

Effect of the Ratio of SiO₂ and Al₂O₃ on the Viscosity and Crystallization of Non-Alkali Aluminoborosilicate Glasses at High Temperature*

Zhongqing Tian¹, Yukai Zhu¹, Weijiu Huang¹, Xun Du², Xilin Li¹

¹School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing

²Chongqing Polycomp International Corp., Chongqing

Email: hwj_surfacegroup@cqut.edu.cn

Received: Feb. 27th, 2013; revised: Mar. 24th, 2013; accepted: Apr. 5th, 2013

Copyright © 2013 Zhongqing Tian et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Effect of the ratio of SiO₂ and Al₂O₃ on the viscosity and crystallization of non-alkali aluminoborosilicate glasses at high temperature was investigated. The results showed that the viscosity, the fiber-drawing temperature and the activation energy for viscous flow were increased, the liquidus temperature was decreased and the difference between the fiber-drawing temperature & the liquidus temperature was increased with the ratio of SiO₂ and Al₂O₃ increased.

Keywords: Viscosity; Fiber-Drawing Temperature; Crystallization Template

硅铝比对无碱铝硼硅酸盐玻璃高温粘度和析晶性能的影响*

田中青¹, 朱昱恺¹, 黄伟九¹, 杜 迅², 李喜林¹

¹重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆

²重庆国际复合材料有限公司, 重庆

Email: hwjsurfacegroup@cqut.edu.cn

收稿日期: 2013年2月27日; 修回日期: 2013年3月24日; 录用日期: 2013年4月5日

摘 要: 研究了硅铝比对无碱铝硼硅酸盐玻璃高温粘度和析晶性能的影响。结果表明, 随着硅铝比的增加, 无碱铝硼硅酸盐系统玻璃的高温粘度、成型温度和粘滞活化能增加, 液相温度降低, 成型温度与液相线温度的差值增大。

关键词: 粘度; 成型温度; 析晶

1. 引言

以低介电常数玻璃纤维作为主要基础材料的覆铜板, 因其优异的介电性能而广泛用于高级计算机、通讯、卫星定位与接收系统等航空、航天与国防尖端工业部门^[1-5]。低介电常数玻璃纤维主要是无碱铝硼硅

酸盐系统, 比较典型的组成为: 50 wt%~56 wt%的 SiO₂, 12 wt%~16 wt%的 Al₂O₃, 18 wt%~28 wt%的 B₂O₃, 0 wt%~8 wt%的 CaO。在玻璃纤维成型过程中, 玻璃丝从漏嘴流出后被拉丝机以很快的牵引速度拉伸成微米级的玻璃纤维, 并迅速固化。在这个过程中, 玻璃液本身的粘度和结晶性能是纤维成型过程能否连续稳定的重要先决条件, 通常将玻璃粘度为 100

*资助信息: 本文受到重庆市科技攻关项目 CSTC2012gg-yyjs5007 和 CSTC2012gg-yyjsB50002 资助。

Pa·s 时玻璃液的温度称为成型温度或拉丝温度 T_w ，将玻璃长期保温析晶的最高温度称为液相温度线 T_L 。成型温度与液相线温度的差值越大，拉丝过程就越稳定，可减少飞丝、断头等影响生产正常进行的故障概率。玻璃的高温粘度和析晶性能与玻璃的组成密切相关。本文研究了 SiO_2 和 Al_2O_3 之比对无碱铝硼硅酸盐玻璃高温粘度和析晶性能的影响。

2. 实验

2.1. 玻璃的熔制

熔制玻璃所用原料为叶腊石、高岭土、硼酸、萤石等粉料。按表 1 所示的玻璃组成计算出各原料配比，然后在电子天平上进行称量。将称量好的原料装入球磨机干混 6 h。将混合好的配合料倒入铂金坩锅中，在箱式电阻炉内加热到 1550°C 熔融，并保温 6 h。取出后立即放入冷水中淬冷。

2.2. 高温粘度测试

取 70~100 g 玻璃样品，放入铂金容器中，采用 BROOKFIELD 粘度仪(旋转法)测定了玻璃的高温粘度。

2.3. 析晶性能测试

将玻璃加工成直径约为 3 mm 棒料，置放于泥舟中，用梯温炉法测定玻璃的液相线温度。

3. 结果与分析

3.1. 高温粘度

玻璃纤维生产过程中，玻璃的成型性能与粘度和

Table 1. Chemical composition of glass (wt%)
表 1. 玻璃的组成(wt%)

组分	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		
	3.26	3.88	4.70
SiO_2	50.49	52.45	54.41
Al_2O_3	15.49	13.53	11.57
CaO	6.76	6.76	6.76
B_2O_3	24.80	24.80	24.80
F_2	1.47	1.47	1.47
其它	0.99	0.99	0.99

