

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 666.11.01

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО, М. В. ДЯДЕНКО

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: keramika@belstu.by*

Представлены результаты исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при молярном соотношении модификаторов $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, равном 2:1. Установлено, что рост соотношения $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ в составе стекол вызывает увеличение низкотемпературной вязкости и градиента вязкости в интервале значений 10^9-10^4 Па·с. Установленные температурные зависимости вязкости позволяют оптимизировать составы боросиликатных стекол с заданными характеристиками, а также технологические параметры их синтеза и формования.

Ключевые слова: стекло боросиликатное, вязкость, хрупкость, температурный коэффициент линейного расширения, структура.

I. A. LEVITSKI, L. F. PAPKO, M. V. DYADENKO

**EFFECT OF MODIFIERS ON RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES
OF BOROSILICATE GLASSES**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: keramika@belstu.by*

Results of research for the glass system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ at 2:1 molar ratio of $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ modifiers are presented. It has been found that increasing $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio in glass compositions leads to higher low-temperature viscosity and viscosity gradient in the range of 10^9-10^4 Pa·s. The established temperature dependences of viscosity allow to optimize borosilicate glass compositions with predetermined characteristics, as well as technological parameters of their synthesis and formation.

Keywords: borosilicate glass, viscosity, fragility, temperature coefficient of linear expansion, structure.

Стеклообразующая система $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{Me}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ и K_2O , является базовой для синтеза ряда стеклообразных материалов, в том числе оптических стекол, в частности стекол для волоконной оптики. При разработке данных стеклообразных материалов ставится задача достижения заданных характеристик, основными из которых являются показатели термических и реологических свойств. В случае получения жесткого оптического волокна должно быть обеспечено определенное соотношение показателей температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. В отличие от силикатных стекол, показатели ТКЛР которых могут быть рассчитаны по общепринятым методикам, в том числе по методу А. А. Аппена [1], свойства боросиликатных стекол не аддитивно зависят от химического состава ввиду особенностей координационного состояния ионов бора.

Показатели вязкости стекол определяют в целом технологический процесс изготовления любого изделия. Температурная зависимость вязкости стекол является сложной функцией их химического состава и зависит от ряда факторов: прочности связей $\text{Me}-\text{O}$, степени полимеризации структурных группировок, фазового разделения, характерного для боросиликатных стекол. Влияние структурных факторов, в том числе вызванных процессами ликвационного разделения,

приводит к существенному изменению показателей структурно-чувствительных свойств, в частности реологических [2].

При исследовании стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлено, что ликвационное фазовое разделение, которое развивается в процессе термической обработки стекол с содержанием B_2O_3 15–20 мол. %, приводит к росту показателей вязкости в диапазоне значений 10^9-10^4 Па·с на 1–2 порядка [3].

При исследовании стекол систем $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, включающих, мол. %: 65–80 SiO_2 , 10–25 B_2O_3 , 10–25 Me_2O , установлено, что оксид калия обладает менее выраженным флюсующим действием, чем оксид бора, при значениях вязкости выше точки Литтлтона ($\eta = 10^{6,6}$ Па·с). Увеличение доли групп $[\text{BO}_{4/2}]_{\text{K}}$ с ростом соотношения $\text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ и вхождение данных групп в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[\text{SiO}_{4/2}]$ обуславливает повышение степени связности структурных группировок и соответственно менее активное влияние оксида щелочного металла на вязкость опытных стекол [4].

Цель настоящего исследования – установление закономерностей влияния модификаторов K_2O и Na_2O на термические и реологические свойства стекол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при совместном их введении в молярном соотношении 1:2. Составы стекол включают, мол. %: SiO_2 – 65,0–77,5; B_2O_3 – 10–22,5; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 7,5–20. Совместное введение оксидов натрия и калия позволяет подавить фазовое разделение и обеспечить получение некристаллизующихся в процессе длительной термообработки стекол. Синтез опытных стекол осуществлялся в газовой печи периодического действия при максимальной температуре 1450 ± 10 °С.

Исследование термических свойств стекол проводили с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» в интервале температур 20–700 °С. Регистрация dilatометрических кривых в данном интервале температур позволяет определить характеристические температуры, в частности температуру стеклования исследуемых стекол T_g ($\eta = 10^{12,3}$ Па·с).

Показатели ТКЛР опытных стекол изменяются в широком диапазоне от $53 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} до $87 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} и определяются главным образом соотношением $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ в составе стекол, при этом зависимость ТКЛР от данного соотношения имеет нелинейный характер (рис. 1).

