

ВЯЗКОСТЬ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ КАЛИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ $K_2O-B_2O_3$

© 2023 г. А. А. Хохряков¹, М. А. Самойлова¹*, В. В. Рябов¹,
Л. Б. Ведмидь¹, С. Ю. Мельчаков¹

¹Институт металлургии Уральского отделения РАН,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 23.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Вязкость калиевооборотных расплавов измерена в интервале температур 918–1699 К с помощью вибрационного вискозиметра. Содержание оксида калия в расплавах варьировалось от 0.74 до 28.46 мол. %. С использованием конфигурационно-активационной модели рассчитаны параметры энергии активации вязкого течения стеклующихся расплавов (конфигурационная энергия активации (ϵ_n) и энергия переключения мостиковых кислородных связей (U_∞)) для двух температурных интервалов 918–1400 К и 1400–1699 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура стеклования (T_g) расплавов, построена концентрационная зависимость температуры стеклования от содержания оксида калия в расплаве.

Ключевые слова: калиевооборотный расплав, вязкость, энергия активации, конфигурационно-активационная модель, структура, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0132665122600789, EDN: SJMDAE

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является структурно-чувствительным свойством, зависящим от температуры и состава расплава. В открытой литературе исследованию вязкости калиевооборотных расплавов посвящено немного исследований [1–5]. Гораздо больше работ посвящено изучению вязкости расплавов, содержащих оксиды лития и натрия. На концентрационных зависимостях вязкости от содержания оксидов щелочных металлов в расплавах обнаруживается отклонение зависимости вязкости от линейности. Согласно современным представлениям о структуре расплавов [6], найденное отклонение объясняется существованием “борной аномалии”.

Как видно из рис. 1, данные разных авторов по вязкости калиевооборотных расплавов различаются. Так, например, в работах [1, 2] разными методами исследована вязкость расплавов с высоким содержанием оксида калия с шагом по концентрации K_2O до 5 мол. %. Авторы работ [4, 5] изучали вязкость расплавов с содержанием K_2O до 10 мол. %. В работе [3] измерения вязкости сделаны только для двух составов. В связи с ограниченностью имеющихся в литературе данных по вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ задачами настоящей работы стали систематизация данных и более детальные исследования вязкости калиевооборотных расплавов в широких температурном и концентрационном интервалах.

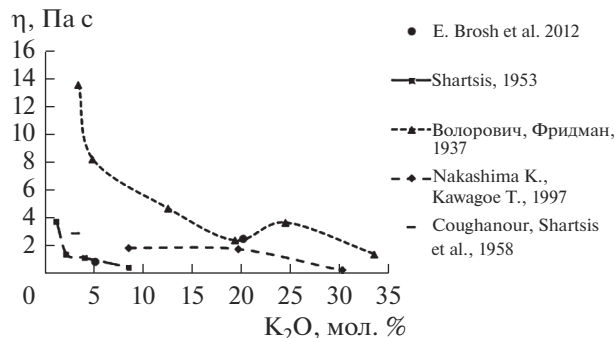


Рис. 1. Изотермическая зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ при $T = 1173$ К (литературные данные).

Данная работа является продолжением предыдущих работ [6, 7], где рассматривались зависимости вязкости бинарных боратных расплавов от содержания щелочных оксидов (Li_2O , Na_2O) и от температуры. Целями данной работы являются измерение вязкости и энергий активации вязкого течения расплавов, определение температуры их стеклования в области $0 \leq x \leq 30$ мол. % K_2O и температурном интервале 918–1699 К, а также выявление влияния оксида-модификатора на вязкость бинарных боратных расплавов. Используемые нами температурный и концентрационный интервалы интересны сложной зависимостью вязкости от температуры и состава расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора (B_2O_3) и карбоната калия (K_2CO_3 (“х. ч.”)). Оксид бора выплавляли из порошка при 1173 К в течение часа в платиновом тигле, затем при перемешивании добавляли необходимые количества K_2CO_3 . Полученную смесь нагревали и выдерживали в течение часа при 1700 К, затем выливали на массивную стальную плиту. Подготовленные таким образом стекла далее использовали в опытах по измерению вязкости. Значения составов стекол представлены по синтезу (табл. 1)

Вязкость расплавов измеряли вибрационным методом [8] на вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний [9, 10] с точностью измерений $\pm 5\%$, а температуру стеклования расплавов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре фирмы DSC 214 Polyma Netzsch (Германия) при скорости нагрева 10 К/мин с точностью определения температуры для ДСК сигнала ± 0.1 К. Термические эксперименты проводили в алюминиевых тиглях с крышкой, имеющей отверстие для газообмена между твердой и газовой фазой в атмосфере азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость вязкости от температуры приведена на рис. 2, а зависимость $\ln \eta$ от обратной температуры – в табл. 1 и на рис. 3.

