

УДК 539.55+666.112.2+666.112.7

ВЯЗКОСТЬ КАЛЬЦИЕВОБОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

К. А. КОСТАНЯН и С. Ш. КИРАКОСЯН

Поступило 3 X 1972

Приведены результаты исследования вязкости стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры. Исходные данные сопоставлены с данными их электропроводности. Отмечается влияние координационного изменения бора и алюминия на свойства стекол, отсутствие непосредственной физической связи между вязкостью и электропроводностью.

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 20.

Исследование вязкости кальциевобороалюминатных стекол (т. н. стекла «кабал») представляет практический и теоретический интерес.

Ранее исследованы: электропроводность [1—3], коэффициент термического расширения [4,5], диэлектрические свойства [6], спектры ЯМР [7], ИКС и микротвердость [5], плотность и показатель преломления [5,8].

В данной работе приводятся результаты исследования вязкости 11 стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком температурном интервале. Условия варки стекол приведены в [9]. Вязкость стекол в интервале 10^5-10^{13} пз измеряли по методу вдавливания [10], в расплавленном состоянии (10^9-10^4 пз) — контрбалансным методом [11]. В табл. 1 приведены составы исследованных стекол и температуры, соответствующие определенным значениям вязкости. Температуры, отвечающие $10^{1.0}-10^{1.5}$ пз, определили экстраполяцией. В таблице приведены также значения свободной энергии активации вязкости для расплавленного состояния и при вязкости 10^{13} пз, значения энтропии активации в интервале температур размягчения, значения „ n “ и „ c “ для аномальной области температур и температур расплавленного состояния по

$$x^n \cdot \eta = c \quad (1)$$

Свободную энергию активации рассчитывали по уравнению

$$E_\eta = 2,3RT (\lg \eta - \lg Nh/v), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, N — число Авогадро, h — постоянная Планка, V — атомный объем [12]. Для исследованных стекол значение $\lg Nh/V$ составляет 3,5. Энтропия активации определена соотно-

Таблица 1

Вязкость стекол системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

№ стекла	Состав, мол. %			Значения температур при $\lg \eta$													E_{η}^p , ккал/моль	E_{η}^{13} , ккал/моль	Пр	Ср	Па	Са	S_{η} , ккал/моль
	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1							
1к	15,0	70	15,0	530	547	567	582	606	636	670	712	758	816	883	957	1106	28,4	60,5	0,77	-1,10	1,35	-0,46	121
2к	20,0	65	15,0	547	567	589	611	634	662	689	714	745	791	853	939	1116	28,5	61,8	0,82	-0,63	1,44	-1,20	110
3к	25,0	60	15,0	548	571	593	616	640	666	694	724	753	791	844	938	1115	28,5	61,9	0,91	-0,50	1,44	-0,98	106
4к	30,0	55	15,0	573	591	608	624	644	670	703	730	763	796	841	919	1084	27,8	63,8	0,90	-0,35	1,54	-1,34	147
5к	20,0	70	10,0	543	562	582	608	628	653	679	707	739	784	838	925	1135	28,8	61,5	0,86	-0,74	1,40	-1,26	117
6к	20,0	60	20,0	557	578	598	620	645	672	698	727	763	808	867	955	1126	28,8	62,6	0,89	-0,65	1,45	-0,89	112
7к	22,5	60	17,5	550	573	596	616	641	668	694	725	756	796	854	940	1124	28,6	62,0	0,88	-0,51	1,44	-0,97	107
8к	27,5	60	12,5	581	604	620	641	664	689	708	735	765	808	854	930	1088	27,9	64,4	0,98	-0,46	1,48	-0,75	128
9к	30,0	60	10,0	617	636	653	673	698	720	737	763	791	826	874	939	1060	26,8	67,1	0,91	-0,42	1,52	-0,26	145
10к	32,5	60	7,5	642	664	680	698	718	736	750	781	808	840	879	930	1092	26,8	69,0	0,94	-0,34	1,59	-0,56	170
11к	35,0	60	5,0	616	636	653	672	693	720	734	758	785	820	857	909	1014	25,5	67,0	0,93	-0,41	1,53	-0,61	143

