

**ВЯЗКОСТЬ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРА
СТЕКЛОВАНИЯ КАЛИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ $K_2O-V_2O_3$**

© 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 стеклюющихся 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 $K_2O-V_2O_3$ задачами настоящей работы стали систематизация данных и более детальные исследования вязкости калиевооборотных расплавов в широких температурном и концентрационном интервалах.

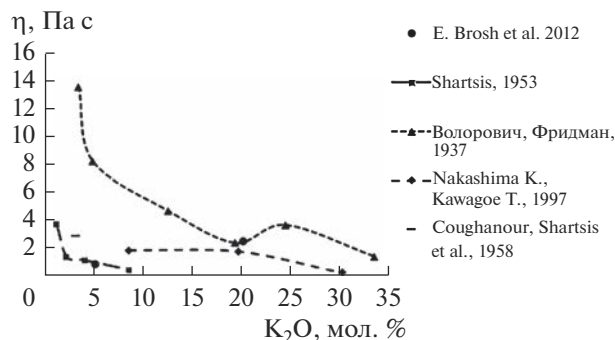


Рис. 1. Изотермическая зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ при $T = 1173$ К (литературные данные).

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 К		1273 К		1373 К	
	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 “субмикронеоднородной 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 борокислородные и триборатные кольца [11]. Такие процессы могут происходить и с другими типами надструктурных единиц. Образование борокислородных 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 ($\text{B}_4\text{O}_{4/2}\text{O}_3^{2-}$). 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-

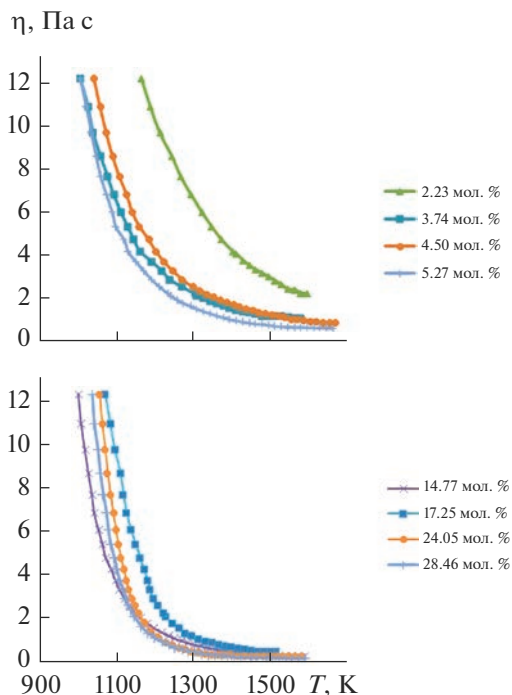


Рис. 2. Зависимость вязкости η (Па с) калиевоборатных расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава и температуры.

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 кислородов (U_∞) и свободная энергия активации (F_h) 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).

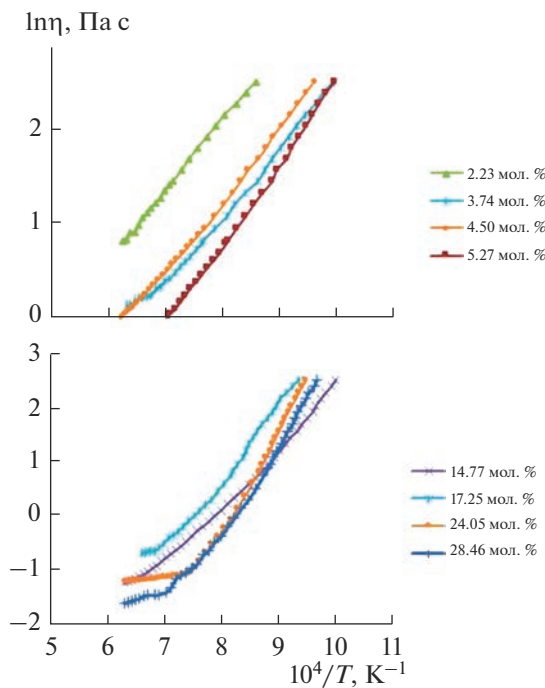


Рис. 3. Зависимость логарифмов вязкости $\ln \eta$ (Па с) калиевоборатных расплавов от обратной температуры ($10^4/T$, K^{-1}).

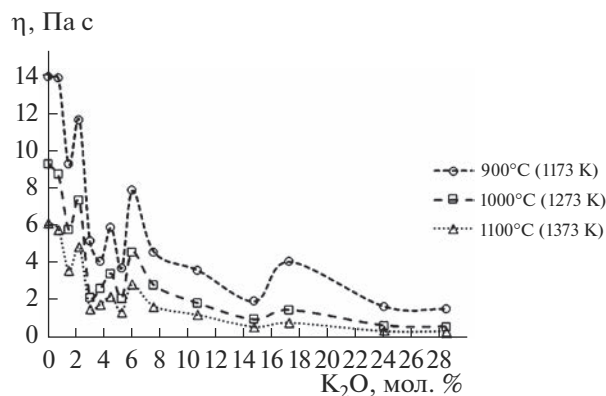


Рис. 4. Зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава при температурах ($T_1 = 1173$ К, $T_2 = 1273$ К, $T_3 = 1373$ К).

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 $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 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 $\text{B}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$, $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ 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-

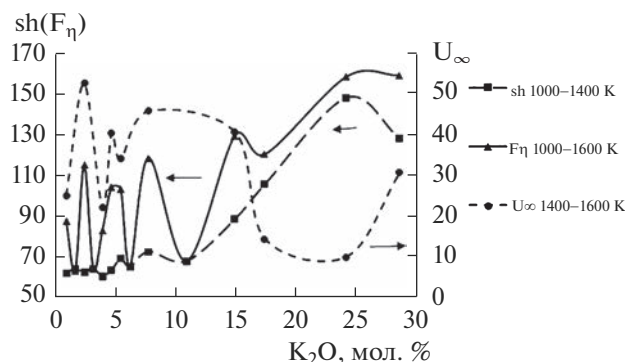


Рис. 5. Зависимость энергии активаций от состава для калиевоборатных расплавов на температурных интервалах (1000–1400 К, 1400–1600 К).

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	

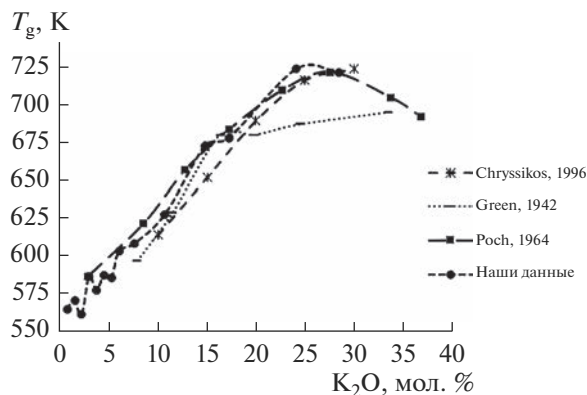


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава в сравнении с литературными данными.

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: $VO_4 \leftrightarrow VO_2O^-$.

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., Deckerov 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., Бочегов 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., Истомина 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 $M_2O-B_2O_3$ ($M: Na$ 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. *Chryssikos 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.* 964. V. 37. P. 533–535.