

К. А. Костанян, С. А. Камалян и С. А. Бежанян

Плотность натрово-боросиликатных стекол в расплавленном состоянии

Знание плотности стекол в расплавленном состоянии необходимо для расчетов ряда физико-химических свойств: коэффициента поверхностного натяжения, вязкости, термического расширения, эквивалентной электропроводности и др. величин. Знание плотности в расплавленном состоянии во многом помогает также в разрешении ряда вопросов, связанных со стекловарением. В вапных стекловаренных печах имеют место перемещения стекломассы вследствие различного удельного веса в различных частях бассейна, вызванных разностью температур и неоднородностью стекла.

Возникающие в стекломассе неуправляемые конвекционные потоки являются причиной несовершенства вапных печей [1].

Плотность расплавленных стекол и силикатов исследована недостаточно. В литературе отсутствуют данные для расчета плотности расплавленных стекол, в том числе данные измерения плотности натрово-боросиликатных стекол.

В настоящей работе приведены данные по измерениям плотности 22 натрово-боросиликатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в температурном интервале $800-1000^\circ\text{C}$, многие из которых составляют основу большинства промышленных щелочных боросиликатных стекол.

Измерения плотности стекол производились по методу гидростатического взвешивания шарика в расплавленной стекломассе. Платиновый шарик (диаметр 15 мм) взвешивался в расплавленной стекломассе вместе с частью платинового хвостика (длина 36,8 мм, диаметр 0,9 мм).

Исследуемые расплавы получались плавлением кусочков стекол в платиновом или корундовом тигле объемом 70 мл. Стекла заранее были сварены в двухлитровых кварцевых тиглях в керосиновой пламенной печи. Для составления шихты применялись промытый и обработанный соляной кислотой люберецкий кварцевый песок, химически чистые борная кислота и сода. Измерения велись в электрической тигельной печи типа ТГ—1 и в силитовой печи с четырьмя силитовыми стержнями. Взвешивание шарика аналитическими весами „АД—200“ производились по достижении гомогенности и однородности расплава. Постоянство температуры достигалось регулировочным трансформатором.

Плотность определялась по следующей формуле [2]:

$$d_t = \frac{M_1 - (M_2 - 0,0001\sigma)}{V_1}$$

где d_t — плотность расплавленной стекломассы в $г/см^3$,

M_1 — вес шарика с частью погружаемого в расплав хвостика в воздухе в $г$.

M_2 — вес шарика с частью погружаемого в расплав хвостика в расплаве в $г$.

σ — поверхностное напряжение в $дин/см$.

V_1 — объем шарика в $см^3$.

Значение σ получали расчетным путем по формуле Аппена [3].

В расчетах поверхностного напряжения принято значение усредненного парциального коэффициента поверхностного натяжения V_2O_3 , равное 300. Для всех стекол в измеряемом температурном интервале получались значения σ , лежащие в пределах 285—315 $дин/см$. Ошибка в принятом значении коэффициента поверхностного натяжения V_2O_3 незначительно влияет на изменение величины плотности, например, изменение парциального коэффициента на 100 вызывает изменение плотности лишь на 0,0001 $г/см^3$.

На рисунках 1 и 2 приведены сравнения наших данных по измерениям плотности борного ангидрида и буры с данными других исследователей [4, 5].

Составы исследованных натрово-борсиликатных стекол с содержаниями в весовых процентах Na_2O —40, 30, 20, 10 приведены на рисунке 3. Разность между синтетическими и аналитическими данными лежит в пределах 2,5%. Результаты измерений приведены в таблице. Некоторые стекла (№ 7—13) были измерены повторно; расхождения составляют не более 4—5%. На рисунке 4 дана зависимость плотности от температуры для стекол № 3, 6, 14, 17 с содержаниями (в весовых процентах) Na_2O соответственно 40, 30, 20, 10. Как видно из приведенного рисунка, для указанных стекол имеет место прямолинейная зависимость плотности от температуры в температурном интервале 800—1000°. Аналогичная зависимость наблюдается также и для других исследованных стекол.