温度之间的关系(η -T)密切相关。随着温度的增加，玻璃的粘度会降低。一般而言，玻璃液高温粘度和温度的关系可用阿累尼乌斯方程表示^[6]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中， η 为粘度， η_0 为常数，E 为质点粘滞活化能，R 为气体常数，T 绝对温度。图 1 是不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时无碱铝硼硅酸盐系统玻璃的高温粘度。从图中可以看出，随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加，玻璃的高温粘度增加。在无碱铝硼硅酸盐熔体中，玻璃结构网络的连接程度、网络修饰体的种类、含量及配位数都与粘度有关。 SiO_2 在无碱铝硼硅酸盐系统中主要以硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的形式存在，形成连接网络，增加熔体的粘度。 Al_2O_3 在玻璃中有 4 和 6 两种配位状态。当 Al^{3+} 离子处于铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 中，与硅氧四面体组成统一的网络，形成复杂的铝硅氧阴离子团，使玻璃结构趋于紧密，从而使粘度迅速增大；当 Al^{3+} 离子处于铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 中，则是处于网络之外，破坏了网络的连接程度，起到降低熔体粘度的作用^[7]。 Al^{3+} 离子的配位状态主要取决于熔体中碱金属或碱土金属氧化物提供游离氧的数量。在本文研究的范围内，由于碱及碱土金属氧化物含量较低，因此 Al^{3+} 离子主要处于铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 中，处于网络之外，起到降低粘度的作用。因此随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加，熔体中 $[\text{SiO}_4]$ 的比例增加， $[\text{AlO}_6]$ 的比例降低，熔体的粘度增加。

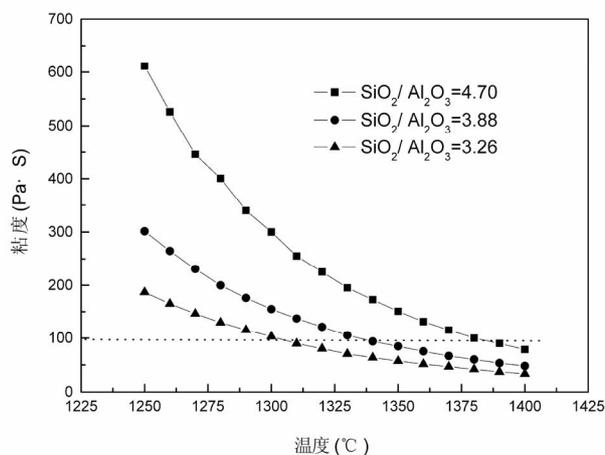


Figure 1. Viscosity of glass at high temperature for different ratio of SiO_2 and Al_2O_3
图 1. 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时玻璃的高温粘度

从式(1)中可以看出,玻璃液的粘度主要决定于温度和粘滞活化能,并且随温度的升高,按指数关系递减。当粘滞活化能为常数时,玻璃液粘度和温度之间的关系如下式:

$$\lg \eta = \lg \eta_0 + \frac{E}{KT} \quad (2)$$

即 $\lg \eta$ 与 $1/T$ 成简单的线性关系。粘滞活化能是质点在熔体中从一个位置移向另一个位置时克服的位能势垒。以 $\lg \eta$ 和 $1/T$ 作图,如图 2 所示。对数据进行拟合,可以计算出粘滞活化能,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加,粘滞活化能增加。这是因为粘度的增加使得质点运动克服的位能势垒变大。

根据拟合的结果,可以计算出不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时的成型温度。从图 3 中可以看出,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加,玻璃的成型温度增加。这是熔体粘度的增加而导致的必然结果。

3.2. 析晶性能

析晶是指玻璃中产生晶体的过程。对玻璃纤维生产来讲,在到达成型温度之前的冷却过程中以及在成型温度区域中均有析晶的危险。在玻璃纤维成型过程中,通常要求成型温度与液相温度的差值(记为 ΔT)大于 50°C 。表 3 是不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时玻璃的液相温度和 ΔT 值。从表 3 中可以看出,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加,液相温度降低,有效地阻止了玻璃熔体

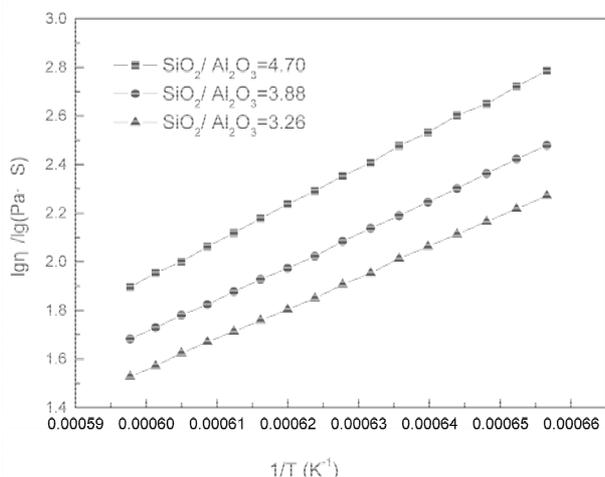


Figure 2. Relation curve between $\lg \eta$ and $1/T$ for different ratio of SiO_2 and Al_2O_3
图 2. 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时玻璃的 $\lg \eta$ 和 $1/T$ 关系曲线

