

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И ИХ СТРОЕНИЕ

Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева

Вязкость является одной из важнейших характеристик строения стекол. При изучении вязкости неорганических стекол особый интерес представляет аномальный интервал температур, нижней границей которого является температура стеклования (или размягчения).

Вязкость неорганических стекол в аномальном интервале изучалась [1—6] в связи с непосредственными практическими задачами технологии стекла. На основании этих исследований было установлено, что вязкость в аномальном интервале¹ релаксирует к своему равновесному значению вместе со структурой расплава и что неорганические стекла в аномальном интервале представляют собой высоковязкие ньютоныкие жидкости.

Анализ прежних экспериментальных данных измерений вязкости показал, что все опыты в аномальном интервале проводились при напряжениях сдвига, превышающих 1 кГ/см^2 . Как будет видно из дальнейшего, это имеет принципиальное значение.

Исследование реологических свойств различных стекол (табл. 1) проводилось нами выше температуры размягчения T_c ² методом кручения стеклянных стержней под статическими нагрузками. Применили образцы с шейкой диаметром 8 мм и рабочей частью 30 мм (длина шейки). Измерение деформации кручения (угла кручения) осуществляли при помощи двух зеркалец и отсчетных устройств, описанных в работах [7]. На рисунках приводится угол кручения ϕ в единицах шкалы, причем угол кручения α в радианах вычисляется по формуле:

$$\alpha = C\phi, \quad (1)$$

где C — цена деления шкалы в радианах, равная в наших опытах $1,93 \cdot 10^{-4}$.

Напряжение сдвига τ и деформация сдвига γ при кручении стержня, согласно формулам сопротивления материалов, зависит от расстояния r от оси стержня следующим образом:

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^4} r; \quad \gamma = \frac{\alpha r}{l}, \quad (2)$$

где M — крутящий момент, R — радиус образца (шейки), α — угол кручения, l — длина шейки.

В дальнейшем результаты опытов выражались через величины: максимальное напряжение сдвига τ_m (на поверхности стержня) и соответствующую ему максимальную деформацию сдвига γ_m . Обе величины рассчитывали по формулам, полученным подстановкой $r = R$ в уравнения (2):

$$\tau_m = \frac{2M}{\pi R^3}; \quad \gamma_m = \frac{\alpha R}{l}. \quad (3)$$

¹ Аномальный интервал лежит между температурой стеклования и температурой, выше которой «равновесное» значение вязкости устанавливается сразу вслед за изменением температуры. Обычно принято считать, что этот интервал охватывает диапазон вязкости от 10^{13} до 10^8 пуз .

² Как известно, T_c называется температурой стеклования (при охлаждении) или температурой размягчения (при нагревании). Обе температуры совпадают, если скорости охлаждения и последующего нагревания одинаковы.

Таблица 1

Марка и номер стекла	Температура размягчения ¹ T_c , °C	Наименование основных окислов							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO
Листовое техническое «прокат», № 1	605	75,1	0,2	Нет	9,0	0,4	15,1		
Электровакуумное ЗС-5 «К», № 2	580	66,8	3,6	20,2	0,1	0,2	4,2	4,0	Нет
Электровакуумное ЗС-5 «Na», № 3	625	67,5	3,5	20,0	Нет	Нет	8,7	Нет	Нет
Оптическое ТФ-5, № 4	610	28,7	5,1	Нет	0,2	2,4	0,3	Нет	62,5
Оптическое Ф-1, № 5	555	47,4	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	6,4	45,7

¹ T_c — температура, при которой начинает развиваться высокоэластическая деформация (при скорости нагревания 3 град/мин).