На рисунке 5 а, б, в и г приведены зависимости плотности от состава при 1000° для стекол с 40, 30, 20 и 10%-ными содержаниями Na_2O . На осях ординат на графиках указаны данные Шарциса и др. [4, 6]. Некоторые значения плотности стекол на графиках получены интерполяцией как данных Шарциса и др., так и наших измерений. Сильно отклоняются от наблюдаемой закономерности изменения плотности при 1000° стекла № 10 и 18, несмотря на повторные измерения. Причина такого расхождения нами не выяснена.

Из построенных кривых зависимости плотности от состава видно, что с уменьшением весового соотношения $V_2O_3 : SiO_2$ в составе стекол плотность при 1000° возрастает. На изотермах плотности при содер-

Таблица

№№ стекол и их состав в весов. %	Т. в С	Плотность в $г/см^3$	№№ стекол и их состав в весов. %	Т. в С	Плотность в $г/см^3$
1	1000	2.106	4	1000	2.044
Na ₂ O—40	980	2.121	Na ₂ O—30	900	2.064
B ₂ O ₃ —40	967	2.129	B ₂ O ₃ —60	860	2.072
SiO ₂ —20	940	2.141	SiO ₂ —10	800	2.107
	900	2.159		760	2.123
	860	2.179			
	800	2.230			
2	1005	2.129	5	1000	2.131
Na ₂ O—40	940	2.154	Na ₂ O—30	900	2.122
B ₂ O ₃ —30	895	2.181	B ₂ O ₃ —50	850	2.142
SiO ₂ —30	850	2.201	SiO ₂ —20	800	2.160
	800	2.222			
3	1000	2.199	6	1000	2.102
Na ₂ O—40	940	2.221	Na ₂ O—30	950	2.122
B ₂ O ₃ —20	890	2.238	B ₂ O ₃ —40	900	2.146
SiO ₂ —40	840	2.251	SiO ₂ —30	860	2.169
	800	2.279		800	2.199
				755	2.228
7	1000	2.309	11	943	2.158
Na ₂ O—30	960	2.326	Na ₂ O—20	920	2.174
B ₂ O ₃ —30	900	2.345	B ₂ C ₁ —60	895	2.179
SiO ₂ —40	847	2.358	SiO ₂ —20	875	2.182
	800	2.389		860	2.188
	750	2.405		845	2.192
				825	2.199
				800	2.206
8	1000	2.339	12	1000	2.165
Na ₂ O—30	950	2.357	Na ₂ O—20	900	2.197
B ₂ O ₃ —20	900	2.369	B ₂ O ₃ —50	820	2.228
SiO ₂ —50	850	2.380	SiO ₂ —30		
	800	2.397			
9	1000	2.315	13	1035	2.213
Na ₂ O—30	950	2.329	Na ₂ O—20	1000	2.256
B ₂ O ₃ —10	900	2.335	B ₂ O ₃ —40	920	2.276
SiO ₂ —60	850	2.355	SiO ₂ —40		
	800	2.374			
10	1080	2.264	14	1000	2.313
Na ₂ O—20	1000	2.289	Na ₂ O—20	950	2.325
B ₂ O ₃ —70	950	2.302	B ₂ O ₃ —30	900	2.336
SiO ₂ —10			SiO ₂ —50	850	2.356
15	1220	2.238	20	1120	2.030
Na ₂ O—20	1120	2.261	Na ₂ O—10	1050	2.036
B ₂ O ₃ —20	1080	2.278	B ₂ O ₃ —50	1000	2.040
SiO ₂ —60	1050	2.286	SiO ₂ —40		
17	1000	1.944	22	1120	2.190
Na ₂ O—10	950	1.949	Na ₂ O—10	1060	2.205
B ₂ O ₃ —80	900	1.958	B ₂ O ₃ —40		
SiO ₂ —10	850	1.963	SiO ₂ —50		
18	1000	2.241	23	1270	2.235
Na ₂ O—10	950	2.248	Na ₂ O—10	1210	2.240
B ₂ O ₃ —70			B ₂ O ₃ —30		
SiO ₂ —20			SiO ₂ —60		
19	1000	2.040	24	1300	2.270
Na ₂ O—10	940	2.080	Na ₂ O—10	1230	2.290
B ₂ O ₃ —60			B ₂ O ₃ —20		
SiO ₂ —30			SiO ₂ —70		