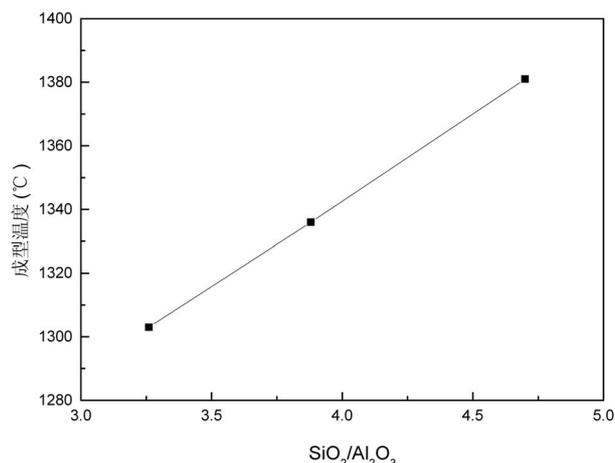


Figure 3. Fiber-drawing temperature for different ratio of SiO_2 and Al_2O_3
图 3. 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时玻璃的成型温度

Table 2. Fitting value of the activation energy for viscous flow
表 2. 粘程活化能数据拟合值

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\lg \eta_0$	$\frac{E}{R} (K \cdot \text{mol}^{-1})$	$E (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数
3.26	-6.032	12647.0	105147.1	0.9999
3.88	-6.419	13545.9	112620.6	0.9999
4.70	-7.133	15107.7	125605.4	0.9999

Table 3. Liquidus temperature and ΔT for different ratio of SiO_2 and Al_2O_3
表 3. 不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值时玻璃的液相温度和 ΔT

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	成型温度($^\circ\text{C}$)	液相温度($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)
3.26	1303	1252	51
3.88	1336	1200	136
4.70	1381	1001	380

的析晶。从热力学上看,玻璃相的自由焓高于晶体,玻璃态是不稳定的,但是从动力学上讲,玻璃粘度很大,转变为晶体的概率很小,实际上不能自发地转化为晶体。只有在一定的外界条件下,克服由玻璃态转化为晶态的势垒,才能使玻璃析晶。在相同温度时,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加,熔体的粘度增加,阻碍了晶核的形成与长大。只有温度降低后,才能降低由玻璃态转化为晶态的势垒,从而使玻璃析晶。从表 3 中还可以看出,随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加, ΔT 值提高。当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值为 3.26 时,虽然其成型温度较低,但是 ΔT 值也较低,只有 51°C 。当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值为 4.70 时,虽然其 ΔT 值最高,达到了 380°C ,

但是成型温度也达到了 1381℃，生产的难度大大增加。当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值为 3.88 时，其成型温度为 1336℃， ΔT 值为 136℃，综合性能较佳，有利于玻璃纤维的拉丝成型作业。

4. 结论

1) 随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加，无碱铝硼硅酸盐系统玻璃的高温粘度和成型温度增加。

2) 随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加，无碱铝硼硅酸盐系统玻璃的粘滞活化能增大。

3) 随着 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增加，无碱铝硼硅酸盐系统玻璃的液相温度降低，成型温度与液相线温度的差值增大。

参考文献 (References)

- [1] 王中俭, 陈兴芬, 胡一晨等. 电子玻璃纤维介电性能和工艺参数的研究[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(5): 662-664, 669.
- [2] 徐言超, 岳云龙, 于晓杰, 陈现景等. 正交实验研究硼铝硅玻璃的介电性能[J]. 绝缘材料, 2007, 40(3): 48-51.
- [3] 沈龙. 印制电路板的新玻璃成分[J]. 玻璃纤维, 2002, 3: 14-15.
- [4] 杨盟辉. 高频 PCB 基材介电常数与介电损耗的特性与改性进展[J]. 印制电路信息, 2009, 4: 27-31.
- [5] 欧辉生. 国内外电子级玻璃纤维生产现状及市场发展趋势[J]. 印制电路板信息, 2005, 9: 23-25.
- [6] P. Choudhury, S. K. Pal and H. S. Ray. On the prediction of viscosity of glasses from optical basicity. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(1): 1-5.
- [7] 段仁官, 梁开明, 顾守仁等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统剥离晶化时析晶相及 TiO_2 的作用机理预测和研究[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(3): 305-311.