

Владимирский государственный университет

А.И. ХРИСТОФОРОВ, И.А. ХРИСТОФОРОВА

**РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ СТЕКОЛ**

Учебное пособие

Владимир 2004

Министерство образования Российской Федерации  
Владимирский государственный университет

А.И. ХРИСТОФОРОВ, И.А. ХРИСТОФОРОВА  
РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

Учебное пособие

Владимир 2004

УДК 666.11.01

X 93

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
главный специалист научно-исследовательского института стекла  
ОАО “Стеклохолдинг”

*Ю.А. Гуляян*

Кандидат технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химической технологии  
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов  
Ивановского государственного химико-технологического университета

*Е.М. Александров*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Христофоров А.И., Христофорова И.А.**

X93 Расчеты физико-химических свойств стекол: Учеб. пособие / Владимир. гос. ун-т. Владимир, 2004. 80 с.  
ISBN 5-89368-491-5

Является составной частью теоретического и практического курса дисциплины “Расчеты физико-химических свойств в силикатной промышленности”. Подготовлено с целью углубления знаний студентов по освоению методик расчета физико-химических свойств стекол по методам Аппена, Охотина и др., которые широко используются на предприятиях стекольной промышленности. Приведены материалы по видам стекол, основным группам их свойств, теоретические данные по представленным методикам расчетов, даны примеры и многовариантные задачи для самостоятельного решения и контроля полученных знаний.

Предназначено для студентов всех форм обучения специальности 250800 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Ил. 2. Табл. 26. Библиогр.: 10 назв.

УДК 666.11.01

ISBN 5-89368-491-5

© Владимирский государственный университет, 2004

© Христофоров А.И., Христофорова И.А., 2004

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
1. ВИДЫ СТЕКОЛ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.....	6
1.1. Элементарные стекла.....	6
1.2. Принципы классификации оксидных стекол.....	7
1.3. Виды оксидных стекол.....	9
1.4. Галогенидные, халькогенидные и смешанные стекла.....	12
1.5. Контрольные вопросы.....	13
2. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ СВОЙСТВ СТЕКОЛ.....	13
2.1. Свойства размягченного и расплавленного стекла.....	14
2.2. Молярный объем и плотность. Оптические свойства.....	15
2.3. Магнитные свойства.....	17
2.4. Электрические свойства.....	18
2.5. Диффузионная подвижность ионов.....	19
2.6. Химическая устойчивость стекол.....	20
2.7. Контрольные вопросы.....	21
3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	22
3.1. Механические свойства.....	22
3.2. Термические свойства.....	23
3.3. Контрольные вопросы.....	24
3.4. Вопросы к рейтинг-контролю знаний студентов.....	25
4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ СТЕКОЛ.....	27
4.1. Группы физико-химических свойств стекол.....	27
4.2. Обзор методов расчета свойств стекол по химическому составу... ..	28
4.3. Способы выражения составов стекол.....	29
4.4. Контрольные вопросы.....	31
5. АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА “ПРОСТЫХ” СВОЙСТВ.....	32
5.1. Общие положения метода расчета.....	32
5.2. Расчет свойств по аддитивному методу.....	32
5.3. Контрольные вопросы.....	35
5.4. Контрольная работа № 1. Расчет теплоемкости и коэффициента теплопроводности по методу аддитивности.....	36

5.5. Контрольная работа № 2. Расчет удельной теплоемкости по методу Шарпа – Гинтера.....	38
6. АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА “СЛОЖНЫХ” СВОЙСТВ.....	40
6.1. Общие положения о технологических параметрах и расчетах “сложных” свойств стекол.....	41
6.2. Метод Охотина для расчета вязкости.....	43
6.3. Пример расчета вязкости тарного стекла по методу Охотина.....	45
6.4. Метод Охотина и Андрюхиной для расчета вязкости малощелочных стекол.....	46
6.5. Метод Мазурина для расчета вязкости стекол.....	47
6.6. Контрольные вопросы.....	51
6.7. Контрольная работа № 3. Расчет вязкости стекла по методу Охотина.....	52
6.8. Контрольная работа № 4. Расчет вязкости стекла по методу Мазурина.....	54
7. РАСЧЕТ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ПО МЕТОДУ АППЕНА.....	57
7.1. Общие положения метода Аппена.....	57
7.2. Расчет парциальных величин некоторых оксидов.....	59
7.3. Контрольные вопросы.....	62
7.4. Контрольная работа № 5. Расчет свойств стекол по методу Аппена.....	65
8. АДДИТИВНЫЙ РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ ГЕЛЬГОФА – ТОМАСА.....	67
8.1. Принцип аддитивного метода расчета свойств стекол по Гельгофу – Томасу (метод замещения).....	67
8.2. Расчет вязкости по методу Гельгофа – Томаса.....	68
8.3. Выбор эталонных составов стекол.....	70
8.4. Контрольные вопросы.....	73
8.5. Контрольная работа № 6. Расчет вязкости стекла по методу Гельгофа – Томаса .....	73
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	76
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	77

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина “Расчеты физико-химических свойств стекол” является составной частью специальных технологических дисциплин по специальности 250800 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Знания, полученные студентами при изучении данного курса, применяются при курсовом и дипломном проектировании, выполнении лабораторных, дипломных и научно-исследовательских работ. Пособие будет полезно в работе аспирантов.

Пособие состоит из восьми глав, в которых представлены классификация стекол, основные группы свойств, а также методы расчета свойств стекол: аддитивности, Шарпа – Гинтера, Охотина, Мазурина, Аппена и Гельгофа – Томаса. В каждой главе представлены теоретические положения каждого метода, необходимые данные для расчета, разобраны примеры расчетов при использовании метода. В конце главы приведены контрольные вопросы и задания для контрольных работ. Учебное пособие включает также вопросы рейтинг-контроля знаний студентов, которые выносятся на контрольные мероприятия и являются основой для проведения зачета или экзамена.

Представленный в конце пособия рекомендательный библиографический список позволит студентам самостоятельно получить более обширные дополнительные знания по методам расчета свойств стекол.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору технических наук, профессору, главному научному консультанту научно-исследовательского института стекла ОАО “Стеклохолдинг” Ю.А. Гулюяну и кандидату технических наук, профессору, заведующему кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Ивановского государственного химико-технологического университета Е.М. Александрову за ряд ценных замечаний и предложений, сделанных при рецензировании настоящего учебного пособия.

# 1. ВИДЫ СТЕКОЛ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Состояние вещества в природе характеризуется двумя показателями: агрегатным и фазовым. Агрегатное, характеризующее подвижность молекул, – это газообразное, жидкое, твердое. Фазовое состояние определяет порядок взаиморасположения молекул вещества в определенном объеме и характеризуется одним из следующих показателей: 1) полное отсутствие порядка – газообразное состояние (плазма, газы); 2) ближний двухмерный порядок – аморфное состояние (жидкости и твердые вещества); 3) дальний трехмерный порядок – кристаллическое состояние (жидкие кристаллы и твердые вещества).

На заре развития технологической цивилизации первыми искусственно полученными материалами были стекло и керамика. Последующие через многие столетия исследования фазовых и агрегатных состояний различных веществ породили термин, основой которого стало слово “стекло”, – *стеклообразное состояние*. Вещества в этом виде характеризуются аморфным фазовым и твердым агрегатным состояниями.