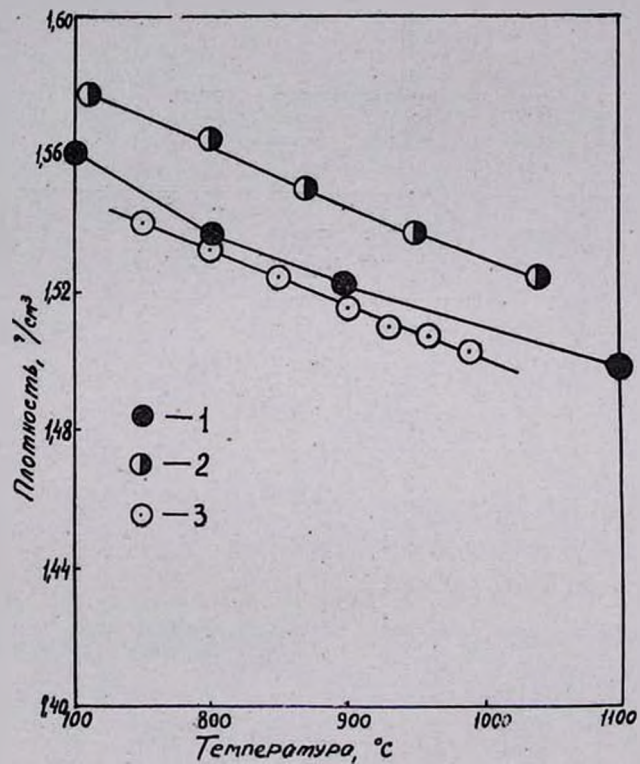


Рис. 1. Зависимость плотности V_2O_5 от температуры. 1—данные Шарциса и др. [4], 2—данные Пей Чиндж-Ли и др. [5], 3—наши данные.

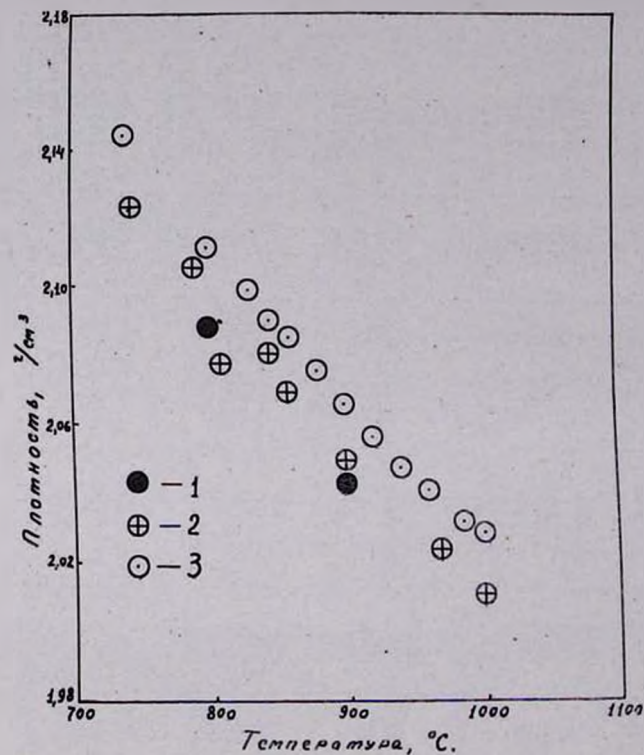


Рис. 2. Зависимость плотности $Na_2B_4O_7$ от температуры. 1—данные Шарциса и др. [4], 2—наши данные при понижении температуры, 3—наши данные при повышении температуры.