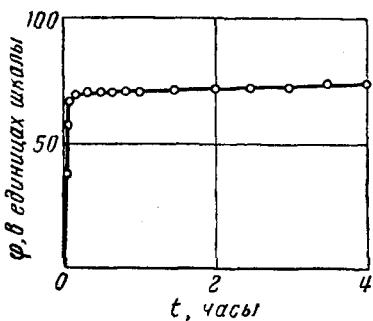


Рис. 1. Кривая деформации кручения стекла «прокат» при температуре 655° и напряжении сдвига 0,1 кГ/см²

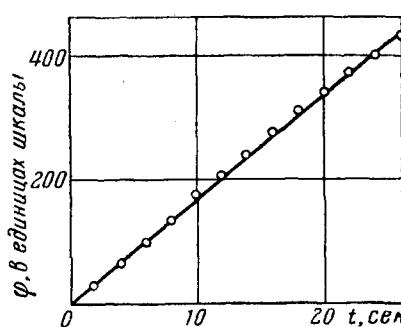


Рис. 2. Кривая деформации кручения того же стекла при температуре 655° и напряжении сдвига 1,6 кГ/см²

Скорость необратимого течения и характер деформации неорганических стекол существенно зависят от напряжения (рис. 1 и 2), где приведены для стекла «прокат» кривые «деформация-время» в аномальном интервале при малых и больших напряжениях). В первом случае (рис. 1) при напряжениях меньше условного предела текучести ($\tau_m \ll 1$ кГ/см²) вязкое течение чрезвычайно мало — наблюдается практически обратимая деформация¹. Во втором случае (рис. 2) при напряжениях, превышающих предел текучести ($\tau_m > 1$ кГ/см²), обнаруживается вязкое newtonовское течение, подчиняющееся закону:

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (4)$$

По наклону прямолинейных участков (см. рис. 1, 2) при установившемся процессе течения² определяли скорость необратимой деформации $\dot{\gamma}_m = d\gamma_m/dt$ (на последующих рисунках приводится пропорциональная ей величина $\phi = d\phi/dt$).

На рис. 3—5 приведены реологические кривые исследованных стекол, выраженные в координатах ϕ и τ_m . Как видно, реологические кривые неорганических стекол выше T_c сходны с реологическими кривыми растворов полимеров и дисперсных систем [9—12].

¹ Результаты исследования деформаций неорганических стекол в аномальном интервале в прежних наших работах [8] привели к выводу о высокоэластическом поведении их при малых напряжениях. Из рис. 1 видно, что вначале в основном развивается высокоэластическая деформация, достигающая затем «равновесного» значения (примерно через 10 мин.).

² В опытах, приведенных на рис. 2, течение практически устанавливается сразу, а на рис. 1 — через 10 мин.

Как известно, реологические кривые, изображающие зависимость между скоростью деформации сдвига установившегося течения и напряжением сдвига, для дисперсных систем обычно состоят из трех участков: при малых напряжениях по Ребиндеру [10—12] происходит течение с

практически неразрушенной структурой с постоянной ньютоновской вязкостью η_0 , при возрастании напряжения одновременно идущие процессы разрушения и восстановления структуры не компенсируют друг друга — разрушение происходит более интенсивно, в результате вязкость системы уменьшается; при больших напряжениях пространственная структура полностью разрушена и вязкость достигает наименьшей постоянной величины η_m , по порядку величины близкой к вязкости чистой дисперсионной среды (растворителя). С дальнейшим увеличением напряжения эта вязкость не меняется, что соответствует ньютоновскому течению в этой области напряжений.

Таким образом, реологическая кривая дисперсных систем состоит из двух прямолинейных участков, соответствующих процессам ньютоновского течения с резко различными вязкостями и переходной областью между ними.

Рис. 3. Реологические кривые неорганических стекол:
1 — Ф-1, температура 580°; 2 — ЗС-5 «К», 600°

Для неорганических стекол выше T_c (см. рис. 3, 4) кривые напоминают S-образные реологические кривые дисперсных систем. Прямолинейный

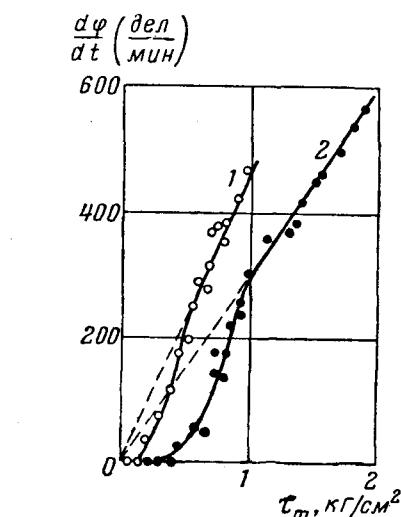


Рис. 4

Рис. 4. Реологические кривые неорганических стекол:

1 — ТФ-5, температура 630°; 2 — ЗС-5 «На», 650°

Рис. 5. Реологические кривые стекла «прокат» при различных температурах:

1 — 655°; 2 — 640°; 3 — 610°

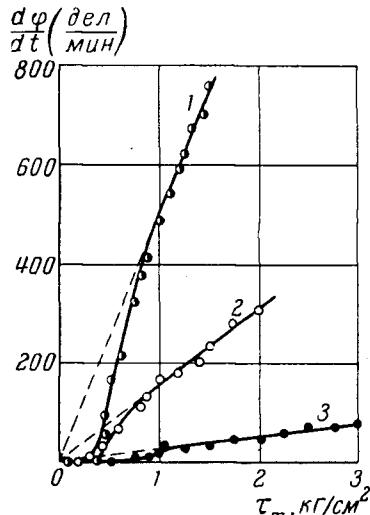


Рис. 5

участок на реологических кривых соответствует чисто вязкому течению с вязкостью η_m , подчиняющемуся закону Ньютона, что свидетельствует о полностью разрушенной структуре при больших напряжениях.

Выход на прямолинейный участок реологической кривой неорганических стекол связан с двумя явлениями: 1) общим для всех систем — разрушением структуры, о чем уже было сказано, и 2) с постепенным переходом при повышении напряжения к вязкому течению всей массы стержня.

Второе замечание требует пояснений. Напряжение сдвига при кручении стержня распределено так, что при переходе от точек, лежащих на оси стержня к точкам, лежащим на поверхности, напряжение сдвига возрастает (в соответствии с формулой (2) от 0 до τ_m). При напряжениях $\tau_m < \tau_0$ — весь стержень является «упругим», а при напряжениях $\tau_m > \tau_0$, где τ_0 — предел текучести, стержень разбивается на две области. Внешняя концентрическая область, лежащая между радиусами r и R , представляет собой высоковязкую жидкость. Внутренняя часть стержня с радиусом r деформируется еще как «упругое» тело¹. Вследствие этого течение осуществляется за счет внешней части стержня².

Величина радиуса r , разделяющего две области, определяется по формуле:

$$r = R \frac{\tau_0}{\tau_m},$$

откуда видно, что при возрастании τ_m радиус упругой области стремится к нулю.

При τ_m , превышающем τ_0 в несколько раз, влиянием внутренней упругой части стержня можно пренебречь и рассматривать стержень как вязкий. Это видно из рис. 3 и 4, где наблюдаются четкие линейные зависимости при больших τ_m . Поэтому для расчета данных (табл. 2) вязкости η_m мы воспользовались формулой, выведенной для однородного вязкоупругого стержня, подчиняющегося модели Максвелла.

В этом случае имеем во всех точках стержня

$$\gamma = \gamma_{\text{упр}} + \gamma_{\text{вяз}}; \quad \tau = \tau_{\text{упр}} = \tau_{\text{вяз}}.$$

Для установившегося процесса течения $\dot{\gamma}_{\text{упр}} = 0$, поэтому $\dot{\gamma}_{\text{вяз}} = \dot{\gamma}$. Используя формулы (2) и закон вязкого течения (4), получим формулу, которой рассчитывалась нами вязкость:

$$\eta_m = \frac{2Ml}{\pi R^4 da/dt}, \quad (5)$$

где da/dt определяется из наклона прямых на рис. 3—5.

Как было показано раньше [8], неорганические стекла в аномальном интервале находятся в высокоупругом (высокоэластическом) состоянии подобно полимерам, но при весьма малых напряжениях (ниже предела текучести). Предел текучести, определенный по термомеханическим кривым, имеет величину порядка 0,1—0,5 кГ/см². При напряжениях, превышающих предел текучести, высокоэластическая деформация у неорганических стекол не развивается, а обнаруживается вязкое течение.