Стекло – это вещество в стеклообразном состоянии. Оно, как искусственный продукт, может включать в свой состав почти все элементы периодической системы. Неорганические стекла подразделяются на несколько типов: элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные и смешанные.

## 1.1. Элементарные стекла

*Элементарными* называются стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклоподобном состоянии можно получить золото, серу, селен, мышьяк, фосфор. Имеются сведения о возможности остекловывания теллура и кислорода.

Охлаждение расплава золота со скоростью более 2000 °C/с позволяет получать светло-зеленые стекла. При быстром охлаждении до комнатной температуры расплавленная сера дает каучукоподобный прозрачный продукт, растворимый в сероуглероде. Продукт отвердевает только при температуре – 11 °C. Расплавленный селен в условиях быстрого охлаждения образует темноокрашенное стекло.

Для получения мышьяка и фосфора в виде стекла требуются более сложные приемы. Ниже 100 °С пары мышьяка конденсируются в чистом водороде, образуя аморфный порошок. Между 130 и 250 °С получается остеклованная пленка, имеющая металлический блеск. Рентгеноструктурный анализ наличие кристаллической решетки не обнаруживает. И только при 280 °С мышьяк переходит в кристаллическую форму. Стеклообразный фосфор получается путем нагревания белого фосфора до 250 °С.

Путем длительного пиролиза органических смол может быть получен стеклообразный углерод. Однако стеклообразный углерод причисляется к элементарным стеклам лишь условно, т.к. в нем всегда содержится кислород, который играет существенную роль в процессе стеклообразования.

### ***1.2. Принципы классификации оксидных стекол***

Все разнообразные составы стекол разделяются на определенные классы и группы. При определении класса учитывается природа стеклообразующего оксида, входящего в состав стекла в качестве главного компонента. Типичными стеклообразователями являются  $V_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ . Многие другие оксиды переходят в состояние стекла лишь в условиях скоростного охлаждения в малых пробах ( $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $TeO_2$ ,  $V_2O_5$ ) либо сами по себе практически не стеклуются ( $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ), но в комбинациях с определенными компонентами в двойных или более сложных системах их скрытые стеклообразующие свойства резко усиливаются, и они могут служить основой для синтеза самостоятельных классов стекол.

Таким образом, различают классы силикатных, боратных, фосфатных, германатных, теллуритных, алюминатных и др. стекол. Каждый из классов разделяется на группы в зависимости от природы *сопутствующих* оксидов типа  $MeO_2$ ,  $Me_2O_3$ ,  $Me_2O_5$ ,  $MeO_3$ , входящих в состав стекла ( $Me$  – не только металлы, но и неметаллы, играющие роль электроположительных элементов). Большое распространение имеют стекла, содержащие одновременно два или три стеклообразователя.

Наименование групп стекол строится следующим образом. Название группы стекол совпадает с названием класса в том случае, если в рассмат-



риваемых стеклах не содержится оксидов  $MeO_2$ ,  $Me_2O_3$ ,  $Me_2O_5$ ,  $MeO_3$ , кроме одного стеклообразователя. Содержание этих оксидов в количествах, не превышающих 3 %, также не учитывается терминологией. Во всех других случаях к обозначениям “силикатные”, “боратные”, “фосфатные” и др. стекла прибавляются обозначения “алюмо-”, “боро-”, “титано-” и т.п. соответственно природе учитываемого компонента. Если дополнительно учитываемых компонентов несколько, то они перечисляются в порядке возрастания их молярной концентрации в стекле. Правило следующее: в конец термина всегда выносится название главного стеклообразующего оксида. Например, термин “боро-алюмо-силикатное стекло” означает, что главным стеклообразующим компонентом в нем является  $SiO_2$ , второе место среди учитываемых в терминологии оксидов принадлежит компоненту  $Al_2O_3$ , а третье  $B_2O_3$ . Термин “алюмо-силикато-боратное стекло” определяет главенствующую роль  $B_2O_3$ , а второе и третье место при этом занимают  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Оксиды  $Me_2O$  и  $MeO$  при классификации стекол по группам во внимание не принимаются. Отсюда видно, что вариантов названия стекла великое множество.

При построении *полного* наименования стекла сначала перечисляются оксиды одновалентных элементов ( $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ), затем оксиды двухвалентных элементов главной ( $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ) и побочной групп ( $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $PbO$ ), далее оксиды  $Me_mO_n$  в порядке возрастания их молярной концентрации. Исключение представляет лишь главный стеклообразовательный оксид, название которого всегда ставится в конце термина, даже если его концентрация не является наивысшей. При наличии в стекле двух или более оксидов  $Me_2O$  и  $MeO$  они перечисляются в порядке возрастания их молекулярных масс, точнее в порядке возрастания атомных номеров элементов.

В целях сокращения терминов можно пользоваться символами, предложенными Комиссией по терминологии в 1938 г. Например: Na, K, Ca, Ba, Al-B-Si-стекло, т.е. “натрий, калий, кальций, барий, алюмо-боро-силикатное стекло”.

### 1.3. Виды оксидных стекол

К классу оксидных стекол принадлежат: силикатные, боратные, фосфатные, германатные, теллуритные, селенитовые, алюмосиликатные, галлатные, арсенитные, антимонитные, висмутитные, титанатные, ванадатные, молибдатные, вольфрамные стекла.

Главнейшее значение в практике имеет класс *силикатных* стекол. С силикатными стеклами не могут сравниться по распространенности никакие другие классы стекол. Они дешевы, доступны, химически устойчивы, тверды и сравнительно просто получают. И только производство чистого стеклообразного кремнезема (кварцевого стекла) связано с серьезными технологическими осложнениями, так как возможно только при очень высоких температурах (до 1900 °С). Кварцевый песок почти со всеми оксидами может образовывать стеклообразные состояния. Вторым компонентом возможно вводить от 50 до 100 частей при содержании кварцевого песка 100 частей. Области стеклообразования в двойных силикатных системах можно найти в [1]. Но резко ограничены области стеклообразования в системах  $MnO-SiO_2$ ,  $FeO-SiO_2$ ,  $CoO-SiO_2$ ,  $NiO-SiO_2$ ,  $CuO-SiO_2$  и др. из-за образования двух несмешивающихся расплавов (жидкостей) – ликвации. При этом стеклообразное состояние невозможно. Эти составы стекол применяют в качестве диэлектриков, изоляторов, хорошо пропускают ультрафиолетовые лучи. Они стойки к кислотам и щелочам и более устойчивы, чем любое химико-лабораторное стекло.

*Боратное стекло.* Свободный  $B_2O_3$  не находит применения в технике, так как гигроскопичен. Борный ангидрид разрушается во влажном воздухе и полностью растворяется в воде. Лишь в сочетании с оксидами лития, магния, кальция, цинка, кадмия, свинца, алюминия и кварца получены сравнительно устойчивые боратные стекла. Боратные стекла имеют ряд уникальных свойств: способность эффективно поглощать медленные нейтроны, высокие рентгенопрозрачность и электроизоляционные свойства. Применяют для стеклоприпоев и стеклоцементов при спаивании деталей из стекла, керамики, металлов и друг с другом (боратные стекла легкоплавки); а также как оптические стекла.