Из рис. 2, 3 видно, что при повышении температуры вязкость всех расплавов снижается независимо от концентрации K_2O . При достижении $T = 1300$ К (рис. 2) для расплавов с концентрацией оксида-модификатора 3.74; 4.5; 5.27 мол. % вязкость имеет практически одинаковую величину (в пределах погрешности эксперимента) и при увеличении температуры изменяется слабо. При увеличении концентрации K_2O $14.7 \leq x \leq 28.46$ мол. % происходит более резкое снижение вязкости уже при достижении

Таблица 1. Значения вязкости расплавов $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при температурах ($T_1 = 1173\text{ K}$, $T_2 = 1273\text{ K}$, $T_3 = 1373\text{ K}$)

Мол. % K_2O	1173 K		1273 K		1373 K	
	η , [Па с]	$\ln \eta$	η , [Па с]	$\ln \eta$	η , [Па с]	$\ln \eta$
0.74	13.82	2.63	9.21	2.22	5.76	1.75
1.49	9.21	2.22	5.12	1.63	3.56	1.27
2.23	11.62	2.45	7.29	1.99	5.12	1.63
2.99	4.27	1.45	2.44	0.89	1.61	0.47
3.74	4.03	1.39	2.60	0.96	1.78	0.58
4.50	5.12	1.63	2.96	1.08	1.99	0.69
5.27	3.35	1.21	1.93	0.66	1.22	0.2
6.04	5.76	1.75	2.96	1.08	1.90	0.64
7.59	4.03	1.39	2.78	1.02	1.65	0.50
10.74	3.57	1.27	1.82	0.6	1.20	0.18
14.77	1.92	0.65	0.95	-0.05	0.57	-0.55
17.25	4.03	1.39	1.47	0.39	0.79	-0.23
24.05	1.64	0.49	0.64	-0.44	0.34	-1.08
28.46	1.51	0.41	0.57	-0.56	0.33	-1.09

$T = 1100\text{ K}$. Значение вязкости расплавов при $T = 1100\text{ K}$ для составов 2–6 мол. % значительно выше, чем у составов с большим содержанием оксида калия (рис. 3). Угол наклона логарифмических кривых меняется неравномерно с ростом концентрации оксида щелочного металла. На зависимостях $\ln \eta = f(1/T)$ хорошо виден излом, связанный с распадом кольцевых структур (тетраборатных и пентаборатных колец) [11–16].

Зависимость вязкости расплавов от содержания K_2O при трех температурах приведена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, зависимость вязкости от состава расплава и температуры имеет немонотонный характер, который обусловлен различными структурными изменениями в сетке расплава. Наблюдается 4 хорошо различимых максимума: 2.23; 4.5; 6.04; 17.26 мол. %. Так в области от 0–4 мол. % происходит образование “субмикронееднородной структуры”. [12] В работах [6, 7] было предложено, что эта микроструктура представляет собой цепочки полиэдров BO_4^- , что снижает вязкость расплава. Пик в области 2.23 мол. % обусловлен образованием некоторой доли кольцевых триборатных группировок.

Область составов 2.23–14.7 мол. % K_2O связана не только с перестройкой локальной структуры, но с изменением состава и концентрации надструктурных единиц, т.е. меняется структура на уровне среднего порядка. К примеру, пентаборатные группы могут распадаться на бороксольные и триборатные кольца [11]. Такие процессы могут происходить и с другими типами надструктурных единиц. Образование бороксольных колец в данных случаях служит восстановлению слоистой структуры отдельных фрагментов. Этот процесс приводит к снижению вязкости в области ~5 мол. % K_2O и при $x > 6$ мол. % K_2O . Рост вязкости расплавов в пределах 14.7–17.25 мол. % вызван началом образования диборатных группировок ($\text{B}_4\text{O}_{4/2}\text{O}_5^{2-}$). При $x > 17.25$ мол. % K_2O снижение вязкости вызвано разбиением борокислородной сетки на фрагменты, в которых увеличивается количество немостиковых кислородов, что увеличивает размеры и протяженность каналов с ионными связями. Кроме того, в этой области составов мо-