Как известно [5], оксиды с отрицательным вкладом в величину ТКЛР, в частности B_2O_3 , способны «поглощать» расширение за счет изгиба связей в структурной сетке стекла. Чем ниже содержание оксидов щелочных металлов, тем выше доля незаполненных пустот в структуре стекла. Соответственно отрицательный вклад в величину ТКЛР оксида бора уменьшается с ростом соотношения $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, поскольку связанное с этим увеличение доли групп $[\text{BO}_{4/2}]\text{Me}^+$ обуславливает повышение степени связности борокремнекислородного каркаса и, как следствие, степени ковалентности связей.

По dilatометрическим кривым опытных стекол установлено влияние их химического состава на температуру стеклования T_g , определяемую в области перехода из пластичного состояния

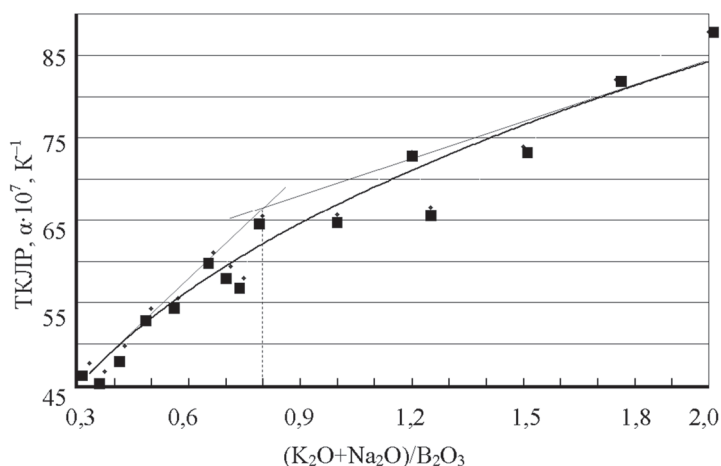


Рис. 1. Влияние соотношения $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ в составе стекол на ТКЛР

в твердое. С ростом содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен SiO_2 при постоянном содержании B_2O_3 , происходит закономерное снижение температуры стеклования (рис. 2, а). При этом повышение содержания оксидов щелочных металлов от 7,5 до 10 мол. % обуславливает незначительное изменение температуры стеклования; с ростом содержания в составе стекол модификаторов K_2O и Na_2O от 10 до 20 мол. % наблюдается резкое снижение данного показателя.

Образование тетраэдрических группировок бора меняет роль оксидов натрия и калия как компонентов, вызывающих деполимеризацию структурного каркаса. Ионы натрия и калия в составе групп $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ и $[\text{BO}_{4/2}]\text{K}$ входят в ассоциаты с тетраэдрическими группировками $[\text{SiO}_{4/2}]$, что повышает прочность связей в структуре стекла. При соотношении $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, составляющем менее 1, ионы щелочных металлов входят преимущественно в состав групп $[\text{BO}_{4/2}]\text{Me}$.

Как следует из рис. 2, б, на кривых зависимости температуры стеклования стекол при замене оксидов щелочных металлов оксидом бора имеются экстремумы при соотношении компонентов $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$, составляющем 0,8–1,2. Снижение низкотемпературной вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с ростом содержания B_2O_3 связано с ростом доли групп $[\text{BO}_3]$ в структуре стекол. Это приводит к более выраженному снижению прочности связей в сравнении с влиянием оксидов щелочных металлов, главным образом оксида калия.

Температурная зависимость вязкости стекол в диапазоне значений 10^9-10^4 Па·с определялась методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton.

На рис. 3 представлены температурные зависимости вязкости опытных стекол при постоянном содержании B_2O_3 , равном 10 мол. %. Увеличение суммарного содержания модификаторов $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$, вводимых взамен оксида кремния в количестве от 7,5 до 20 мол. %, вызывает смещение температурной зависимости вязкости на 50–100 °С в низкотемпературную область.