*Фосфатные стекла.* В основных двухкомпонентных системах фосфатные стекла имеют стеклообразное состояние, кроме систем  $P_2O_5 - SiO_2$  и  $P_2O_5 - V_2O_3$ . Так как оксид фосфора – очень летучий компонент, то на практике применяют трех-, четырех- и пятикомпонентные сложные фосфатные стекла. Особенно полезным компонентом фосфатных стекол считается оксид алюминия, резко улучшающая их физико-химические свойства. Из оксидов двухвалентных элементов предпочтение следует отдать оксиду цинка. Недостатки этого вида стекла: большая склонность к кристаллизации, малая химическая устойчивость к химическим реагентам, сильная летучесть, резкий переход от жидкого состояния к твердому, высокая стоимость. Но все же они имеют преимущества перед силикатными: они устойчивы к воздействию паров плавиковой кислоты, они сильнее поглощают инфракрасные лучи и лучше пропускают видимые лучи, поэтому их используют в теплозащитных стеклах. Цветные фосфатные стекла характеризуются большей чистотой окраски, чем силикатные. Из них получают светофильтры, оптические стекла. Фосфатные стекла могут быть как легкоплавкие, так и тугоплавкие.

*Германатные стекла* – ближайшие аналоги силикатных стекол. Германатные системы очень хорошо переходят в стеклообразное состояние. Германатные стекла по сравнению с силикатными легче плавятся (до  $1200^\circ C$ ), но они химически гораздо менее стойкие. Вследствие этого, а также дефицитности компонента данные стекла не имеют практического значения и представляют только теоретический интерес.

*Теллуридные и селенитные стекла.* Оксид теллура практически не является стеклообразователем и получен в стеклообразном состоянии только в условиях сверхскоростной закалки расплава. Сравнительно устойчивые стекла образуются в тройных, двойных и более сложных системах с применением очень большого количества оксидов. Для варки теллуридных стекол наиболее пригодны золотые тигли, так как только тогда получают прозрачные стекла. Применяют для оптики.

Способность к стеклообразованию селенитовых систем слабо выражена. Вследствие сильной летучести оксида селена плавку приходится проводить под давлением. Пока получены стекла лишь в системе

$K_2O-SeO_2$ , отличающиеся низкой температурой плавления, близкой к комнатной.

*Алюминатные и галлатные стекла.* Алюминатные стекла прозрачны в ближней инфракрасной области. Одно из наилучших алюминатных стекол имеет состав:  $Al_2O_3 = 39,2$ ;  $CaO = 44,4$ ;  $Na_2O = 5,1$ ;  $K_2O = 1,7$ ;  $MgO = 2,7$ ;  $BaO = 2,7$ ;  $Fe_2O_3 = 1,4$ ;  $TiO_2 = 1,4$ ;  $ZrO_2 = 1,4$ . Главные недостатки данных стекол: слабая влагуостойчивость, высокая склонность к кристаллизации. Достоинства: высокая жаростойкость ( $800\text{ }^\circ\text{C}$  и выше), высокая твердость, умеренный по величине коэффициент расширения. Силикато-алюминатные стекла, содержащие повышенное количество кремнезема с применением других оксидов, рекомендованы для производства огнеупорного стекловолокна.

Оксид галлия  $Ga_2O_3$  обладает свойствами, подобными свойствам оксида алюминия. Стекла быстро разрушаются в воде.

*Арсенитные и висмутитные стекла.* В обычных условиях оксиды сурьмы и висмута не стеклуются, но в сочетании с другими компонентами ведут себя как стеклообразователи.

*Титанатные стекла.* Оксид титана не обладает стеклообразующими свойствами, но возможно получение двойных титанатных стекол:  $K_2O-TiO_2$  и  $BaO-TiO_2$ . Однако способность к стеклообразованию незначительна даже в этих избранных системах, и в форме стекла удастся получить лишь небольшие количества материала (до 1 г) при быстром охлаждении расплавов.

*Ванадатные стекла.* Чистый оксид ванадия получен в виде стекла лишь путем мгновенной закалки. В стеклообразное состояние способны переходить многих бинарные системы, но наиболее устойчивы фосфато-ванадатные стекла. Применяются в качестве полупроводников.

*Молибдатные и вольфраматные стекла.* Используя технику мгновенной закалки, когда скорость охлаждения исчисляется микросекундами, Сержант и Рой получили в полустеклообразном виде  $MoO_3$  и  $WO_3$ . Однако даже в таких же условиях эти оксиды частично закристаллизованы. С данными оксидами хорошо совмещается оксид фосфора. Фосфатно-молибдатные стекла характеризуются полупроводниковыми свойствами.

Система  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  образует стекла с высокой плотностью (свыше  $6 \text{ г/см}^3$ ) и отличаются способностью поглощать рентгеновские лучи.

#### ***1.4. Галогенидные, халькогенидные и смешанные стекла***

*Галогенидные стекла* – стекла на основе галогенов.

*Фторобериллатные стекла.* Основой служит фтористый бериллий  $\text{BeF}_2$ . Чистый фтористый бериллий наименее склонен к кристаллизации, добавление к нему других фторидов ослабляет устойчивость стеклообразного состояния. Однако фтористый бериллий весьма гигроскопичен. Из других фторидов в состав стекла обычно вводят фториды алюминия, магния, кальция, стронция и бария.

Наиболее ценные качества фторобериллатных стекол – высокая устойчивость к действию жестких излучений и анионная проводимость. Проводником служит анион фтора. У них высокий температурный коэффициент электропроводности.

*Хлоридные стекла.* Среди хлоридов в стеклообразное состояние можно перевести лишь отдельные соединения. Лучше всего исследованы свойства хлорида цинка.

*Водородно-фторидные стекла.* К этой группе относятся стекла, образующиеся в системах  $\text{MeF}_n\text{-HF}$ .

*Халькогенидными* стеклами называются стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Стеклообразователями в таких случаях следует считать серу, селен и теллур. В сочетании с ними применяются фосфор, кремний, германий, сурьма, висмут, олово, ртуть, медь, золото и др. Таким образом, халькогенидные стекла весьма разнообразны по составу. Все они не прозрачны для видимого света, но отличаются прозрачностью в широкой инфракрасной области спектра. Свойства основных халькогенидных стекол представлены в [1].

*Смешанные стекла* синтезируются из смесей стеклообразующих соединений различных рассмотренных ранее типов – оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов.

### 1.5. Контрольные вопросы

1. Фазовое и агрегатное состояние вещества.
2. Стекло, виды стекол, элементарные стекла.
3. Деление стекол на классы и по группам.
4. Порядок наименования групп стекол.
5. Класс оксидных стекол. Силикатные стекла: брутто-формула, общая характеристика, области применения.
6. Боратные и фосфатные стекла: свойства, области применения.
7. Германатные, теллуритные, селенитные, алюминатные и галлатные стекла. Состав, области применения.
8. Арсенидные, висмутитные, титанатные, ванадатные, молибдатные и вольфраматные стекла. Состав, области применения.
9. Галогенидные стекла (фторобериллатные, хлоридные, водородофторидные). Халькогенидные и смешанные стекла. Состав, применение.

## 2. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

Большинство свойств можно разделить на две группы – “простые” и “сложные”. К первой группе относятся свойства, находящиеся практически в линейной зависимости от свойств стекла, т.е. свойство =  $f$ (состав) по линейной зависимости. Это такие свойства, как плотность  $\rho$ , молярный объем  $V$ , показатель преломления  $n_D$ , средняя дисперсия  $n_F - n_C$ , средний коэффициент расширения стекла  $\alpha$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , модуль упругости  $E$ , удельная теплоемкость  $C$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda$ .