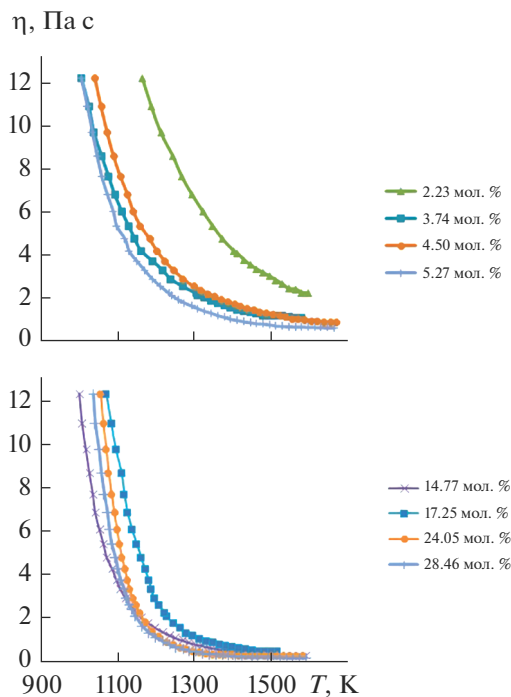


Рис. 2. Зависимость вязкости η (Па с) калиевоборатных расплавов $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от состава и температуры.

жет происходить частичное диспропорционирование тетраборатных групп с образованием метаборатных единиц BO_2O^- , что доказано различными методами [13–16].

По данным табл. 2 и рис. 4, на логарифмических зависимостях наблюдаются отклонения от линейности, и есть излом, который вызван распадом кольцевых группировок. Как видно из табл. 2, излом не удалось зарегистрировать для некоторых составов, что может означать, что он находится в более высокотемпературной области.

Для расчетов энергетических параметров калиевоборатных расплавов на двух температурных интервалах использовали конфигурационно-активационную модель вязкого течения Д.С. Сандитова [17]. Аналогичный метод расчета был выполнен ранее в работах [6, 7].

Энергетические параметры: конфигурационная энергия активации (ϵ_h), энергия активации переключения мостиковых кислорода (U_∞) и свободная энергия активации (F_η) для каждого состава приведены в табл. 3 и рис. 5. В последнем столбце табл. 3 приведены только полиборатные группировки, в состав которых входят полиэдры BO_4^- .

Согласно табл. 3, у составов, где нет излома, расчеты проводились в одном температурном интервале и найдена только конфигурационная энергия активации (ϵ_h). Энергию вязкого течения расплавов рассчитывали по формуле:

$$E_h = R \frac{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad T_1 > T_2,$$

где $\ln \eta_1$ и $\ln \eta_2$ (Па с) – значения натуральных логарифмов вязкости (экспериментальные данные), а T_1 и T_2 – соответствующие этим значениям температуры (К).

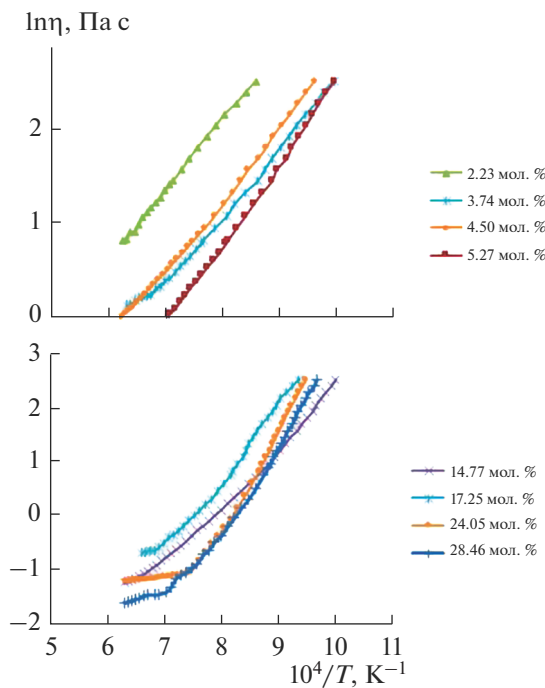


Рис. 3. Зависимость логарифмов вязкости $\ln \eta$ (Па с) калиевоборатных расплавов от обратной температуры ($10^4/T$, K^{-1}).