шением $S_T = -dE_T/dT$ [13]. Анализ значений S_T в области температур размягчения по Немилову дает сведения о структуре стекла [14]. Для исследуемых стекол со значением $S_T = 40-140$ э. е. структура определяется тетраэдрически и тригонально сочлененными полиэдрами. Для стекол со значением $S_T > 200$ э. е. характерны молекулярные и молекулярноцепные образования с ненаправленным характером межмолекулярного взаимодействия.

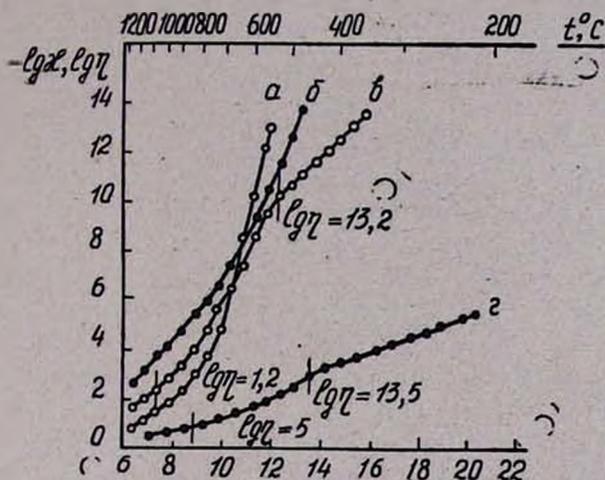


Рис. 1. а—Зависимость $\lg \eta - 1/T$ для „кабал“ стекла 2к; б—зависимость $\lg \eta - 1/T$ для силикатного стекла ($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$); в—зависимость $\lg \kappa - 1/T$ для „кабал“ стекла 2к; г—зависимость $\lg \kappa - 1/T$ для силикатного стекла ($20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$).

На рис. 1 сопоставлены кривые $\lg \kappa - 1/T$ и $\lg \eta - 1/T$ для кальциевоборосиликатного и натрийсиликатного стекол в широком температурном интервале. Приведенные кривые показывают разность хода изменения вязкости и электропроводности в этих двух стеклах: в случае силикатных стекол линейность зависимости $\lg \kappa - 1/T$ и $\lg \eta - 1/T$ в высокотемпературной области устанавливается при гораздо более низких температурах и сравнительно высоких значениях вязкости по сравнению с кальциевоборосиликатными (для натрийсиликатного стекла с содержанием $\text{Na}_2\text{O} - 20\%$ значение вязкости соответствует $\sim 10^5$, а для кальциевоборосиликатного — $\sim 10^{1,2}$ пз). Кроме того, разность между электропроводностями твердого и расплавленного стекла у кальциевоборосиликатов значительно больше, чем у натрийсиликатных (соответственно 8 и 2 порядка). Для стекол „кабал“ прослеживается симбатность хода кривых $\lg \eta - 1/T$, $\lg \kappa - 1/T$ в области высоких температур.

На рис. 2—4 представлены изокомы и концентрационная зависимость S_T (рис. 4) для исследуемых стекол. Приведенные данные показывают, что наиболее значительные изменения имеют место при

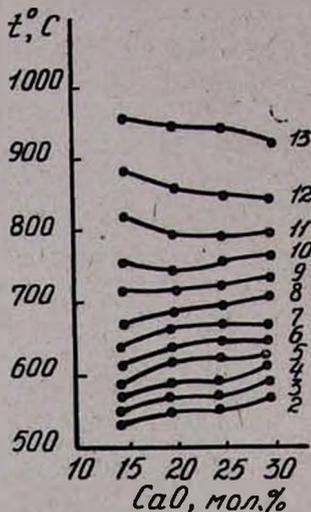


Рис. 2. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ мол. %).