Ко второй группе относятся свойства, более чувствительные к изменению состава стекла и имеющие нелинейную зависимость свойство =  $f$ (состав). Это вязкость  $\eta$ , электропроводность  $\chi$ , скорость диффузии ионов, диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$ , химическая стойкость (х.с.), светопропускание  $T$ , твердость  $H$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , кристаллизационная способность (к.с.) и др.

К особой группе свойств следует отнести прочностные характеристики стекол. Влияние их на прочность стеклянных изделий, исключая

стеклянное волокно, обычно трудно выявимо, так как большое влияние оказывают факторы, обусловленные различными методами их формования, т.е. свойства зависят от предыстории стекла.

### ***2.1. Свойства размягченного и расплавленного стекла***

К свойствам размягченного и расплавленного стекла относятся: вязкость, поверхностное натяжение, плавкость, смачивающая способность, кристаллизационная способность. *Вязкость* – свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Согласно постулату Ньютона, сила  $F$ , необходимая для поддержания постоянной разности скоростей между двумя движущимися параллельно слоями жидкости, равна:

$$F = \eta s \frac{du}{dx},$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость;  $s$  – поверхность раздела;  $\frac{du}{dx}$  – градиент скорости, т.е. изменение скорости на единицу расстояния. *Динамическая вязкость* выражается в пуазах (П), т.е. г/см·с. Величину, обратную вязкости, называют текучестью –  $1/\eta$ . Различают также *кинематическую вязкость*  $\nu$ , равную отношению динамической вязкости  $\eta$  к плотности расплава  $d$ . Кинематическая вязкость измеряется в стоксах (Ст) – см<sup>2</sup>/с. В системе СИ динамическая вязкость обозначается Н·с/м<sup>2</sup> (или Па·с), кинематическая – м<sup>2</sup>/с.

При исследовании зависимости вязкости стекол от состава необходимо различать высокотемпературную ( $\eta < 10^6$  П) и низкотемпературную ( $\eta > 10^{10}$  П) области. Влияние одного и того же компонента на вязкость в этих областях может быть противоположным.

*Поверхностное натяжение*  $\sigma$  характеризует интенсивность поверхностных межмолекулярных (межатомных, межионных) сил в расплаве. Выражение в Н/м численно равно удельной свободной поверхностной энергии, выраженной в Дж/м<sup>2</sup>. Тогда поверхностное натяжение равно работе, которую необходимо затратить, чтобы образовать единицу новой поверхности.

Поверхностное натяжение оказывает большое влияние на все те технологические процессы, которые сопровождаются изменением величины поверхности раздела “расплав – газ” (эмалирование и глазурование изделий, производство стекловолокна и остекловывание микропроводов, спаивание и сварка материалов, пропитка, спекание и т.п.).

*Плавкость* – практическая величина, характеризующая скорость размягчения стекла и растекания вязкого расплава по твердой поверхности при различных температурах. Плавкость представляет собой сложную функцию вязкости, поверхностной энергии на границах фаз, кристаллизационной способности, температуры начала кристаллизации и плотности расплава. Но решающая роль принадлежит вязкости. Если расплав не кристаллизуется во время опыта, то по плавкости можно судить и о вязкости. Мерой плавкости обычно служит длина капли, растекшейся по наклонной металлической или керамической пластинке за определенный промежуток времени.

*Смачивающая способность* расплава по отношению к различным твердым поверхностям оценивается равновесным краевым углом смачивания и краевыми углами растекания и оттекания. Плавкость и смачивающая способность – важнейшие технологические свойства эмалей и глазурей.

*Кристаллизационная способность* силикатных расплавов связана с диаграммами состояния и подчиняется универсальной закономерности: минимум кристаллизационной способности отвечает составам, при которых в качестве первых фаз выделяются из расплава одновременно два, три или несколько видов кристаллических соединений различного состава, другими словами, чем ниже температура ликвидуса, тем более стабильно стекло. На практике обычно определяют температурную область кристаллизации, т.е. верхнюю и нижнюю температуры возможной кристаллизации и скорость роста кристаллов.

## **2.2. Молярный объем. Оптические свойства**

*Молярный объем стекла*  $V_{ст}$  равен отношению молекулярной массы стекла  $M_{ст}$  к его плотности  $\rho$  с учетом содержания оксидов в стекле в молярных долях  $\gamma$ :  $V_{ст} = \sum M_i \gamma_i / \rho$ , см<sup>3</sup>/моль.



К *оптическим свойствам* относятся: показатель преломления и дисперсия, рефракция и двулучепреломление, пропускание, поглощение и отражение.

*Показатель преломления и дисперсия.* Способность стекла преломлять падающий на него свет принято характеризовать *показателем преломления* для желтого луча, испускаемого накаленными парами натрия ( $n_D$ ). Разность показателей преломления голубого  $F$ -луча и красного  $C$ -луча обозначается символом  $n_F - n_C$  и называется *средней дисперсией*.

Требования, предъявляемые оптотехникой к оптическому стеклу, заключаются в том, чтобы получать стекла с одинаковым показателем преломления при разных дисперсиях и с разными показателями преломления при одинаковой дисперсии. Эти различия в оптических свойствах выражаются коэффициентом дисперсии (числом Аббе), равным отношению показателя преломления  $n_D$ , уменьшенного на единицу, к средней дисперсии:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}.$$

*Рефракция.* Рефракция как постоянная характеристика вещества не существует, но она находится в простой зависимости от состава стекла. Часто эта зависимость может быть линейной. Для ее вычисления пользуются формулой Лорентца-Лоренца:

$$r = \frac{1}{d} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

где  $r$  – удельная рефракция;  $n_D$  – показатель преломления;  $d$  – плотность расплава.

Молярная рефракция  $R$  равна удельной, умноженной на молекулярный вес вещества:  $R = rM$ . Существует рефракция стекла, оксидов в стекле, ионов в стекле.

*Двулучепреломление.* Луч света, проходящий через стекло неоднородной структуры либо через стекло, находящееся в напряженном состоянии, распадается на два луча – обыкновенный и необыкновенный, которые поляризованы в взаимноперпендикулярных плоскостях и имеют разные

показатели преломления, т.е. распространяются с разной скоростью. Так как плохо отоженное или закаленное стекло находится в состоянии внут-

ренного напряжения, то на практике двулучепреломление характеризует качество отжига стекла.

*Пропускание, поглощение, отражение.* Прозрачность для лучей видимого света – главное свойство стекол. Оптические стекла поглощают всего до 2 % вошедшего света. Дополнительные потери возникают при отражении света от поверхности. Для снижения потерь отражения на поверхность стеклянных деталей наносятся специальные просветляющие пленки с меньшим показателем преломления, чем у стекла.

Относительная *прозрачность*  $T$  при пропускании стеклом видимого света подчиняется закону Ламберта:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-Kl} = 10^{-kl},$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность потока в начале и в конце пути длиной  $l$ ;  $K$  – натуральный показатель поглощения;  $k$  – десятичный показатель поглощения;  $k = 0,434K$ .

Относительное *поглощение* связано с пропусканием следующей формулой:  $A = 1 - T$ . Поглощение различных видов излучений часто сопровождается потемнением прозрачного стекла. *Показатель поглощения*  $K$  – сложная функция, зависящая от состава стекла и длины волны падающего потока. При оценке прозрачности стеклянного изделия по отношению к видимым лучам обычно учитываются потери на *отражение*.