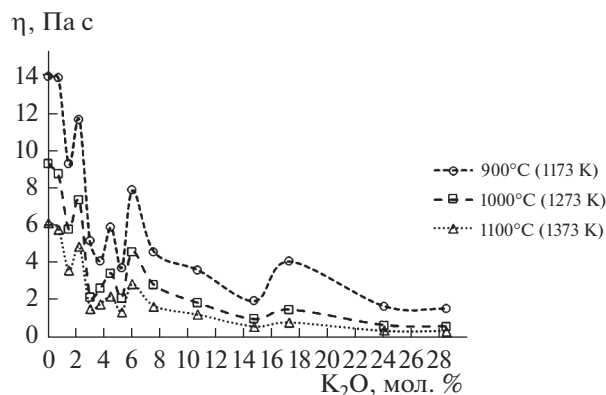


Рис. 4. Зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава при температурах ($T_1 = 1173$ K, $T_2 = 1273$ K, $T_3 = 1373$ K).

На рис. 5 представлена зависимость энергий активации (на высоко- и низкотемпературном интервалах) от состава расплава.

Из табл. 3 и видно, что максимумы свободной энергии активации F_η и U_∞ приходятся на составы (2.23, 4.5, 7.59, 17.25 мол. %), где формируется наибольшее количе-

Таблица 2. Значения $\lg \eta$ (Па с) расплавов $xK_2O-(100-x)B_2O_3$ для двух температурных участков 1000–1400 и 1400–1600 К

Содержание K_2O , мол. %	$\lg \eta = A + B/T$ (Па с)					ΔT , К
	A	B	$\pm \Delta_A$	$\pm \Delta_B$	$\pm \lg \eta$	
0	–1.657	3182	0.027	39	0.012	1173–1613
0.74	–1.628	3262	0.035	48	0.012	1173–1506
	–0.356	1340	0.20	310	0.008	1506–1589
1.49	–1.844	3303	0.018	25	0.012	1103–1664
2.23	–1.719	3300	0.048	66	0.018	1168–1547
	–0.949	2089	0.339	534	0.018	1547–1600
2.99	–2.224	3361	0.052	66	0.046	1103–1664
3.74	–2.06	3169	0.053	65	0.031	1009–1464
	–0.82	1389	0.232	353	0.016	1464–1581
4.50	–2.117	3329	0.052	66	0.033	1045–1539
	–1.317	2125	0.153	245	0.012	1539–1672
5.27	–2.464	3593	0.054	63	0.024	1017–1380
	–1.209	1880	0.122	181	0.02	1380–1597
6.04	–2.21	3453	0.062	83	0.051	1060–1664
7.59	–2.309	3476	0.093	111	0.044	1028–1414
	–1.818	2686	0.116	179	0.023	1414–1664
10.74	–2.491	3584	0.081	106	0.08	1023–1688
14.77	–3.632	4641	0.114	135	0.079	1000–1473
	–2.051	2392	0.26	398	0.018	1473–1699
17.25	–4.305	5751	0.187	228	0.088	1068–1448
	–1.18	1329	0.608	900	0.021	1448–1514
24.05	–6.291	7739	0.224	260	0.082	1054–1346
	–0.908	599	0.028	41	0.005	1346–1581
28.46	–5.442	6675	0.25	290	0.121	1034–1389
	–1.783	1708	0.319	476	0.047	1389–1589

ство мостиковых связей $B^{IV}-O-B^{IV}$, $B^{III}-O-B^{IV}$ как в линейных, так и в кольцевых фрагментах. Эти максимумы также хорошо видны на зависимости вязкости от состава расплавов (рис. 4). Кроме того, происходит трансформация кольцевых группировок в те виды, при которых увеличивается энергия переключения мостиковых кислородных связей (U_∞) свыше 5 мол. %. Конфигурационная энергия активации практически не меняется вплоть до 10 мол. % K_2O , но при $x > 10$ мол. % K_2O резко возрастает с увеличением связности борокислородной сетки. Из табл. 3 видно, что значения U_∞ , меньше, чем ϵ_h , то есть перескок мостикового атома кислорода является низкоактивационным процессом. Увеличение концентрации диборатных групп при концентрации K_2O свыше 23 мол. % снижает конфигурационную энергию активации и увеличивает энергию переключения мостиковых кислородных связей. В целом сложный характер энергий активации от состава объясняется изменением структуры среднего порядка по мере последовательного увеличения содержания оксида калия.