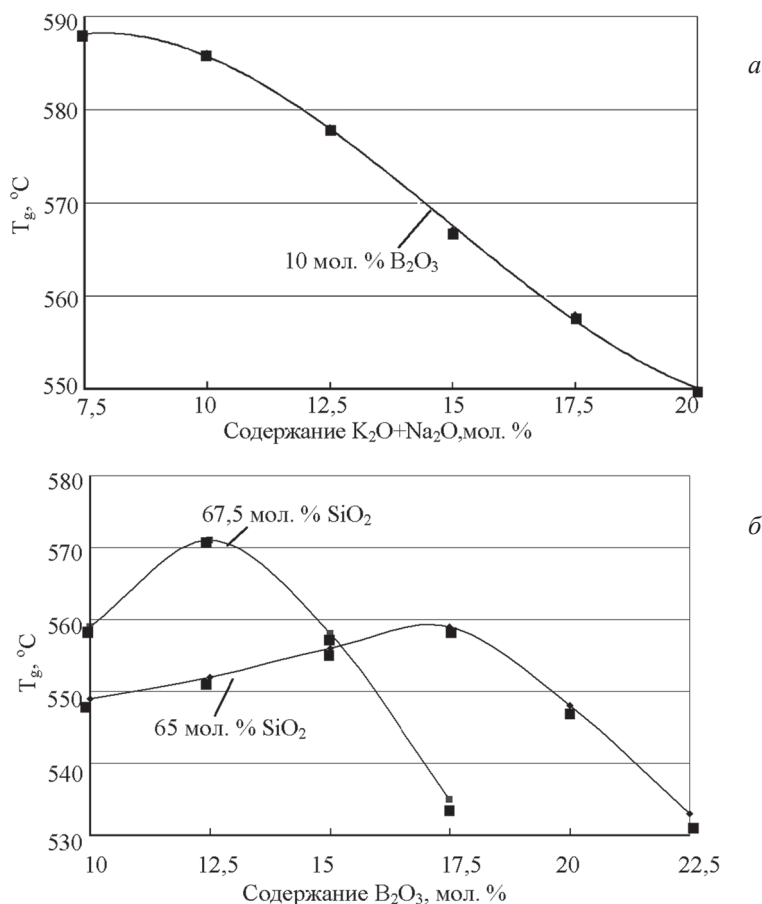


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования опытных стекол от содержания: а – $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$; б – B_2O_3

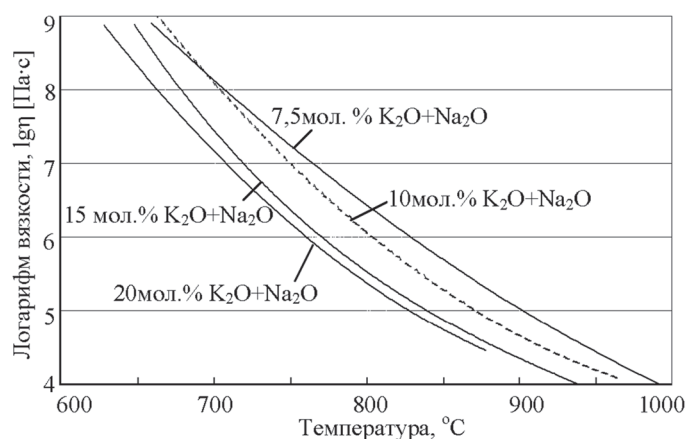


Рис. 3. Влияние модификаторов на вязкость стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Как и в случае исследования стекол методом дилатометрии, по данным вискозиметрии установлено, что повышение содержания оксидов щелочных металлов может вызвать рост низкотемпературной вязкости боросиликатных стекол вследствие влияния структурных факторов. В температурном интервале жидкого стеклообразного состояния ($\eta \geq 10^8$ Па·с) влияние модификаторов вызывает закономерное уменьшение показателей вязкости за счет увеличения доли немостиковых связей кремний–кислород в структуре опытных стекол.

При замене SiO_2 на B_2O_3 при постоянном содержании оксидов щелочных металлов вязкость опытных стекол в интервале значений $10^9-10^{6,6}$ Па·с снижается с ростом содержания оксида бора. Особенностью температурной зависимости вязкости стекла, содержащего 25 мол. % оксида бора, является рост показателей ниже температуры Литтлтона. Следует полагать, что на характер кривой вязкости многоборного стекла оказывает влияние фазовое разделение ликвационного типа.

По степени кривизны линий зависимости вязкости от величины T_g/T стеклорасплавы разделяют на прочные и хрупкие [5]. Прочными называются расплавы, изменение вязкости которых происходит в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right),$$

где η_0 – постоянная; ΔH_η – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Прочные расплавы характеризуются более высокой степенью упорядоченности, структурные группы образованы преимущественно за счет ковалентных групп. Хрупким расплавам, наоборот, присущи менее упорядоченная структура, значительное конфигурационное вырождение и преимущественно ионный тип связи. На графиках зависимости $\lg\eta = f(T_g/T)$, где T_g – температура стеклования, соответствующая вязкости $10^{12,3}$ Па·с, хрупким расплавам присуща определенная степень кривизны, в то время как для прочных расплавов эта зависимость имеет прямолинейный вид.