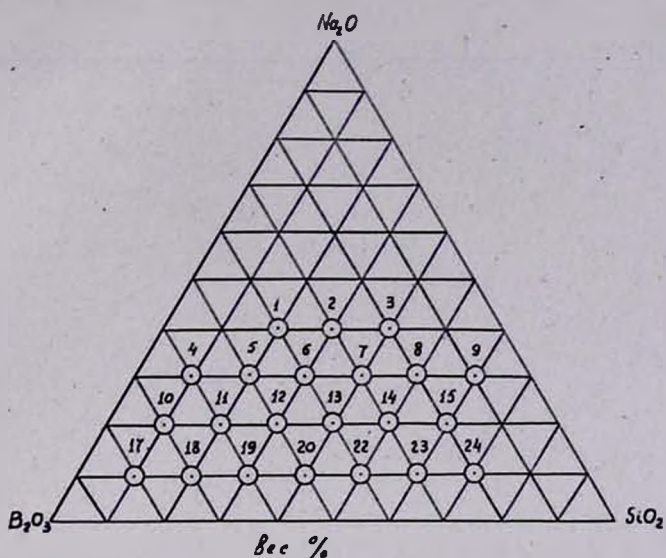


Рис. 3. Составы исследованных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

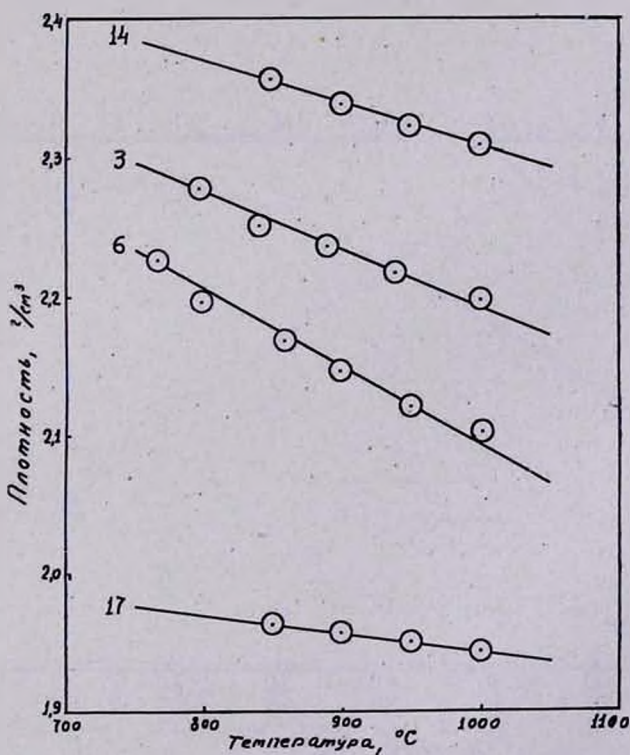
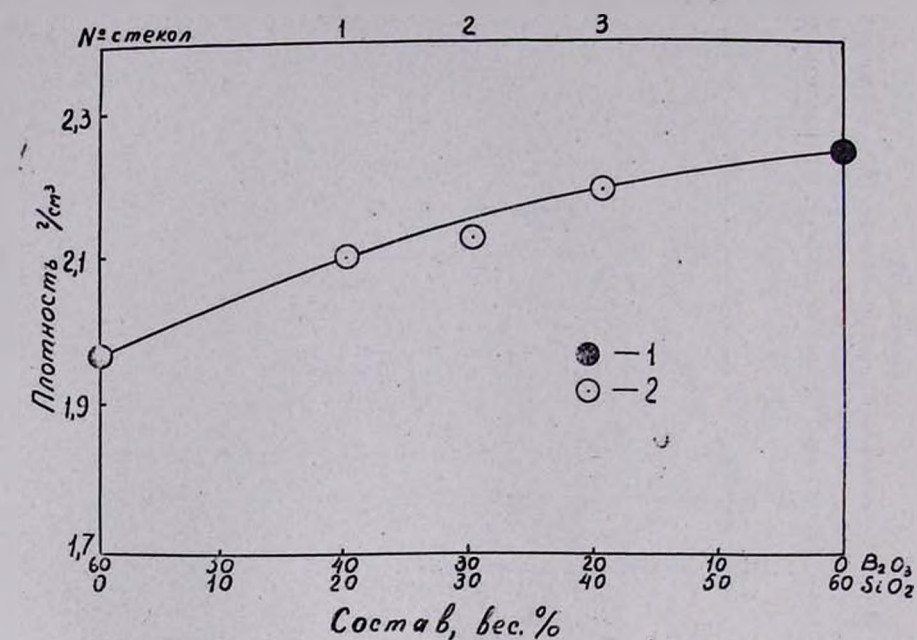