Температура стеклования является важным параметром, характеризующим энергетическую составляющую сетки расплава [18]. Температура стеклования зависит от ви-

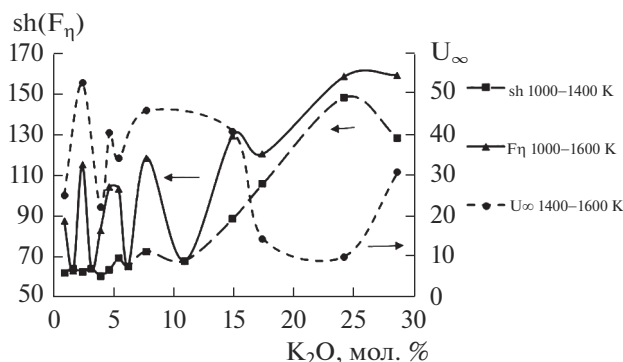


Рис. 5. Зависимость энергии активаций от состава для калиевоборатных расплавов на температурных интервалах (1000–1400 К, 1400–1600 К).

дов оксида-сеткообразователя и катионов-модификаторов, а также от скорости нагрева в ходе эксперимента.

На рис. 6 представлено сравнение экспериментально полученной температуры стеклования от состава с литературными данными. В отличие от вязкости, она имеет более монотонный характер [19–21]. Тем не менее, наблюдаемые отклонения от монотонности указывают на ее зависимость от состава расплава. В целом температура стеклования с увеличением содержания оксида калия растет, что объясняется увеличением степени связности сетки боратных расплавов из-за образования сложных кольцевых полиборатных групп (табл. 3). В нашем случае, в отличие от литературных данных, видны незначительные отклонения в интервале 0–6 мол. %. В основном, значения температуры стеклования измерены у систем с высоким содержанием K_2O [19–21].

Таблица 3. Параметры конфигурационно-активационной модели для расплавов $xK_2O-(100-x)B_2O_3$

Содержание K_2O , мол. %	T_g , К	ϵ_h , кДж/моль	U_∞ , кДж/моль	F_η , кДж/моль	Полиборатные единицы [6, 7, 11]
0.74	566	62.3	25.1	87.4	Цепочки BO_4
1.49	571.6	64.2	—	63.2	
2.23	562.3	62.6	52.7	115.3	$B_3O_{4/2}O_3^-$
2.99	587.7	64.4	—	64.3	—
3.74	578.6	60.8	22.1	82.9	
4.50	588.5	63.7	40.5	104.2	$B_3O_{4/2}O_3-$
5.27	586.7	69.2	34.1	103.3	$B_8O_{10}O_6-$
6.04	604.8	65.4	—	65.4	$B_5O_{4/2}O_6$
7.59	609.6	72.7	45.9	118.6	
10.74	629.2	68.0	—	68.0	$BO_4 \leftrightarrow BO_2O^-$
14.77	674.1	88.7	40.8	129.5	в кольцевых метаборатных группах
17.25	679.4	105.7	14.5	120.2	
24.05	725	148.3	10.1	158.4	$B_4O_{4/2}O_5^{2-}$
28.46	722.5	128.1	30.7	158.9	

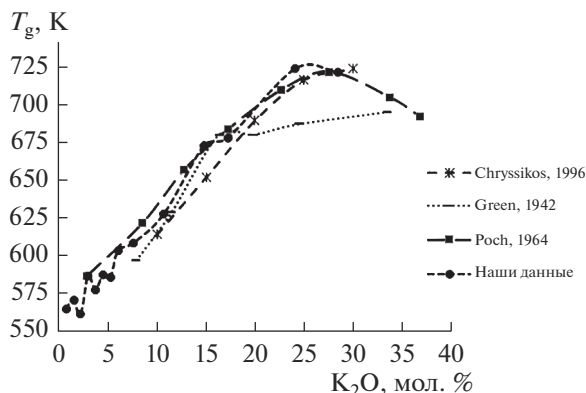


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава в сравнении с литературными данными.