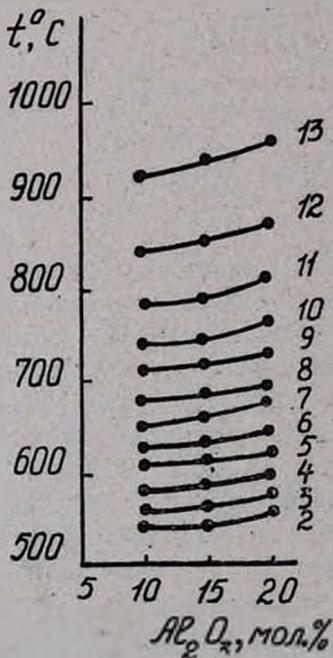


Рис. 3. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{CaO} = 20$ мол. %).

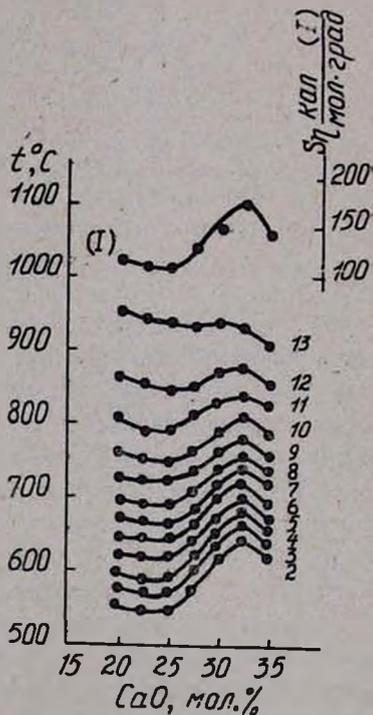


Рис. 4. Изокомы ($\lg \eta = 13-2$) „кабал“ стекла ($\text{B}_2\text{O}_3 = 60$ мол. %) и концентрационная зависимость S_T (кр. 1).

низких температурах. С переходом стекла в расплавленное состояние влияние состава становится небольшим. Из приведенных данных также видно, что влияние состава на вязкость стекол «кабал» сложно, и ни один из компонентов не является инертным для вязкости. Во всех случаях введение окислов кальция и алюминия взамен борного ангидрида приводит к росту вязкости стекол в низкотемпературной области, причем влияние окиси кальция сильнее, чем окиси алюминия. Это подтверждается также данными рис. 4. Повышение вязкости стекол при замене окиси алюминия окисью кальция связано, по-видимому, с координационными изменениями в структуре. Появление в стекле дополнительных кислородных ионов, вводимых окисью кальция, приводит к переходу алюминия из шестерной координации в четверную и бора из тройной в четверную. Это приводит, по-видимому, к уменьшению степени диспропорционирования связей [15], т. е. к ликвидации, по крайней мере, частичной, «островной» структуры и изменению ряда свойств и, в частности, к повышению вязкости. В области 33 мол. % CaO на концентрационных кривых наблюдается максимум, соответствующий максимумам E_T (табл. 1) и S_T (рис. 4). Это находится в согласии с определением максимального числа BO_4 и AlO_4 при данной концентрации CaO по данным ЯМР [6].

На рис. 5 сопоставлены изотермы $\lg \rho$ и $\lg \eta$ исследованных стекол разреза $x \text{CaO} \cdot 15 \text{Al}_2\text{O}_3 (85-x) \text{B}_2\text{O}_3$ в низкотемпературной области (550°) и в расплавленном состоянии (11100°), откуда следует, что вязкость и электропроводность с изменением содержания CaO изменяются независимо друг от друга. Обычно в щелочносиликатных стеклах вязкость и электропроводность качественно одинаково зависят от содержания щелочного окисла (снижение вязкости и повышение электропроводности), что создает впечатление непосредственной зависимости электропроводности от вязкости. Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что в расплавленных стеклах «кабал» увеличение содержания CaO вызывает сильное возрастание проводимости, в то время как вязкость практически не меняется.