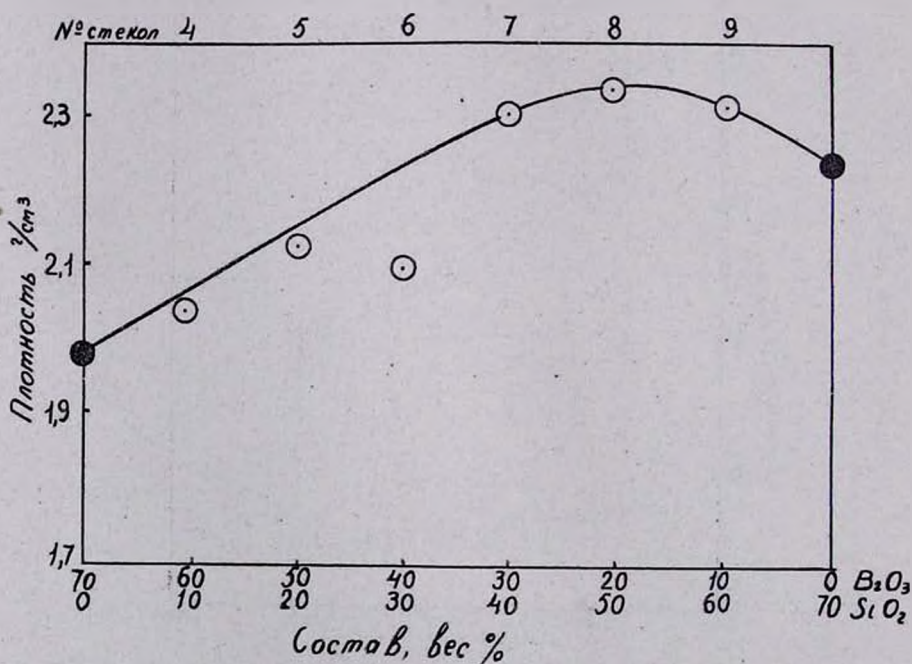


Рис. 4. Зависимость плотности от температуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием в весовых процентах Na_2O —40 (стекло № 3), 30 (стекло № 6), 20 (стекло № 14), 10 (стекло № 17).