Данные, полученные в этой работе, согласуются с результатами исследования деформационных свойств стекол выше T_c . Условный предел текучести, определенный из реологических кривых, для исследованных стекол, как видно из табл. 2, имеет тот же порядок величины. В той же

¹ С малым модулем сдвига, так как деформационное состояние материала выше T_c является (ниже предела текучести) высокоэластическим, как у полимеров.

² Эти рассуждения показывают, что неоднородное напряженное состояние при кручении стержня не позволяет получить реологические кривые в чистом виде (переходной области). Это обстоятельство, однако, не оказывается на всех дальнейших выводах.

таблице приведены величины вязкости η_m при температурах T' , указанных в предыдущем столбце, где T' — наименьшая температура, при которой высокоэластическая деформация достигает в процессе нагревания стекла (со скоростью 3 град/мин) своего наибольшего (равновесного) значения при напряжении ниже предела текучести [8]. Начиная с этой температуры высокоэластическая деформация при малых напряжениях достигает предельного значения, характерного для данного стекла и напряжения.

В прежних работах исследовались вязкие свойства неорганических стекол при напряжениях, далеко превышающих предел текучести, вследствие чего переход с уменьшением напряжения от свойств ньютоновской жидкости к свойствам высокоэластического тела оставался незамеченным, и измерялась только вязкость η_m . Вязкости η_m , рассчитанные по химическому составу стекла методом Охотина [2], и наши данные (табл. 2) близки.

Таблица 2

Порядковый номер стекла	Температура T' , °С ¹	Вязкость $\eta_m \cdot 10^{-10}$, пузы	Предел текучести, кГ/см ²
1	640	1,33	0,35
2	600	6,7	0,30
3	650	0,75	0,30
4	630	0,49	0,15
5	580	1,08	0,20

¹ T' — нижняя температурная граница площадки на термомеханической кривой, полученной при скорости нагревания 3 град/мин.

Во-первых, вязкость η_m резко возрастает с понижением температуры (при повышении температуры от 600 до 710° вязкость стекла «прокат» падает от $2,4 \cdot 10^{11}$ до $2,6 \cdot 10^8$ пузы).

Во-вторых, условный предел текучести тем ниже, чем выше температура. Это следует также из рис. 6, где реологические кривые этого же стекла для разных температур построены в подобранной системе координат таким образом, чтобы линейные участки кривых совпали.

Видно также (см. рис. 6), что чем ниже температура, тем при больших напряжениях наблюдается выход кривой на прямолинейный участок. Это свидетельствует о том, что пространственная сетка стекла тем прочнее, чем ниже температура, и для ее разрушения требуется большее напряжение.

Из данных для этого же стекла (рис. 7) определена энергия активации вязкого течения. В этих обычно принятых координатах для выражения температурной зависимости вязкости в аномальном интервале получается четкая линейная зависимость¹. Энергия активации, рассчитанная по этой прямой для стекла «прокат», равна 101 ккал/моль. Для боросиликатного стекла ЗС-5 На энергия активации по нашим данным равна 116 ккал/моль. По данным Охотина и Андрюхиной (лаборатория силикатных расплавов Института стекла), для стекла, близкого по химическому составу стеклу «прокат», получено значение энергии активации, равное 100 ккал/моль. В других работах [4] получены значения энергии активации того же порядка.

Эти значения не являются истинными значениями энергии активации вязкого течения расплавов, как показано Мюллером [3]. Согласно его теории вязкости силикатных расплавов, истинное значение энергии активации оказалось, примерно, в два — три раза меньше, что объясняется

¹ Следует иметь в виду, что определенная нами вязкость η_m относится к так называемой «равновесной» вязкости, поскольку испытания проводились при длительных наблюдениях.

неполным разрывом химических сил связи, ответственных за процесс вязкого течения.

В заключение коснемся вопроса о том, наблюдается ли у неорганических стекол ниже предела текучести (как и у дисперсных систем) ньютоновское течение с высокой вязкостью η_0 .