### 2.3. Магнитные свойства

Обычные стекла слабомагнитны. Их магнитная проницаемость  $\mu$  меньше 1. Парамагнитными свойствами ( $\mu > 1$ ) обладают лишь стекла, содержащие значительное количество оксидов некоторых переходных и редкоземельных элементов. Стекла специальных составов могут служить исходным материалом для получения ферромагнитных ситаллов ( $\mu \gg 1$ ). При прохождении поляризованного света через стекло, помещенное в магнитное поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света

(эффект Фарадея), при котором угол вращения  $\theta$  будет пропорционален напряженности магнитного поля  $H$  и длине пути луча  $l$ :  $\theta = \xi Hl$ . Коэффи-

циент  $\xi$  носит название постоянной Верде и зависит от длины волны света, температуры и состава стекла. Величина  $\xi$ , как правило, уменьшается с увеличением длины волны в интервале 6000 – 10600 Å и возрастает по мере понижения температуры.

Обычные оптические стекла обладают положительным вращением ( $\xi$  – положительная, при этом  $\xi_D$  находится в пропорциональной зависимости от коэффициента преломления  $n_D$  для желтого луча, испускаемого накаливаемыми парами натрия). С повышением  $n_D$  увеличивается и величина  $\xi_D$ . Более определенная связь замечена между  $\xi_D$  и коэффициентом дисперсии  $\nu$ . Отрицательное вращение ( $\xi_D$  – отрицательна) способны придавать стеклу парамагнитные компоненты. Величина  $\xi_D$  для стекол различного состава при комнатной температуре и длине волны 7000 Å колеблется от +0,15 до –0,13 мин/Эрстед·см. Под воздействием магнитного или сильного электростатического полей стекло становится двоякопреломляющим. Соответственно различают магнитное двупреломление (магнито-оптический эффект) и электрическое двупреломление (электро-оптический эффект).

#### 2.4. Электрические свойства

*Электропроводность.* Твердые силикатные стекла обычно обладают отличными электроизоляционными свойствами и относятся к числу типичных диэлектриков. И тем не менее, диэлектрики проницаемы для тока (проводимость диэлектриков менее  $10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). *Удельная проводимость*  $\chi$  стекла, содержащего один вид катионов, определяется уравнением  $\chi = \alpha F c_k z_k u_k$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, где  $\alpha$  – степень диссоциации полярных групп;  $F$  – число Фарадея;  $c_k$  – содержание катионов в стекле, г·ион/см<sup>3</sup>;  $z_k$  – заряд катиона;  $u_k$  – абсолютная скорость движения катиона, см<sup>2</sup>/с·В. Электронная проводимость играет существенную роль лишь в полупроводниковых стеклах, в частности халькогенидных, бесщелочных и некоторых щелочных оксидных стеклах, в случае если последние содержат оксиды переходных элементов. Проводимость расплавленных стекол находится в

19

зависимости от вязкости  $\eta$  и подчиняется соотношению  $\eta\chi^n = \text{const}$ , где  $n$  – постоянная для данного стекла, не зависящая от температуры. При постоянстве этой величины вязкость с ростом температуры уменьшается бы-

стрее, чем проводимость, и это различие остается постоянным. *Диэлектрическая проницаемость*  $\epsilon$  характеризует способность диэлектрика снижать напряженность электрического поля по сравнению с вакуумом. Величина  $\epsilon$  равна абсолютной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , т.к. диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0$  в выражении  $\epsilon = \epsilon' / \epsilon_0$  принимается за единицу.

*Диэлектрические потери* определяют как  $\text{tg } \delta$ . Эта величина определяет потери в виде тепла при работе диэлектрика в электромагнитном поле. Чем выше качество диэлектрика, тем меньше  $\chi$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon$  при прочих равных условиях. При постоянной частоте электромагнитного поля удельные потери пропорциональны произведению  $\epsilon \cdot \text{tg } \delta$ , которое называется коэффициентом потерь и имеет обозначение  $\epsilon''$ . Стекла, применяемые для электрических конденсаторов, должны иметь повышенную диэлектрическую проницаемость по сравнению с электроизоляционными, поскольку емкость конденсаторов пропорциональна величине  $\epsilon$ .

### **2.5. Диффузионная подвижность ионов**

*Электродный потенциал* стекла  $\phi$  возникает на границе раздела поверхности стекла и раствора, в который оно погружено. Возникновение потенциала вызвано обменом ионов. Взаимно замещают друг друга ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ . Особенно важное практическое значение имеют стекла щелочных металлов, в растворе которых находятся ионы водорода. Эти стекла применяются для измерения рН растворов. Потенциал такого стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода и диффундирующего металла. Потенциал электрода зависит от состава стекла. Имея полный набор стеклянных электродов, можно измерять рН от 1 до 14.

После синтеза стекол и их перехода в твердое состояние в них продолжают протекать процессы самопроизвольного выравнивания концентрации ионов по объему. Ионы перескакивают в энергетически более

выгодные места. Эффективность этих переходов определяется диффузионной подвижностью. Мерой диффузионной подвижности служит коэффициент диффузии  $D$ , который определяет количество вещества  $m$ , перешед-

шего за единицу времени  $dt$  через единицу площади  $s$  при градиенте концентраций  $dc/dx$ , равном единице, т.е.  $dm = -Ds (dc/dx)dt$ . Коэффициент диффузии имеет размерность  $\text{см}^2/\text{с}$ . При низких концентрациях диффундирующего вещества и при низкой температуре величина  $D = \text{const}$ .

Различают явления самодиффузии и гетеродиффузии. *Самодиффузия* – это явление блуждания частиц одной природы, при котором происходит выравнивание концентрации ионов в объеме, например диффузия ионов  $\text{Na}^+$  в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ . *Гетеродиффузия* – блуждание примесных частиц другой природы, например диффузия ионов  $\text{Na}^+$  в стеклах системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ . Процесс ионной диффузии в стеклах сходен по своей природе с процессом электропроводности. Наложение электрического поля придает беспорядочному перемещению ионов направленность. Количественная взаимосвязь обоих процессов выражается обобщенным соотношением

$$D = \frac{\alpha \chi n k T}{N(z e)^2},$$

где  $\alpha$  – корреляционный множитель;  $\chi$  – удельная проводимость;  $n$  – число переноса;  $N$  – число ионов в единице объема;  $k$  – постоянная Больцмана;  $z$  – заряд иона;  $e$  – заряд электрона;  $T$  – абсолютная температура.

## 2.6. Химическая устойчивость стекол

*Высокая химическая устойчивость* по отношению к различным агрессивным средам – одно из самых привлекательных свойств стекла. Химическая устойчивость изменяется от предельно-устойчивого кварцевого стекла до растворимого (жидкого) стекла.

Различают два вида химического разрушения стекла: растворение и выщелачивание. При растворении стекла его компоненты переходят в раствор в тех же соотношениях, которые были в твердом стекле. При выщелачивании в раствор переходят оксиды щелочных и щелочно-земельных элементов. При этом на поверхности образуется кремнеземная пленка

21

(пленка Милиуса – Гребенщикова). Процесс быстро замедляется во времени.

О химической устойчивости стекла судят по потере веса ( $\text{мг}/\text{см}^2$ ) после обработки в агрессивной среде в течение заданного промежутка времени.

Все перечисленные свойства стекла находятся в зависимости от его состава. Нарботанная информация по изучению зависимостей “состав–свойство” позволяет с определенной точностью прогнозировать свойства получаемого стекла. Прежде чем определять свойства стекол по их составу, необходимо понять способы выражения состава стекла.

