

УДК 666.11.01

Д.Д.Каров, сп.преп. (СПбГТУ), Ключев В.П., ст.н.с. ИХС РАН,
А.И.Привень, докторант СПбГТИ (ТУ), Д.В.Сидоренко (6 курс, СПбГТУ),
Ю.А.Родионов (4 курс, СПбГТУ)

**ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ В ИНТЕРВАЛЕ СТЕКЛОВАНИЯ
В МОДЕЛЬНЫХ РЯДАХ ЩЕЛОЧНОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
ПРИ ЭКВИМОЛЯРНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ОКИСЛОВ $Li_2O \Leftrightarrow Na_2O$**

При исследовании зависимости свойств от состава в рядах стекол при эквимольном замещении щелочных окислов (ЭЗО) часто наблюдаются отклонения от аддитивности, особенно в свойствах, связанных с процессами переноса в стекле (полищелочной эффект). Крайне мало в этом плане исследовано влияние ЭЗО на параметры, контролируемые изменение во времени физических свойств стекла в интервале стеклования (структурную релаксацию).

В данной работе исследовалось влияние ЭЗО $Li_2O \Leftrightarrow Na_2O$ на dilatометрические и вязкостные характеристики стекол и расплавов в модельных рядах стекол составов (мол.%):

SiO_2 - 60; Al_2O_3 - 6; B_2O_3 - 10; $(Li_2O + Na_2O)$ - 20.2; ZrO_2 - 3.7; Sb_2O_3 - 0.1 (серия III)

И

SiO_2 - 60; Al_2O_3 - 4.2; B_2O_3 - 16.6; $(Li_2O + Na_2O)$ - 15.4; ZrO_2 - 3.7; Sb_2O_3 - 0.1 (серия IV).

Для измерения температурной зависимости вязкости использовался метод центрального изгиба бруса. Диапазон измеряемых значений вязкости составлял $10^{9.5} \dots 10^{13.5}$ П.

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с использованием уравнения Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ):

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (1)$$

где A , B , T_0 — постоянные.

Для описания равновесной температурной зависимости вязкости в небольших интервалах температур (100...200°C) или значений вязкости (2-3 порядка) может быть использовано также уравнения Аррениуса:

$$\lg \eta = A^* + \frac{B^*}{T}, \quad (2)$$

где A^* и B^* - постоянные.

Постоянные A , B и T_0 в соотношении (1) определялись методом наименьших квадратов. Чтобы рассчитать вязкость по составу и температуре, надо математически описать концентрационные зависимости параметров уравнения ФФТ. Однако указанные коэффициенты являются взаимозависимыми величинами, поэтому никаких тенденций в их зависимости от состава не прослеживается. Независимыми друг от друга величинами могут служить одна из характеристических температур (например, T_{13} , соответствующая вязкости 10^{13} П) и температурный коэффициент логарифма вязкости. Чтобы упростить описание его концентрационной зависимости, воспользуемся тем, что из теории [3] и из анализа большого числа экспериментальных данных [4] следует линейность концентрационных зависимостей величины

$$\varphi_{13} = - \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln T} \right|_{T=T_{13}} \equiv - \left. \frac{\partial \lg \eta}{\partial \lg T} \right|_{T=T_{13}}. \quad (3)$$

Эта величина может быть рассчитана из найденных нами коэффициентов уравнения ФТТ по формуле

$$\varphi_{13} = -2.3 \frac{BT_{13}}{(T_{13} - T_0)^2}, \quad (4)$$

ГДЕ

$$T_{13} = T_0 + \frac{B}{13 - A}. \quad (5)$$

В формулах (3)-(5) все величины, имеющие размерность температуры, выражены в К.

На рис. 1 представлены результаты расчета φ_{13} по формулам (4) и (5) для стекол обеих серий.

Из рис. 1 видно, что величина φ_{13} , как и следует из теории, линейно зависит от концентрации Na_2O . Эти зависимости для обеих серий совпадают в пределах ошибок измерения и могут быть описаны единым уравнением

$$\varphi_{13} = 110 - 1.1 X, \quad (6)$$

где X – содержание Na_2O [мол.%].

Второй величиной, рассчитываемой по составу, может служить одна из характеристических температур, в частности, T_{13} . Ее концентрационная зависимость, показана на рис.2. Аналогичный вид имеют и концентрационные зависимости других характеристических температур.

Из рис. 2 видно, что зависимость нелинейна. Нелинейность может быть обусловлена, в частности, полищелочным эффектом. Количественно концентрационная зависимость T_{13} описывается уравнением:

$$T_{13}[K]=774 - 1.08 X + 0.13 X^2. \quad (7)$$

Полученные результаты могут быть использованы для приближенного расчета вязкости стекол рассматриваемых серий в зависимости от состава и температуры. Для этого воспользуемся уравнением Аррениуса (2), представляющим собой частный случай уравнения ФТТ (1) при $T_0=0$. Значения коэффициентов A' и B' можно определить из T_{13} и φ_{13} , рассчитанных по формулам (6) и (7), с помощью выражений

$$B' = \varphi_{13} T_{13} / 2.3; \quad (8)$$

$$A' = 13 - B' / T_{13}. \quad (9)$$

Температуру, соответствующую фиксированному значению логарифма вязкости, можно рассчитать по формуле

$$T(\lg \eta) = B' / (\lg \eta - A'). \quad (10)$$

Таким образом, зная содержание Na_2O в стекле, можно найти вязкость при любой температуре и температуру, соответствующую любому значению логарифма вязкости. Диапазон применимости расчета ограничен экспериментально измеренными значениями вязкости – от $10^{9.5}$ до $10^{13.5}$ П.