На рис. 4 представлена диаграмма хрупкости расплавов стекол в зависимости от содержания B_2O_3 , вводимого взамен SiO_2 , построенная по результатам исследования реологических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методами дилатометрии и вискозиметрии.

Отклонение кривых $\lg\eta = f(T_g/T)$ от прямолинейной зависимости на диаграмме хрупкости расплавов не позволяет их характеризовать как прочные. Угол наклона кривых позволяет косвенно оценить степень деполимеризации структурного каркаса стекла. Очевидно, степень ионности связей в незначительной степени возрастает с увеличением содержания оксида бора, что связано с наличием полимеризованных структурных групп $[\text{SiO}_{4/2}]$ и $[\text{BO}_{4/2}]\text{Me}^+$.

По зависимости $\lg\eta = f(T_g/T)$ можно также оценить градиент вязкости стекол, который возрастает со снижением содержания B_2O_3 . Следовательно, малоборные составы стекол характеризуются более высокой скоростью твердения.

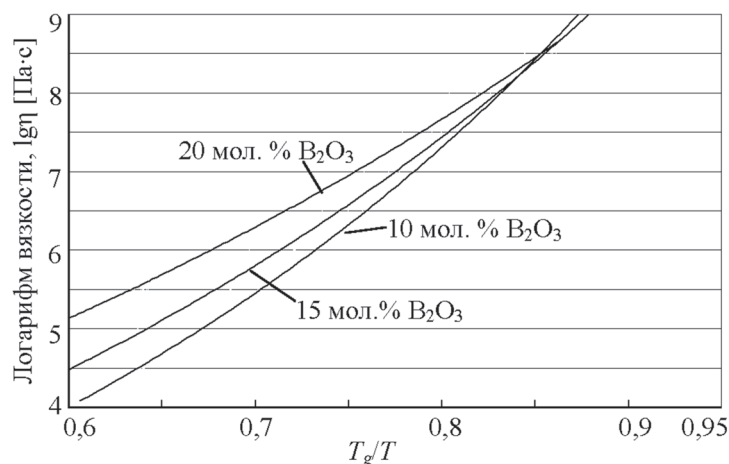


Рис. 4. Зависимость хрупкости расплавов от содержания B_2O_3

Таким образом, повышение содержания оксидов щелочных металлов, вводимых взамен SiO_2 , приводит к закономерному повышению хрупкости расплавов, поскольку при этом возрастает степень ионности связей. Наименее хрупким в данном случае является стекло, включающее 7,5 мол. % (K_2O+Na_2O). Повышение содержания оксидов щелочных металлов в небольшой степени влияет на градиент вязкости. Так, изменение молярного соотношения компонентов (K_2O+Na_2O)/ B_2O_3 в составе стекол от 0,33 до 2 вызывает увеличение градиента вязкости в интервале значений 10^9-10^4 Па·с.

По результатам исследования реологических и термических свойств стекол системы $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ при молярном соотношении K_2O/Na_2O , равном 2:1, установлено, что показатели вязкости и температурного коэффициента линейного расширения сложным образом зависят от соотношения (K_2O+Na_2O)/ B_2O_3 в составе опытных стекол, что обусловлено изменением соотношения групп $[BO_{4/2}]Me^+$ и $[BO_3]$ в их структуре. Установленные температурные зависимости вязкости позволяют оптимизировать составы боросиликатных стекол с заданными характеристиками, а также технологические параметры их синтеза и формования, в частности параметры формования жесткого оптического волокна.

Список использованной литературы

1. *Аппен, А. А.* Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]. – Л.: Наука, 1991. – С. 128–135.
3. *Левицкий, И. А.* Влияние состава и структурных факторов на вязкость боросиликатных стекол и расплавов / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко // Стекло и керамика. – 2010. – № 11. – С. 4–7.
4. *Левицкий, И. А.* Реологический свойства боросиликатных стекол и расплавов / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Стекло и керамика. – 2013. – № 6. – С. 6–10.
5. *Шелби, Дж.* Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

Поступила в редакцию 05.04.2016