

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.14+54—143+666.112.2

О ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и Э. К. КАРАПЕТЯН

Измерена плотность некоторых свинцовых стекол в расплавленном состоянии методом удерживаемого шарика. Результаты представлены в виде таблиц, графиков. Обсуждается зависимость плотности от температуры, которая хорошо описывается уравнениями

$$d = \frac{d_0}{1 + 3\alpha t} \quad \text{и} \quad d = d'_0(1 - 3\alpha't).$$

Среди физических свойств расплавленных стекол плотность занимает важное место. Знание значений ее необходимо при решении ряда теоретических и практических вопросов при расчете кинематической вязкости, поверхностного натяжения, эквивалентной электропроводности, определении конвекционных потоков в стекловаренных печах и пр. Несмотря на это, плотность расплавленных стекол изучена очень мало. Отчасти это можно объяснить затруднениями, связанными с методикой ее измерения.

В литературе описано несколько методов измерения плотности расплавленных силикатов [1—3]. Метод измерения плотности в расплавленной соли [1] применим только при определенных температурах. В области высоких температур хлориды щелочных металлов признаны наиболее подходящими для этого метода, так как они очень мало взаимодействуют со стеклом и имеют близкую с ним температуру плавления (сильно испаряются). Метод гидростатического взвешивания дает хорошо воспроизводимые данные лишь при малых вязкостях (высоких температурах) [2]. В области высоких вязкостей точное взвешивание становится невозможным, отчего снижается точность определения плотности.

Относительно свободен от недостатков, присущих другим методам, описанный Шартсисом и Спинером [4] метод удерживаемого шарика, позволяющий измерять плотность в довольно широком температурном интервале (примерно до вязкостей в 5000 пуаз).

Наши измерения были выполнены методом удерживаемого шарика [4—6].

На рисунке 1 приведено сравнение наших результатов измерения плотности борного ангидрида с данными других исследователей [7].

Некоторый разброс данных следует объяснить, помимо неточности метода, также тем, что качество борного ангидрида, использованного разными исследователями, неодинаково. Пей Чин Ли с сотрудниками [7] показали, что выбор сырья для получения борного ангидрида

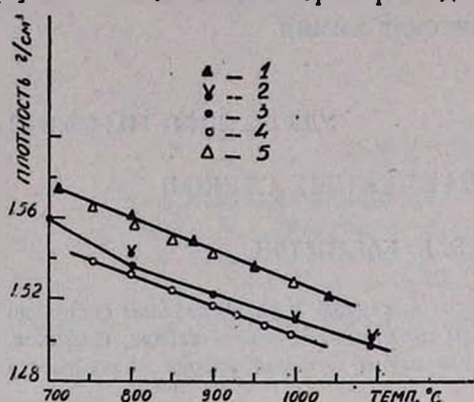


Рис. 1. Плотность B_2O_3 в зависимости от температуры по данным разных исследователей: 1) Пей Чин Ли и сотр. [7]; 2) Маккензи [10]; 3) Шартсиса и сотр. [11]; 4) Костянян, Камалаян и Бежаниян [12]; 5) наши данные.

может заметно сказаться на величине плотности. Источником B_2O_3 в наших исследованиях являлась химически чистая борная кислота. Дегидратация велась при $1400^\circ C$.

В таблице 1 приведены составы некоторых стекол наших опытов.

Температурная зависимость плотности в исследованном интервале температур хорошо описывается формулой:

$$d = \frac{d_0}{1 + 3\alpha t} \quad (1)$$

Значения d_0 и α для стекол таблицы 1, вычисленные по методу наименьших квад-

ратов, приведены в таблице 2. Расхождение экспериментальных данных с рассчитанными по формуле (1) равно в среднем $0,16\%$, что находится в пределах ошибки эксперимента. Величина α (имеющая смысл коэффициента линейного расширения) меняется для исследованных стекол от $135 \cdot 10^{-7}$ до $1200 \cdot 10^{-7}$, в то время как коэффициенты линейного расширения тех же стекол в твердом состоянии, рассчитанные по аддитивной формуле, меньше и меняются в пределах от $60 \cdot 10^{-7}$ до $120 \cdot 10^{-7}$. Это различие видно также на рисунке 2, где показана температурная зависимость плотности для стекол 60 (а)

Таблица 1

Составы стекол (вес. %)

Стекла	О к и с л ы						
	SiO_2	K_2O	Na_2O	B_2O_3	BaO	ZnO	PbO
48	60	25	—	—	—	—	15
40 (d)	64,83	15,17	—	—	—	—	20
54 (a)	22,5	—	7,5	—	—	—	70
57	30	—	—	—	—	—	70
60 (a)	15	5	—	—	—	—	80
21	65	25	—	—	15	—	—
PBR-3	—	—	—	35,74	—	6,96	57,28

и PBR-3 в широком температурном интервале. Кривые имеют вытянутую S-образную форму, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными (см. например [5], „Справочник по производству стекла“, [8]).

