспериментальные значения характеристических температур, определенных по дилатометрическим кривым и при измерении на вискозиметре, имеют отклонения, составляющие ± 6 °С. Это свидетельствует о хорошей согласованности показателей вязкости, найденных данными методами.

Для описания температурных зависимостей вязкости боросиликатных стекол предложена математическая модель вида: $\lg \eta = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + b/T$, где $\lg \eta$ – значение вязкости; a_0, a_i, b – коэффициенты регрессии; x_i – содержание компонентов, мол.%; T – температура, К.

Коэффициенты регрессии для расчета вязкости определены для основных компонентов стекол и являются постоянными во всем температурном интервале. Анализ результатов расчетов и экспериментального определения вязкости боросиликатных стекол показывает их существенное расхождение (до 150 °С) в температурной области высоковязкого состояния, отвечающего значениям вязкости 10¹⁴–10⁸ Па·с. Этот температурный интервал отвечает переходу из твердого в пластическое состояние стекла и для него характерно резкое измене-

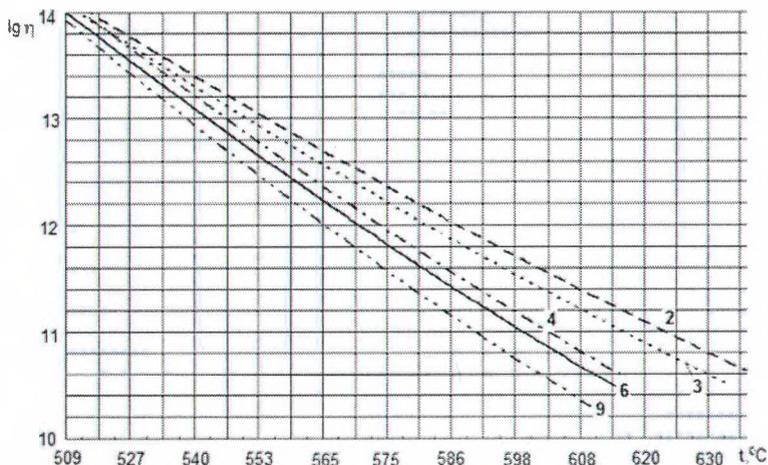


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости боросиликатных стекол

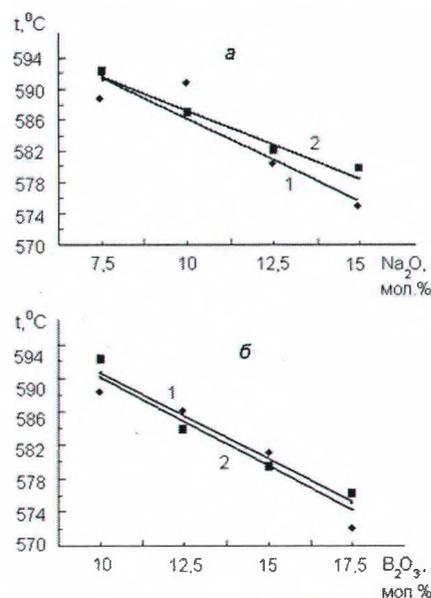


Рис. 3. Влияние состава на температуру стеклования: 1 – дилато- и 2 – вискозиметрические данные

ние вязкости с температурой. Энергия активации вязкого течения E_{η} в данной области зависит от температуры. Математическая модель расчета вязкости боросиликатных стекол по составу, предложенная в работе [6], не выражает данную зависимость и поэтому не может применяться для определения показателей вязкости в температурной области стеклования. Экспериментальное определение показателей вязкости боросиликатных стекол остается единственно надежным.

Как показано выше, наиболее существенное влияние на показатели вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ оказывает оксид кремния. Вопреки ожидаемому снижению вязкости по мере замены оксидов-стеклообразователей на модификатор Na_2O установлено, что во всем исследуемом температурном диапазоне замена Na_2O на B_2O_3 приводит к небольшому снижению вязкости. Эти данные получены при использовании двух надежных экспериментальных методов. Объяснить закономерность влияния Na_2O и B_2O_3 на вязкость стекол в интервале стеклования можно, только основываясь на особенностях структуры исследуемых боросиликатных стекол.

По данным инфракрасной спектроскопии, независимо от соотношения оксидов-модификаторов и оксида бора (с учетом наличия в составе оксида алюминия в количестве 2,5 мол.%), в структуре стекол присутствуют группировки $[\text{BO}_3]$, которым отвечает полоса поглощения в области $1300-1500 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $1390-1410 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения в данной области закономерно повышается с увеличением содержания оксида бора, при этом наиболее существенно при молярном соотношении оксидов $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/(\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$, меньшем единицы.

Характер влияния B_2O_3 на вязкостные характеристики стекол зависит в первую очередь от соотношения группировок $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ и $[\text{BO}_3]$. Группировки $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$, а также $[\text{BO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$ образуют наряду с группировками $[\text{AlO}_{4/2}]$ и $[\text{SiO}_{4/2}]$ общую алюмоборосиликатную сетку. При этом подавляется ликвационное разделение, повышается прочность связей, что приводит к увеличению показателей вязкости. Группировки $[\text{BO}_3]$, вероятнее всего, образуют двойные ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ и $[\text{BO}_{4/2}]\text{Ca}_{0,5}$. Наличие трехкоординированного бора в структуре стекол обуславливает снижение степени связанности стеклообразующей сетки.

Следует отметить, что ввиду многообразия типов структурных групп, образующихся в многокомпонентных стеклах, изменение соотношения между структурными группировками, содержащими трех- и четырехкоординированный бор, не вызывает существенного изменения показателей вязкости. Образование тетраэдрических группировок бора и алюминия меняет роль оксида натрия как компонента, разрыхляющего структурную сетку стекла. Ионы натрия в составе групп $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ и $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$ входят в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[\text{SiO}_{4/2}]$, что повышает прочность связей в структуре стекла. Исследование концентрационно-температурных зависимостей вязкости многокомпонентных боросиликатных стекол позволяет установить взаимосвязь между их структурой и реологическими свойствами. Практический результат работы состоит в возможности оптимизации составов и технологических параметров синтеза стекол, являющихся основой для получения глазурей, оптических и термостойких стекол.

Литература

1. Мазурин О. В., Николина Г. П., Петровская М. Л. Расчет вязкости стекол. Л., 1988.
2. Привень А. И. // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 2. С. 97–104.
3. Привень А. И. // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 4. С. 536–552.
4. Акимов В. В. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 5. С. 757–762.
5. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., 1991. С. 128–135.
6. Маховская И. А. Разработка складів стекол та технології горячого декорування скловіробов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск, 2006.

I. A. LEVITSKY, L. F. PAPKO, Y. G. PAULIUKEVICH

TEMPERATURE DEPENDENCE OF BOROSILICATE GLASS VISCOSITY IN VITRIFICATION RANGE

Summary

The relationships between glass composition of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and viscosity parameters in the range of $10^{10}-10^{14}$ Pa·sec have been investigated. It has been shown that boron oxide decreases low-temperature viscosity to a greater extent than alkali metal oxides do, that is caused by structure features of multicomponent boro-silicate glasses.