Кривая на рис. 8 представляет собой зависимость эффективной вязкости $\eta = \tau_m / \dot{\gamma}_m$ от напряжения сдвига. При малых напряжениях вязкость $\eta = \eta_0$ равна примерно 10^{13} пуз и постоянна в некоторой области напряжения. Она характеризует медленное течение стержня в высокоэластическом состоянии, тогда как вязкость η_m характеризует течение стержня в вязком состоянии¹.

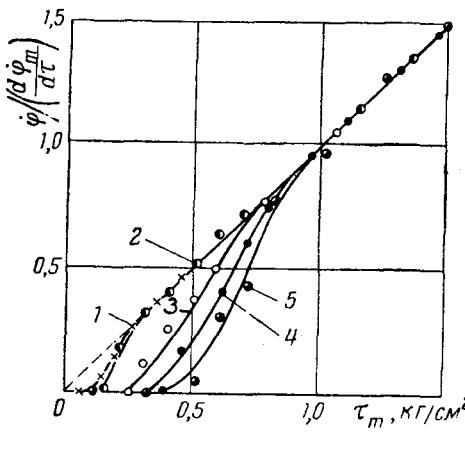


Рис. 6

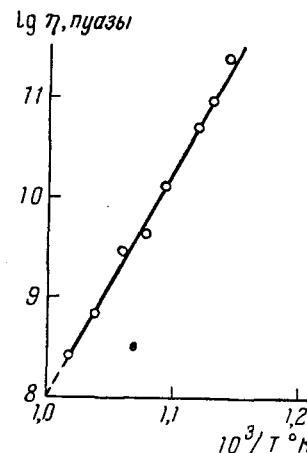


Рис. 7

Рис. 6. Реологические кривые того же стекла (рис. 5) при различных температурах в обобщенных координатах:
1 — 710°; 2 — 690°; 3 — 670°; 4 — 655°; 5 — 610°

Рис. 7. Зависимость между логарифмом вязкости и обратной температурой в аномальном интервале

Таким образом, из приведенных данных следует, что в нашей работе обнаружен новый факт — наличие реологических S-образных кривых у неорганических стекол в аномальном интервале. Такие же реологические кривые характерны для растворов полимеров и дисперсных систем, т. е. материалов, обладающих пространственной сеточной структурой.

Для чистых полимеров подобные реологические кривые не наблюдаются. Однако термомеханические кривые неорганических стекол сходны с таковыми для полимеров, причем модуль упругости в интервале высокой эластичности² в обоих случаях меньше модуля в стеклообразном состоянии на несколько десятичных порядков величины.

Следовательно, неорганические стекла в аномальном интервале, с одной стороны, проявляют свойства дисперсных систем, а с другой — полимеров. Из этих фактов с определенностью вытекает утверждение, что стекло представляет собою пространственную сетку, с которой и связано проявление выше T_c высокоэластических свойств ниже предела текучести. Низкое значение предела текучести свидетельствует о малой прочности пространственной сетки.

¹ Таким образом, применяемый метод позволяет измерить вязкости η_0 и η_m , соответствующие двум различным областям ньютоновского течения, но он непригоден для определения эффективной вязкости в переходной области напряжений сдвига из-за неоднородности напряженного состояния.

² Этот интервал температур соответствует площадке на термомеханической кривой.

Об элементах пространственной сетки — цепях в настоящее время трудно сказать что-либо определенное. В дисперсных системах цепочки образованы из коллоидных частиц, связанных между собой главным образом ван-дер-ваальсовыми силами; в полимерах цепи образованы химическими связями главной валентности. Вероятно, следует считать, что в неорганических стеклах имеются цепи, образованные связями главной валентности (кремнекислородные и др. цепочки). Однако, во-первых,

эти цепи имеют низкий молекулярный вес по сравнению с настоящими полимерами и разветвлены, и, во-вторых, они связаны в сетку слабыми связями. Поэтому пространственная сетка является непрочной, а предел текучести сильно зависит от температуры.