### **2.7. Контрольные вопросы**

1. “Простые” группы свойств стекол, их определение.
  2. “Сложные” свойства стекол, их определение.
  3. Характеристика вязкости стекол, ее определение.
  4. Определение поверхностного натяжения.
  5. Мера плавкости стекол.
  6. Смачивающая и кристаллизационная способность.
  7. Молярный объем стекла.
  8. Определение показателя преломления, дисперсии и рефракции стекол.
  9. Двулучепреломление, пропускание, поглощение, отражение.
  10. Относительные прозрачность и поглощение.
  11. Показатель поглощения.
  12. Магнитные свойства стекол.
  13. Эффект Фарадея.
  14. Постоянная Верде.
  15. Взаимосвязь показателя Верде с показателем преломления.
  16. Магнитооптический эффект.
  17. Электрические свойства стекол.
  18. Электропроводность стекол.
  19. Диэлектрическая проницаемость стекол.
  20. Электродный потенциал стекла.
  21. Влияние ионов металлов на эффективность изменения электродного потенциала.
  22. Самодиффузия и гетеродиффузия ионов.
- 22
23. Обобщенное уравнение само- и гетеродиффузии ионов.
  24. Виды химического разрушения.
  25. Механизм растворения.
  26. Механизм выщелачивания.

### 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

#### 3.1. Механические свойства

К механическим свойствам относятся упругость, внутреннее трение, прочность, твердость, хрупкость.

*Упругостью* называют свойство твердого тела восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия силы. Модуль нормальной упругости  $E$  (модуль Юнга) определяет величину напряжений, возникающих в упругом деформированном теле под влиянием нагрузки при растяжении (сжатии). Удлинение  $\Delta l$  стержня длиной  $l$  с поперечным сечением  $s$  прямо пропорционально нагрузке  $P$  и обратно пропорционально модулю упругости:  $\Delta l = Pl/Es$ , отсюда  $P = (\Delta lsE/l)$ , кг/мм<sup>2</sup>, Н/м<sup>2</sup>, Па, МПа. Чем выше модуль упругости, тем большее усилие потребуется для того, чтобы вызвать данную деформацию.

Модуль сдвига  $G$  равен отношению касательного напряжения к углу сдвига и является постоянной величиной. Модуль упругости  $E$  связан с модулем упругости  $G$  формулой  $E = 2G(1 + \mu)$ , где  $\mu$  – коэффициент Пуассона, равный отношению относительного сужения  $\Delta s/s$  к его относительному удлинению  $\Delta l/l$ . Эти величины входят в формулы для расчета внутренних напряжений в двухслойных спаях: стекло–стекло, стекло–металл, стекло–керамика.

*Внутреннее трение.* Стекло поглощает колебания различного происхождения. Затухание колебаний зависит от состава стекла, температуры, частоты колебаний, наличия напряжений и неоднородностей в стекле и объясняется наличием внутреннего трения. Внутреннее трение силикатного стекла обусловлено собственными колебаниями связей Si–O каркаса и структурных элементов около стабильных положений равновесия.

Внутреннее трение – это свойство, которое чувствительно воспринимает все изменения в структуре стекла. Ультразвуковые исследования позволяют косвенным методом определять характер этого изменения.

*Прочность* – это способность стекла сопротивляться механическому разрушению: разрыву, сжатию, изгибу, кручению, удару. Листовое стекло упрочняется несколькими способами: травление в плавиковой кислоте, закалка в воздушном потоке, закалка в жидкостях и последующее травление. Прочность стекла на изгиб составляет 50–140 кг/мм<sup>2</sup>.

*Твердость* – это способность материала сопротивляться проникновению в него другого тела. Для определения этого показателя в стекло при определенной нагрузке (200 г) вдавливают алмазную призму (угол между гранями 136 °) и измеряют отпечаток. Твердость рассчитывают по формуле:  $H_p = 1854P/L^2$ , где  $P$  – нагрузка в граммах,  $L$  – длина диагонали в микрометрах. Твердость стекол весьма мало зависит от состава.

*Хрупкость* – способность материалов разрушаться без пластической деформации. О ней судят по ударной вязкости, которая определяется как удельная работа ударного излома, т.е. работа разрушения  $A$ , отнесенная к поперечному сечению образца  $F$ ,  $a_n = A/F$ . Для стекла она составляет 0,01–0,02 кг·м/см<sup>2</sup>, для стали 2–25 кг·м/см<sup>2</sup>.

### 3.2. Термические свойства

*Главные термические свойства стекол* – это термическое расширение, теплоемкость, теплопроводность, термостойкость.

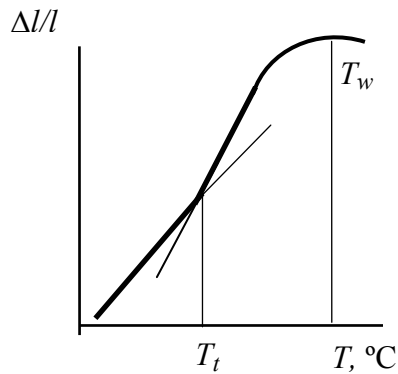
*Термическое расширение* оценивается истинным  $\alpha_T$  либо средним  $\alpha_{\Delta T}$  коэффициентом расширения (к.т.р.), который определяется по формуле  $\alpha_T = dl/dT$ ,  $\alpha_{\Delta T} = \Delta l/l\Delta T$ , град<sup>-1</sup>, где  $l$  – длина образца,  $\Delta l$ ,  $dl$  – изменение длины образца. Истинный  $\alpha_T$  равен тангенсу угла наклона касательной, проведенной к экспериментальной кривой  $\Delta l/l = f(T)$  в точке, соответствующей данной температуре (см. рисунок).

На практике обычно пользуются средними коэффициентами  $\alpha_{\Delta T}$ , измеренными в интервалах 20–100 °С и 20–400 °С.

*Удельная теплоемкость*: истинная  $C_T$  и средняя  $C_{\Delta T}$  определяются количеством тепла  $Q$ , требуемым для нагревания единицы массы стекла на 1 °С.  $C_T = dQ/mdT$ ,  $C_{\Delta T} = Q/m(T_2 - T_1)$ , кал/(г·град), Дж/кг·град.

*Теплопроводность* оценивается средним коэффициентом теплопроводности  $\lambda = Q\delta/St\Delta T$ , где  $Q$  – количество тепла, проходящее за время  $t$  через слой материала толщиной  $\delta$  площадью поперечного





Зависимость относительного удлинения от температуры стекла:  $T_w$  – дилатометрическая температура размягчения;  $T_t$  – температура трансформации (начало увеличения градиента деформации)

$$\Delta T = \lambda \sigma_{\text{пч}} / \alpha E,$$

где  $\sigma_{\text{пч}}$  – предел прочности при разрушении хрупкого материала при разрыве;  $E$  – модуль упругости. Главное влияние на термостойкость оказывает коэффициент линейного расширения  $\alpha$ .

### 3.3. Контрольные вопросы

1. Классификация механических свойств стекла.
  2. Упругость, модуль нормальной упругости – модуль Юнга.
  3. Модуль сдвига. Связь модуля сдвига с модулем нормальной упругости.
  4. Внутреннее трение.
  5. Прочность стекол, ее определение.
  6. Определение твердости.
  7. Хрупкость.
  8. Главные термические свойства стекла.
  9. Термическое расширение, определение истинного и среднего значения коэффициентов термического расширения.
- 25
10. Зависимость относительного удлинения от температуры стекла.
  11. Удельная теплоемкость.
  13. Теплопроводность.
  14. Мера термостойкости.