На рис. 6 приведена зависимость $\lg \eta - \lg x$ для нескольких из исследуемых стекол в широком температурном интервале. Из рисунка видно, что в целом функция $\lg \eta - \lg x$ непрямолинейна, т. е. соотношение (1) Литлтона и Евстропьева несправедливо в широком температурном интервале, оно соблюдается в высокотемпературной области (расплавленное состояние) и в аномальном интервале температур, но при разных значениях « n » и « s ». Соблюдение соотношения (1) в указанных областях температур является формальным следствием однородного влияния нарастающего с температурой процесса «переключения» ковалентных связей как на текучесть стекла, так и на диссоциацию ионов [16]. Сопоставление значений « n » и « s » (табл. 1) показывает, что нет закономерности в зависимости « n » от состава исследуемых стекол, причем для расплавленных стекол значение $n < 1$. Из данных табл. 2, где для сравнения приведены значения « n » и « s » расплавленных бесщелочных и ще-

лочносиликатных стекол [17], видно, что у первых $n < 1$ в отличие от щелочных, у которых $n > 1$. Таким образом, E_η у бесщелочных стекол оказывается меньше, чем E_x . Этот факт перестает казаться удивительным, если принять взгляд Мюллера [18] на механизм вязкого течения сте-

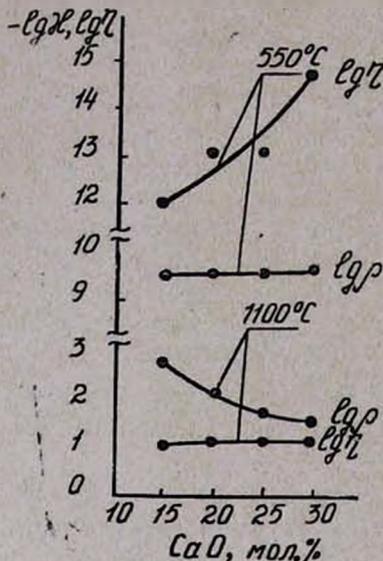


Рис. 5. Изотермы $\lg \eta$ и $\lg \rho$ (550, 1100°C) для стекол „кабал“ (мол. %): $x\text{CaO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (85-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

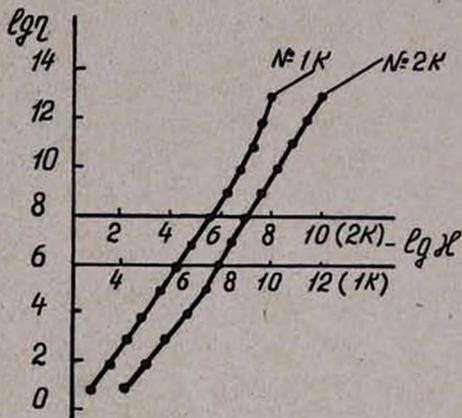


Рис. 6. Зависимость $\lg \eta$ — $\lg x$ для стекол „кабал“.

Таблица 2 [19]

№ стекла	С о с т а в, мол. %			Величины n
	SiO_2	PbO	Na_2O	
А	65,0	35	—	1,00
Б	60,0	40	—	0,91
Г	50,0	50	—	0,85
Е	40,0	60	—	0,78
2	66,6	—	33,3	4,35
11	73,5	—	26,5	3,50
34	63,5	10	26,5	2,51
25	60,0	20	20,0	1,86
26	58,5	25	16,5	1,61
30	55,0	35	10,0	1,19

кол. Действительно, для осуществления процесса электропроводности подвижный ион должен полностью разорвать удерживающие его в положении равновесия связи. Для осуществления вязкого течения, соглас-