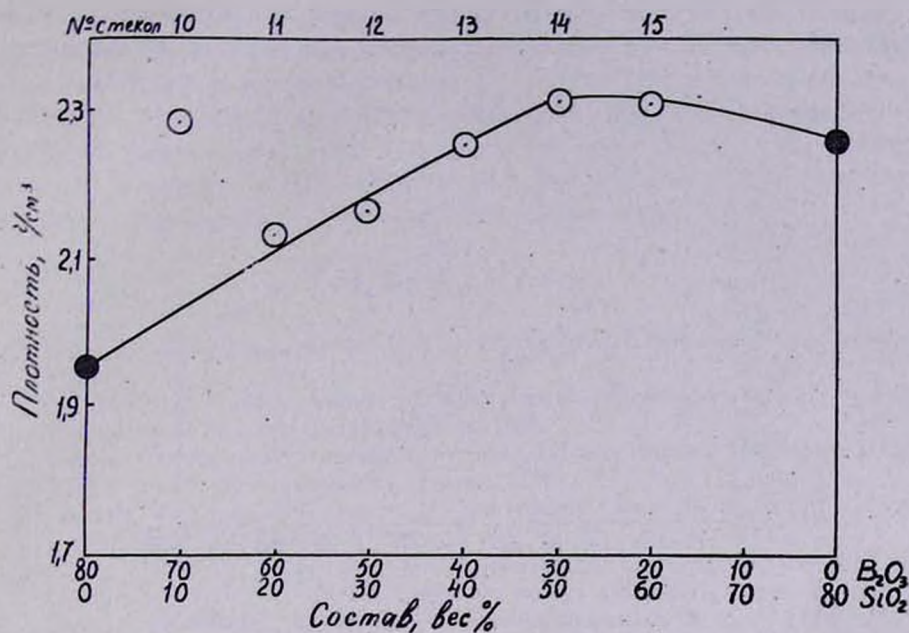


а

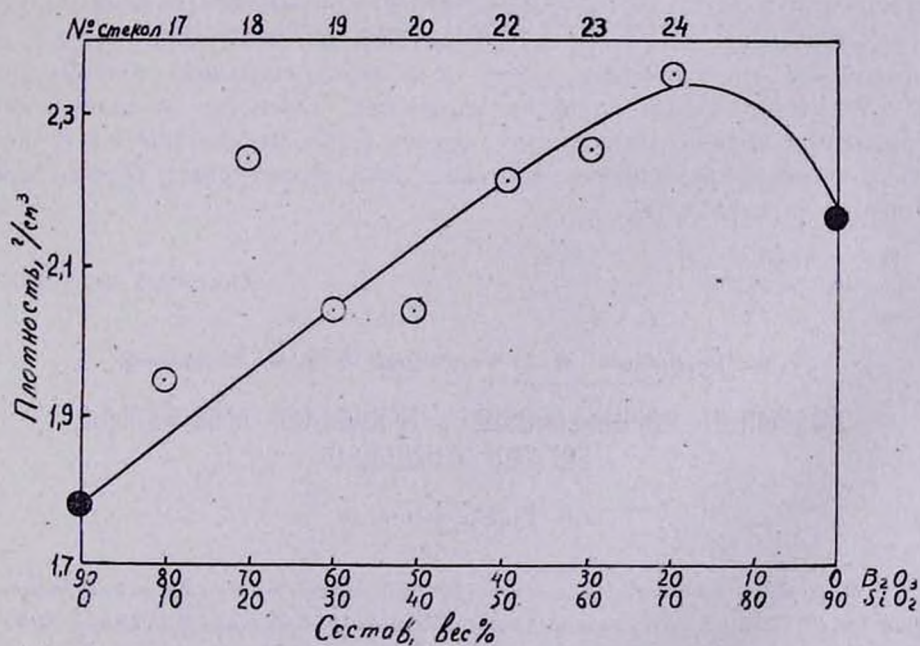


б

Рис. 5. Зависимость плотности от состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для 1000° при содержании Na_2O в весовых процентах: а) 40, б) 30.



в



г

в) 20 и г) 10. 1—данные Шарциса и др. [4, 5], 2—наши данные.
Сверху по вертикали указаны номера стекол.

жании 10, 20 и 30% Na_2O наблюдаются максимумы. Особенно резко он выражен у стекол с 10%-ным содержанием Na_2O . Такая же закономерность изменения плотности от состава наблюдается и при 800.