### 3.4. Вопросы к рейтинг-контролю знаний студентов

1. Фазовое и агрегатное состояние вещества.
  2. Стекло, виды стекол, элементарные стекла.
  3. Деление стекол на классы и по группам.
  4. Порядок наименования групп стекол.
  5. Класс оксидных стекол. Силикатные стекла: брутто-формула, общая характеристика, области применения.
  6. Боратные и фосфатные стекла: свойства, области применения.
  7. Германатные, теллуритные, селенитные, алюминатные и галлатные стекла. Состав, области применения.
  8. Арсенитные, висмутитные, титанатные, ванадатные, молибдатные и вольфраматные стекла. Состав, области применения.
  9. Галогенидные стекла (фторобериллатные, хлоридные, водородо-фторидные). Халькогенидные и смешанные стекла. Состав, применение.
  10. “Простые” группы свойств стекол, их определение.
  11. “Сложные” свойства стекол, их определение.
  12. Характеристика вязкости стекол, ее определение.
  13. Определение поверхностного натяжения.
  14. Мера плавкости стекол.
  15. Смачивающая и кристаллизационная способность.
  16. Молярный объем стекла.
  17. Определение показателя преломления, дисперсии и рефракции стекол.
  18. Двулучепреломление, пропускание, поглощение, отражение
  19. Относительные прозрачность и поглощение.
  20. Показатель поглощения.
  21. Магнитные свойства стекол.
  22. Эффект Фарадея.
- 26
23. Постоянная Верде.
  24. Взаимосвязь показателя Верде с показателем преломления.
  25. Магнитооптический эффект.
  26. Электрические свойства стекол.

27. Электропроводность стекол.
28. Диэлектрическая проницаемость стекол
29. Электродный потенциал стекла.
30. Влияние ионов металлов на эффективность изменения электродного потенциала.
31. Самодиффузия и гетеродиффузия ионов.
32. Обобщенное уравнение само- и гетеродиффузии ионов.
33. Виды химического разрушения.
34. Механизм растворения.
35. Механизм выщелачивания.
36. Прогнозирование химической устойчивости стекол.
37. Классификация механических свойств стекла.
38. Упругость, модуль нормальной упругости – модуль Юнга.
39. Модуль сдвига. Связь модуля сдвига с модулем нормальной упругости.
40. Внутреннее трение.
41. Прочность стекол, ее определение.
42. Определение твердости.
43. Хрупкость.
44. Главные термические свойства стекла.
45. Термическое расширение, определение истинного и среднего значения коэффициентов термического расширения.
46. Зависимость относительного удлинения от температуры стекла.
47. Удельная теплоемкость.
48. Теплопроводность.
49. Мера термостойкости.

#### **4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ СТЕКОЛ**

Определение различных физико-химических свойств стекол расчетными методами является важной частью теоретических исследований и

практической работы технолога-стекольщика. К настоящему времени исследователями проведена большая работа с целью разработки новых высокоточных расчетных методов определения величин физико-химических свойств стекла по его составу и уточнения расчетных коэффициентов, отражающих влияние отдельных окислов на свойства стекла.

#### ***4.1. Группы физико-химических свойств стекол***

На основании высокоточных расчетных методов рассчитывают физико-химические свойства стекла по следующим группам:

1) механические свойства: плотность, удельный объем, модули упругости, сдвига, объемной упругости и кручения, число Пуассона и коэффициент Пуассона, твердость и хрупкость;

2) термические свойства: теплоемкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения, термостойкость;

3) оптические свойства: показатель преломления, дисперсия;

4) электрические свойства: электрическая проводимость и диэлектрическая проницаемость;

5) свойства стекол в расплавленном состоянии (стекломассы): вязкость, поверхностное натяжение.

В этот перечень не вошли некоторые другие свойства, такие как магнитные, устойчивость к агрессивным средам и излучениям и др. Ниже приведена классификация только тех свойств, для которых известны достаточно надежные расчетные методы определения их величин.

Расчеты свойств стекла необходимы для правильной организации и стабилизации процесса производства стеклянных изделий. В исследовательской работе расчетные методы значительно ускоряют разработку новых составов стекла с заданными свойствами. Большой экспериментальный материал по зависимости различных свойств стекол от их состава, собранный к настоящему времени, дает возможность постоянно совершенствовать расчетные методы определения стекла, повышая их точность.

Рассмотрим значение расчетов определенных свойств стекла в практической работе технолога-стекольщика.

*Механические свойства.* Плотность стекла используют при расчете стекловаренных печей для определения веса стекломассы, а также при рас-

чете различных машин и механизмов для обработки и транспортирования стекла; пределы прочности при растяжении и сжатии при режиме отжига и закалки стекла; предел прочности при изгибе – при применении стекла в строительстве; модуль упругости стекла – при расчете, например, такого свойства стекла, как термическая устойчивость.

*Термические свойства.* Эту группу свойств стекол широко применяют в теплотехнических расчетах. Знать величину коэффициента термического расширения стекла необходимо при подборе стекол для спаивания с другими стеклами, а также с такими материалами, как керамика и металлы, т.е. главным образом электровакуумных и химико-лабораторных стекол.

*Оптические свойства* особенно важны при подборе стекол для оптических приборов. Некоторые свойства используют при расчете установок для термической обработки стеклянных изделий, а также при расчете стекловаренных печей.

*Электрические свойства.* Эта группа свойств имеет особое значение в проектировании составов электротехнических и электровакуумных стекол, применяемых для изготовления деталей изоляторов, приемно-усилительных и генераторных ламп и других электровакуумных приборов.

*Свойства стекломассы.* Вязкость стекломассы является важнейшим свойством, определяющим ход варки, выработки и формования стекла. Поверхностное натяжение влияет на гомогенизацию стекломассы и удаление из стекломассы пузырей.

#### **4.2. Обзор методов расчета свойств стекол по химическому составу**

В настоящее время известно много расчетных методов определения свойств стекла. При использовании этих методов в практических целях следует учитывать присущие им специфические недостатки. Первый недостаток методов – меньшая по сравнению с экспериментальными

методами точность; второй недостаток – ограничение применения расчетных методов определенными областями составов стекол, т.е. не для всех составов стекол возможно применение расчетных методов.

Известные расчетные методы разработаны в основном для обычных силикатных стекол и для широко применяемых промышленностью облас-

тей составов. Расчетные формулы можно применять только для тех областей составов, для которых рассчитаны коэффициенты этих формул. Обычно для каждой расчетной формулы указывают интервалы составов, для которых формула дает необходимую точность. Использование формул для составов, лежащих вне таких интервалов, часто приводит к резкому снижению точности расчетов.

В настоящее время, как известно, помимо обычных силикатных стекол разработаны также многочисленные разновидности несиликатных: фосфатные, боратные, бескислородные, с успехом применяемые в технике. Для стекол этих типов методы расчета свойств по химическому составу практически отсутствуют. Кроме того, свойства стекла (например плотность, предел прочности) зависят от таких факторов, как термическое прошлое стекла, формы и размеры изделия, состояние поверхности, не учитываемых обычно в расчетных методах. Таким образом, расчетные методы определения величин свойств относятся скорее к стеклу как к материалу, чем как к изделию. Однако расчетные методы на практике применять целесообразно, так как их преимущество – быстрота получения результата.