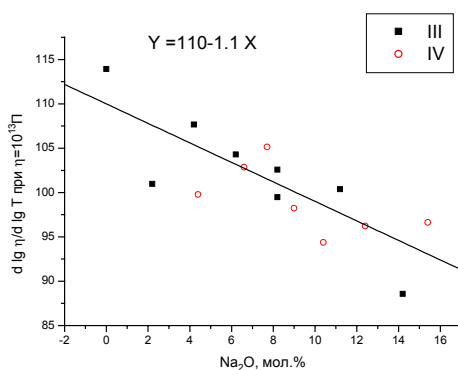


Рис.1 Концентрационные зависимости ϕ_{13} для стекол серий III и IV.

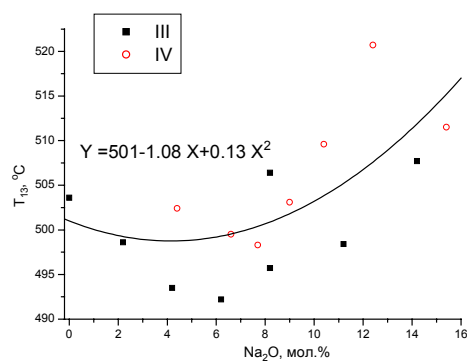


Рис. 2. Концентрационные зависимости T_{13} для стекол серий III и IV.

Тепловое расширение стёкол исследовалось на кварцевом dilatометре с малым измерительным усилием в режиме охлаждения и нагревания со скоростью 4 К/мин. Из гистерезисных кривых определялись границы интервала стеклования и значения температур стеклования (в режиме нагревания T_g^+). Погрешность при этом не превосходила ± 2.5 К.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) при температурах выше интервала стеклования для высоковязкого расплава - (α_e) рассчитывался на участке 15...20 К, а ТКЛР ниже интервала стеклования (для твёрдого стекла) - (α_m) - на участке 50 К. Погрешность измерений α_e составляла $\pm 10^{-6}$ К⁻¹, а $\alpha_m \pm 3 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

Было установлено, что ТКЛР расплавов обеих серий в пределах ошибок эксперимента ($\pm 30 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹) не зависит от содержания Na_2O и составляет в среднем $523 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ для стекол серии III и $448 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ для стекол серии IV. Т.е. величина ТКЛР для расплавов серии IV примерно на 80 единиц седьмого знака выше, чем для расплавов серии III. В обеих сериях отношение $\alpha_e / \alpha_m \approx 5$, что существенно превышает обычные для стекол значения (2...3). Это можно объяснить наличием в стеклах значительного количества трехкоординированного бора, для которого характерно аномально высокое соотношение $\alpha_e / \alpha_m \approx 13$.

ТКЛР твердых стекол при температурах $\sim 400^\circ\text{C}$ в серии IV также не зависит от содержания Na_2O и в пределах погрешности его измерения ($\pm 3 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹) является постоянной величиной, равной $\sim 82 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Для стекол серии III ТКЛР является линейной функцией содержания Na_2O , описываемой уравнением $\alpha_m = (86 + 1.03 X) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

ТКЛР стекол серии III при полной замене лития на натрий увеличивается на 14 единиц седьмого знака - с $86 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ до $102 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

На основе обработки гистерезисных кривых релаксации длины (объёма) стекол оценивались значения постоянной $lg K_s$, представляющей собою логарифм отношения вязкости (η) к кольраушевскому времени релаксации (τ). Для этого использовались результаты измерения вязкости, а также температуры стеклования T_g^+ , определенной из гистерезисных петель на участках нагревания, соответствующих средней части интервала стеклования. Для оценки $lg K_s$ использована методика, предложенная в [3]. Для большинства стекол получены значения $lg K_s = 10.5 \pm 0.3$. Тенденций изменения $lg K_s$ в зависимости от содержания Na_2O , а также систематических различий между сериями обнаружено не было. Эти результаты близки к тем, которые были получены нами ранее для стекол системы $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$ [4, 5].

Таким образом, показано, что ТКЛР стекол и расплавов является аддитивной функцией состава. Концентрационная зависимость характеристических температур нелинейна, что может быть обусловлено полищелочным эффектом. Для обеих серий стекол выведены формулы, позволяющие рассчитать оба ТКЛР в зависимости от состава, а также вязкостные характеристики в зависимости от состава и температуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Немилов С.В. О взаимосвязи энтропии активации вязкого течения, теплоемкости и валентной структуры стекла // ЖПХ. 1964. Т.37. № 2. С.293-300.
2. Привень А.И. Возможность расчета температурного коэффициента логарифма вязкости ($\partial \lg \eta / \partial \lg T$) оксидных расплавов в интервале стеклования // Физика и химия стекла. 2000. Т.26. № 5. С.653-677.
3. Привень А.И. Расчет температурных зависимостей вязкости и времен релаксации объема оксидных стеклообразующих расплавов по химическому составу и дилатометрической температуре стеклования. // Физика и химия стекла. 2001. Т.27. № 6. С. 772-793.
4. Халимовская-Чуркина С.А., Каров Д.Д., Привень А.И. Полищелочной эффект и структурная релаксация в модельном ряду стёкол при эквимольном замещении ионов литий - натрий // Материалы межвузовской научной конференции. Ч.V СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. С. 14-16.
5. Егоров В.М., Каров Д.Д., Привень А.И. Исследование релаксации энтальпии в стеклах системы $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-GeO_2$ при эквимольной замене щелочных окислов // Материалы межвузовской научной конференции. Ч. VI: СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. С. 86-88.