по Мюллеру, достаточно сопряженного переключения пары связей, для чего, естественно, требуется меньшая затрата энергии, чем для их полного разрыва. Поэтому, если энергии ионных (энергия диссоциации $\text{Ca}^{2+} \sim 70-80$ ккал/моль) и валентных связей ($\text{B}-\text{O} \sim 100$ ккал/моль) не очень сильно различаются по величине, может оказаться, что энергия разрыва ионных связей будет больше, чем энергия трансформации пары валентных связей. В щелочных же стеклах энергия, необходимая для движения щелочных ионов ($\sim 30-40$ ккал/моль), падает значительно быстрее, чем энергия активации вязкого течения. В аномальной области температур для исследуемых стекол $n > 1$ также, как и для ряда стекол различного состава (щелочных, бесщелочных) [16], т. е. во всех случаях в аномальной области температур $E_1 > E_2$. Из приведенных данных видно, что изменение энергии активации вязкости и электропроводности стекол с переходом в аномальную область температур в общем случае происходит неоднородно. Это говорит о том, что процессы вязкого течения и подвижности электропроводящих катионов происходят по-разному и взаимно не обуславливают механизм.

**ԿԱԼՑԻՈՒՄԲՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԱՄՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՑԹՈՒՄ**

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ս. Շ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների մածուցիկությունը՝ կախված ապակու բաղադրությունից և ջերմաստիճանից:

Ստացված տվյալները համեմատված են նույն ապակիների էլեկտրահաղորդականության տվյալների հետ, ծուլց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում, երբ բորի անհիդրիդի փոխարեն մտցված են կալցիումի և ալյումինիումի օքսիդներ, մածուցիկությունը մեծանում է, որը բացատրվում է ապակիում բորի և ալյումինիումի կոորդինացիոն փոփոխություններով:

Նշվում է հետազոտվող ապակիների մածուցիկ հոսքի և էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմների տարբերությունը և միմյանցով պայմանավորված շինելը:

VISCOSITY OF CALCIUMALUMOBORAT GLASSES AT A LARGE TEMPERATURE INTERVAL

K. A. KOSTANIAN and S. Sh. KIRAKOSSIAN

The results of studies on the viscosity of the $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ glasses is presented as a function of temperature and composition. The experimental results have been compared with data of electroconductivity of the same glasses and the differences between the two mechanism are studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 2 (3), 87 (1961).
2. Hyrojama Chikara, J. Amer. Ceram. Soc., 45 (6), 288 (1962).
3. E. Goygh, I. O. Isard, I. A. Topping, Phys. Chem. Glasses, 10 (3), 89 (1969).
4. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 3 (4), 134 (1962).
5. Naruse Akira, Abe Joshihiro, Takami Akio, J. Ceram. Soc. Jap., 79 (911), 225 (1971).
6. A. E. Owen, Phys. Chem. Glasses, 2 (5), 152 (1961).
7. S. G. Bishop, P. J. Bray, Phys. Chem. Glasses, 7 (3), 73 (1966).
8. H. A. Batal, G. M. Ashour, Cent. Glass. and Ceram. Res. Inst. Bull., 17 (4), 117 (1970).
9. К. А. Костанян, С. Ш. Киракосян, Сб. научных трудов аспирантов и соискателей НИИ камня и силикатов, Ереван, 1971, стр. 241.
10. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
11. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 11 (1969).
12. С. Глестон, К. Л. Лейдер, Г. Эйрине, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. ИЛ, М., 1948.
13. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28, 1077 (1955).
14. С. В. Немилов, ЖПХ, 37, 293 (1964).
15. О. В. Мазурин, Сб. «Тепловое расширение стекла», Изд. Наука, Л., 1969 стр. 135.
16. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН Арм. ССР, 1970, стр. 209.
17. О. В. Мазурин, Хим. и хим. технология, Изв. вузов, Л., 3, 137 (1958).
18. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28, (4) 363 (1955).