Сравнение кривых изменения плотности от состава в расплав-

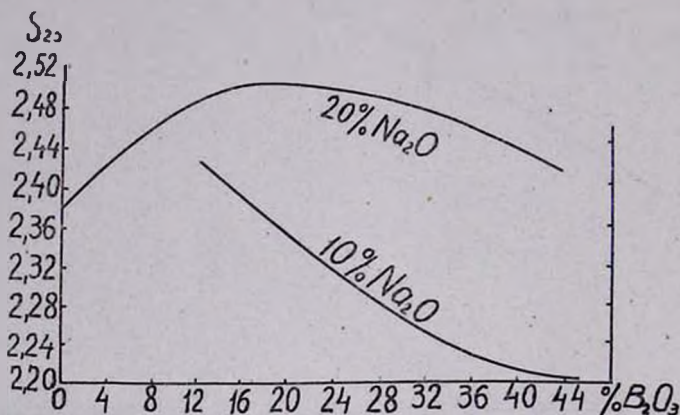


Рис. 6. Плотность стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (вес %) в твердом состоянии по данным Инглиша и Тернера, S_{25} —плотность при 25.

ленном и твердом [7] (рис. 6) состояниях натрово-боросиликатных стекол с 10 и 20%-ным содержанием Na_2O показывает сходство характеров изменения плотности в зависимости от содержания B_2O_3 , т. е. максимумы на изотермах лежат в области составов, содержащих 15—30% B_2O_3 . Такой характер изменения плотности от содержания борного ангидрида, по-видимому, связан с так называемой аномалией бора, вызываемой наличием в стекле двух структурных образований борного ангидрида [8].

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 30 VI 1961

Կ. Ա. Կոստյան, Ս. Ա. Կամալյան և Ս. Ա. Բեժանյան

ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԲՈՐԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽՏՈՒՅՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պտուխյան որոշման հիդրոստատիկ մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրված են 22 նատրիումի բորասիլիկատային ապակիների խտությունները 800—1300°C ջերմաստիճանային ինտերվալում: Ապակիների բաղադրությունները ցույց են տրված 3 նկարում:

Պարզված է, որ այդ ապակիների խտության ջերմաստիճանային կախումը ուսումնասիրված ինտերվալում արտահայտվում է ուղիղ գծով (նկ. 4): Պարզված է նաև, որ խտությունը $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ հարաբերության փոքրացումից

աճում է և B_2O_3 պարունակության $15-30^0_0$ -ի դեպքում հասնում է առավելագույն խտության, որն ավելի պարզորոշ է Na_2O -ի 10, 20 և 30 տոկոս պարունակության դեպքում (նկ. 5):

$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ սխեմայի ապակիների խտության և բաղադրության միջև նման կախում տեղի ունի նաև կարծր վիճակում (նկ. 6): Այս հանգամանքը բացատրվում է բորի կորդինացիոն թվի փոփոխությամբ, որը գրականության մեջ հայտնի է բորի անոմալիա անվան տակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Технология стекла, под редакцией И. И. Китайгородского. Промстройиздат, Москва, 1951.
2. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова, Физическая химия расплавленных солей. Металлургия, Москва, 1957.
3. А. А. Аппен, Расчет свойств силикатных стекол, Информационное сообщение ЦБТИ МПСМ СССР, Промстройиздат, Москва, 1956.
4. I. Chatsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 36, 2, 35 (1953) [Хим. и хим. технолог. 56, 1953].
5. Pei-Ching Li, Anil C. Ghose, Gouq-Jen Su, Physics and Chemistry of Glass: 1, 6, 198 (1960).
6. I. Chatsis, W. Capps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc. 35, 6, 155 (1952) [Хим. и хим. технолог. 2, 79 (1953)].
7. S. English, W. E. C. Wurner, Jn. Soc. Glass. Techn. 7, 155 (1923) (из монографии „Диаграммы стеклообразных систем“, Мивск, 1959).
8. J. Biscoe, B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21, 287 (1938); Л. И. Демкина, Исследование зависимости свойств стекол от их состава. Оборонгиз, Москва [1958].