Основной вклад в температуру стеклования до 20 мол. % вносит связность борокислородной сетки, где доминируют в основном мостиковые группы $B^{III}-O-B^{IV}$, $B^{IV}-O-B^{IV}$. При концентрации $K_2O > 20$ мол. % происходит распад борокислородной сетки на фрагменты, разделенные ионными связями, т.е. образованием более высокой концентрации метаборатных единиц, заряд которых компенсируется ионом калия. Рост оксида калия в этой области составов приводит не только к увеличению доли разделенных фрагментов, и, соответственно, к увеличению размеров ионных каналов, из-за процессов диспропорционирования: $BO_4 \leftrightarrow BO_2O^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была измерена вязкость калийборатных расплавов в области температур 918–1699 К и в концентрационном интервале 0.74–28.46 мол. % K_2O . Показано, что изменение вязкости расплавов от состава происходит немонотонно, что связано с изменением координации атомов бора (борная аномалия) и с образованием разного типа кольцевых надструктурных единиц расплава. Используя конфигурационно-активационную теорию Д.С. Сандитова, вычислены конфигурационная энергия активации, энергия переключения мостиковых кислородных связей и свободная энергия активации (ϵ_h , U_∞ , F_η). Установлено, что на зависимостях $\ln \eta$ есть излом, который объясняется распадом кольцевых группировок разного типа в высокотемпературной области. Методом ДСК измерена температура стеклования расплавов, выявлена ее монотонная зависимость от содержания K_2O в расплаве. Увеличение температуры стеклования в области перехода “жидкость–стекло” указывает на разную степень связности борокислородной сетки расплавов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakashima K., Kawagoe T., Ookado T., Mori K. Viscosity of Binary Borate and Ternary Borosilicate Melts. // Slags, Fluxes and Salts. Conference. 1997. P. 215.
2. Воларович М.П., Фридман Р.С. Исследование вязкости системы $K_2B_4O_7-B_2O_3$ в расплавленном состоянии // Журн. Физической Химии. 1937. Т. 9. № 2. С. 177–181.

3. *Brosh I.E., Pelton A.D., Decterov S.A.* A model to calculate the viscosity of silicate melts Part IV: Alkali-free borosilicate melts // *International J. Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*. 2012. V. 103. № 5. P. 494.
4. *Coughanour L.W., Shartsis L., Shermer H.F.* Viscosity, Density, and Electrical Resistivity of Molten Alkaline-Earth Borate Glasses with 3 Mol. % of Potassium Oxide // *J. American Ceramic Society*. 1958. V. 41. № 8. P. 324–329.
5. *Shartsis L., Capps W., Spinner S.* Density, Expansivity, and Viscosity of Molten Alkali Silicates // *J. American Ceramic Society*. 1953. V. 36. № 10. P. 319–326.
6. *Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ягодин Д.А.* Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевоборатных расплавов // *Физ. и хим. стекла*. 2022. Т. 48. № 3. С. 253–261.
7. *Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В.* Исследование зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения литиевоборатных расплавов от содержания оксида лития // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. № 5. С. 1–7.
8. *Соловьев А.Н., Каплун А.Б.* Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
9. *Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Боцегов В.А.* Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. Т. 51. № 9. С. 56–57.
10. *Козин Р.В., Григоренко Г.М.* Физико-химические свойства флюсов для электрошлаковых технологий // *Современная металлургия*. 2016. Т. 125. № 4. С. 10–15.
11. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН. 2009. 174 с.
12. *Голубков В.В.* Структура B_2O_3 и щелочных боратов в стеклообразном и расплавленном состоянии // *Физ. и хим. стекла*. 1992. Т. 18. № 2. С. 14–33.
13. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А.* Электронные спектры расплавленных смесей $xNa_2O-(100-x)B_2O_3$ и $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$ ($Re = Sm, Eu$) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
14. *Handa K., Kita Y.* Structure of $M_2O-B_2O_3$ ($M: Na \text{ and } K$) glasses and melts by neutron diffraction // *J. Physics and Chemistry of Solids* 1999. V. 60. P. 1465–1471.
15. *Umesaki N., Kira Y.* Structure of $K_2O-B_2O_3$ Glasses and Melts // *Electrochemistry*. 1999. № 6. P. 541–546.
16. *Akagi R., Umesaki N.* Raman spectra of $K_2O-B_2O_3$ glasses and melts. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 293. № 1. P. 471–476.
17. *Сандитов Д.С.* Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода “жидкость–стекло” // *Доклады АН* 2005. Т. 403. С. 498–501.
18. *Boora M., Malik S., Kumar V., Bala M., Arora S., Rohilla S., Kumar A., Dalal J.* Investigation of structural and impedance spectroscopic properties of borate glasses with high Li^+ concentration. // *Solid State Ionics*. 2021. V. 368. P. 115704.
19. *Chrysikos G.D., Kamitsos E.I.* Effect of Li_2SO_4 on the structure of $Li_2O-B_2O_3$ glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 202. № 3. P. 222–232.
20. *Green R.L.* X-ray diffraction and physical properties of potassium borate glasses // *J. American Ceramic Society*. 1942. V. 25. № 3. P. 83.
21. *Poch W.* Vollständige Entwässerung einer B_2O_3 – Schmelze und einige Eigenschaftswerte des daraus erhaltenen Glases. // *Glastech. Ber.* 1964. V. 37. P. 533–535.