В литературе [2, 8, 9] имеются данные о прямолинейной зависимости плотности расплавленных стекол от температуры

$$d = d'_0 (1 - 3\alpha' t). \quad (2)$$

Значения d'_0 и α' для стекол таблицы 1 приведены в третьем и четвертом столбцах таблицы 2.

Расхождение экспериментальных данных с формулой (2) в среднем составляет 0,21%, что также лежит в пределах ошибки эксперимента. Расхождение с экспериментом, однако, больше, чем в случае применения формулы (1). Этого следовало ожидать, так как формула (2) является приближением формулы (1). Действительно, ввиду малости величины $3\alpha t$, по сравнению с единицей, выражение $\frac{1}{1 + 3\alpha t}$ можно разложить в степенной ряд:

$$\frac{1}{1 + 3\alpha t} = 1 - 3\alpha t + 9\alpha^2 t^2 - \dots$$

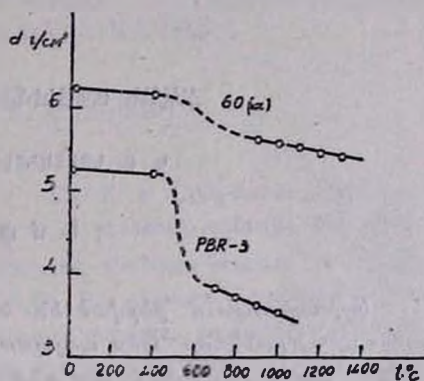


Рис. 2.

Таблица 2

Стекла	d_0	$\alpha \cdot 10^7$	d'_0	$\alpha' \cdot 10^7$
48	2,619	134	2,676	179,3
40 (d)	2,957	299,4	2,923	241
54 (a)	4,762	193,3	4,745	170
57	4,960	112,2	5,068	170,3
60 (a)	6,109	315,6	6,046	257,3
21	2,749	382	2,708	299,3
PBR-3	2,785	1197,5	4,612	808

Если отбросить в разложении все члены, начиная с третьего, то получим формулу (2). Для стекол с высоким коэффициентом линейного расширения погрешность при отбрасывании в разложении членов высших порядков увеличивается. Отсюда следует, что формула (2) для таких стекол должна давать большее расхождение с экспериментом, что и наблюдалось на практике. В то же время расхождение

экспериментальных данных с формулой (1) практически не зависит от величины линейного расширения стекла. Из этого следует, что формула (1) более точно описывает температурную зависимость плотности расплавленных стекол.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 28 II 1966

ՀԱՎԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ և Է. Կ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում բերված են հալված վիճակում մի քանի ապակիների (բաղադրությունները տես աղյուսակ 1) խտության չափման արդյունքները պահվող գնդի մեթոդով: Այդ մեթոդը հնարավորություն է տալիս ապակու խտությունը չափել ավելի բարձր ճշտությամբ և համեմատաբար ավելի լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում: Ցույց է տրված, որ հալած ապակիների խտության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է (1) կամ (2) հավասարումներով (հաստատունների արժեքները՝ աղյուսակ 2):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1956.
2. О. К. Ботвинкин, Физическая химия силикатов, Промстройиздат, Москва, 1955.
3. С. Н. Попель, О. А. Есин, ЖПХ, 29, 651 (1956).
4. L. Shartsis, S. Spinner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 176 (1951),
5. В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Госхимиздат, Москва, 1963; Справочник по производству стекла, Гос. изд. лит. по строит., архит. и стройматериалам, Москва, 1963.
6. J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, J. L. White, Trans. Faraday Soc., 52, 299 (1956).
7. Pel Ching Li, Anil C. Ghose, Goug-Jen Su. Phys. Chem. Glass, 1, 198 (1960).
8. К. А. Костянян, К. С. Саакян, О. К. Геокчян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 357 (1964).
9. В. Т. Маринина, Влияние сульфата натрия на поверхностные свойства стекла, Гизлегпром, Москва, 1940.
10. J. D. Mackenzie, Trans. Faraday Soc., 52, 1564 (1956).
11. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 35 (1953).
12. К. А. Костянян, С. А. Камалян, С. А. Бежанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 319 (1961).