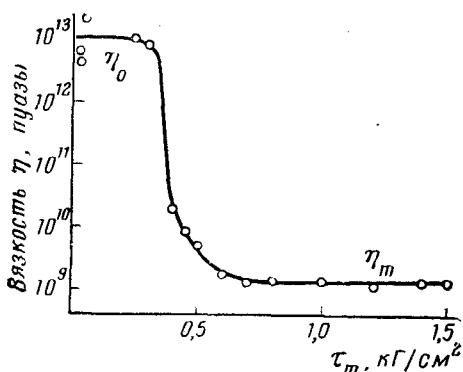


Рис. 8. Влияние напряжения сдвига на эффективную вязкость $\eta = \tau_m / \dot{\gamma}_m$ стекла «прокат» при температуре 655°

Выводы

1. Реологические кривые неорганических стекол выше температуры стеклования в аномальном интервале аналогичны реологическим кривым дисперсных систем и растворов полимеров.

2. Выше предела текучести необратимое течение стекла в аномальном интервале подчиняется ньютоновскому закону — течение происходит в материале с полностью разрушенной структурой. Ниже его, где вязкость достигает значений порядка 10^{13} пуз., наблюдается высокоэластическая деформация с модулем упругости на два — три порядка величины меньшим модулем упругости в стеклообразном состоянии.

3. Предел текучести неорганических стекол весьма мал (порядка $0,1 \text{ kG}/\text{cm}^2$), чем и объясняется то, что высокоэластические свойства у этих материалов проявляются в слабой форме. Низким значением предела текучести объясняется и то, что в прежних работах не были обнаружены высокоэластические свойства неорганических стекол.

4. Новые свойства неорганических стекол сближают их по строению, с одной стороны, с органическими полимерами, а с другой — с дисперсными системами. Вместе с тем, они указывают на более сложное и специфичное строение неорганических стекол.

Государственный институт стекла
Государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
1 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Lillie, J. Amer. Chem. Soc., 16, 619, 1933; 19, 45, 1936.
2. М. В. Охотин, Докл. АН СССР, 71, 527, 1960; Труды Всесоюзн. научн. исследов. ин-та стекла, 1954, № 34, 91.
3. Р. Л. Мюлле, Труды Томского госуд. ун-та, 145, 33, 1957; Ж. Физика твердого тела, 1, 346, 1959.
4. Б. А. Пospelov, Ж. физ. химии, 23, 2178, 1954; 29, 70, 1955; 33, 543, 1959.
5. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1950.
6. Г. М. Бартенев, Механические свойства и тепловая обработка стекла, Госстройиздат, 1960.
7. А. С. Еремеева, Стекло, информ. бюллетень ГИС, 1958, № 3, 30; 1959, № 1, 4; 1960, № 1, 19

8. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Коллоидн. ж., 21, 249, 1959; Высокомолек. соед., 2, 508, 1960.
 9. W. Philippoff, Kolloid Zs., 4, 71, 1935. Viskosität der Kolloide. Verl. von Steinkopff, Dresden — Leipzig, 1944.
 10. P. Rehbinder, Faraday Society Discussion, 1954, № 18, 151—160.
 11. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 17, 107, 1955.
 12. Л. А. Абдурагимова, П. А. Ребиндер, Н. Н. Серб-Сербина, Коллоидн. ж., 17, 184, 1955.
-

THE RHEOLOGICAL PROPERTIES ABOVE THE GLASS TEMPERATURE OF INORGANIC GLASSES AND THEIR STRUCTURE

G. M. Bartenev, A. S. Eremeeva

S u m m a r y

The rheological properties of inorganic glasses above the glass temperature T_g have been found to be similar to those of solutions of polymers and of disperse systems. Above a certain limiting shear stress (yield point) the viscous flow of glass obeys the Newtonian law; below this value the viscosity increases by several orders of magnitude. In this region of low stress high elastic deformation is observed with the shear modulus two — three orders of magnitude less than that for the glassy state. The yield point is very low ($\approx 0.1 \text{ kg/cm}^2$) so that the high elastic properties of the materials are manifested very weakly. This explains the fact that the high elastic properties of inorganic glasses were not discovered until the present. The structure of inorganic glasses has been discussed in connection with the similarity of their rheological curves to those of other systems with three dimensional networks.