Применение расчетных методов определения свойств стекла не исключает применения экспериментальных методов. Только совместное использование в ходе исследований расчетных и экспериментальных методов позволяет быстро прийти к правильным результатам.

### ***4.3. Способы выражения составов стекол***

Существует пять способов выражения составов стекол в молярных и атомных соотношениях, которые представлены в табл. 4.1. Наиболее приемлемы из них первый и четвертый. В американской литературе широко распространен четвертый метод, выражающий состав стекла в относительных катионных фракциях  $f_{Me}$ , равный отношению числа атомов металла

30

каждого вида к числу атомов кислорода:  $f_{Me} = Me/O$ . Но часто пользуются первым методом, потому что:

1) главной характеристикой типа структуры кристаллических и стеклообразных силикатов является отношение числа атомов кремния к

числу атомов кислорода:  $f_{\text{Si}} = \text{Si}/\text{O}$ , так как  $f_{\text{Si}}$  отражает *степень связанности* кремнекислородного каркаса.

Таблица 4.1

Способы выражения состава стекол в молярных и атомно-ионных соотношениях для стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ ;  $f = 0,375$

Способы выражения состава стекла	Состав стекла	Приведенная брутто-формула стекла	Молярная масса стекла	В брутто-формуле к единице приводится
1. В оксидах	$\text{Na}_2\text{O} = 1$ $\text{CaO} = 1$ $\text{SiO}_2 = 3$	$0,2\text{Na}_2\text{O}x$ $x0,2\text{CaO}x$ $x0,6 \text{SiO}_2$	59,65	общее число молей оксидов
2. В приведенных оксидах	$\text{NaO}_{0,5}=2$ $\text{CaO} = 1$ $\text{SiO}_2 = 3$	$0,333\text{NaO}_{0,5}x$ $x0,167\text{CaO}x$ $x 0,5 \text{SiO}_2$	49,70	общее число молей приведенных оксидов
3. В простых катионах и анионах	$\text{Na} = 2$ $\text{Ca} = 1$ $\text{Si} = 3$ $\text{O} = 8$	$\text{Na}_{0,143} \cdot \text{Ca}_{0,071}x$ $x\text{Si}_{0,214} \cdot \text{O}_{0,572}$	21,30	общее число атомов
4. В относительных катионных фракциях	$f_{\text{Na}} = 2/8$ $f_{\text{Ca}} = 1/8$ $f_{\text{Si}} = 3/8$	$\text{Na}_{0,25} \cdot \text{Ca}_{0,125}x$ $x\text{Si}_{0,375} \cdot \text{O}$	37,30	число атомов кислорода
5. В определенных химических соединениях	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5=1$ $\text{CaSiO}_3=1$	$0,5\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5x$ $x0,5\text{CaSiO}_3$	149,12	общее число молей силикатов

Это отношение лежит в основе современной классификации силикатов по их структуре. В первом приближении можно принять, что стекла, имеющие одинаковые значения  $f_{\text{Si}}$ , являются структурно-эквивалентными. Но

это справедливо только для 1 и 4-го способов выражения состава стекла и для стекла вида  $Me_2O-MeO-SiO_2$ ;

2) одинаковый молекулярный процент  $SiO_2$  в различных стеклах свидетельствует и об одинаковой средней степени связанности кремнекислородного каркаса. А от степени связанности кремнекислородного каркаса в значительной мере зависят свойства силикатных стекол. Этот фактор наиболее просто учитывается лишь при выражении состава стекла в оксидах, но не другим способом;

3) способ выражения состава стекла в оксидах наиболее удобен в практическом отношении. Этот способ нельзя считать устаревшим;

4) при выражении состава стекла в оксидах можно непосредственно сравнивать свойства оксидов в свободном кристаллическом или стеклообразном виде со свойствами тех же оксидов в сложных стеклах.

Как видно из таблицы, молярная масса стекла является относительной и зависит от способа выражения состава стекла.

#### ***4.4. Контрольные вопросы***

1. Какие физико-химические свойства стекол рассчитывают по влиянию отдельных оксидов (перечень свойств)?
  2. Значение расчетов для определения механических свойств.
  3. Назначение расчетов термических и оптических свойств.
  4. Назначение расчетов электрических свойств и свойств стекломассы.
  5. Преимущества и недостатки расчетных методов.
  6. Для каких технологических режимов используется нахождение значения плотности и прочности стекла?
  7. Для каких стекол отсутствуют расчетные методы свойств?
  8. Способ выражения состава стекла в оксидах.
  9. Способ выражения состава стекла в приведенных оксидах.
  10. Представление способа выражения состава стекла в простых катионах и анионах.
- 32
11. Способ выражения состава стекла в относительных катионных фракциях.
  12. Способ выражения состава стекла в определенных химических соединениях.



## 5. АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА “ПРОСТЫХ” СВОЙСТВ

### 5.1. Общие положения метода расчета

В основе метода расчета “простых” свойств лежит изучение функциональной зависимости между численными значениями того или иного физического свойства химической равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесие. Наибольший интерес обычно представляют зависимости “свойство – состав”.

Состав стекол в оксидах может выражаться в массовых процентах, мольных долях или мольных процентах. Состав стекла в массовых процентах определяется по формуле:  $P_i = (p_i / \sum p_i) \cdot 100\%$ , где  $P_i$  – содержание  $i$ -го оксида в стекле, масс. %;  $p_i$  – массовое содержание  $i$ -го оксида в стекле;  $\sum p_i$  – суммарное массовое содержание всех оксидов в стекле.

Состав стекла в молярных процентах:  $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$ ,

где  $N_i$  – содержание  $i$ -го оксида в стекле в молярных процентах;  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента;  $\sum n_i$  – сумма молей всех компонентов стекла.

### 5.2. Расчет свойств по аддитивному методу

Для прогнозирования физико-химических свойств стекол при разработке их составов Винкельман и Шотт в 1894 г. разработали аддитивный метод, позволяющий с достаточной для тех времен точностью рассчитывать термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), плотность и др. Этот метод основан на предположении о линейной зависимости расчетных величин от состава:  $K = K_1P_1 + K_2P_2 + K_3P_3 + \dots + K_iP_i = \sum K_iP_i$ , где  $P_i$  – содержание оксидов в стекле, масс.%;  $K_i$  – константы, соответствующие вкладу отдельного оксида на 1 масс.% его содержания в стекле.

В этом уравнении величины  $K_i$  не зависят от концентрации и вида оксидов, входящих в стекла. Однако это допущение не всегда верно, так как свойства смеси меняются не пропорционально количеству введенного

компонента, а по более сложному закону, поэтому точность таких расчетов невысокая. Наиболее надежными считаются результаты, полученные при

расчете, например теплоемкости и теплопроводности, которые хорошо подчиняются правилам аддитивности и находятся из соотношений:

$$C_0 = 0,01 (C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_3 + \dots + C_iP_i);$$

$$\lambda_0 = 0,01 (\lambda_1P_1 + \lambda_2P_2 + \lambda_3P_3 + \dots + \lambda_iP_i),$$

где  $C_0$ ,  $\lambda_0$  – значения величин при 0 °С;  $C_i$ ,  $\lambda_i$  – константы, значения которых приведены в табл. 5.1.

Коэффициенты теплоемкости и теплопроводности в интервале от 0 до 1300 °С с удовлетворительной точностью подчиняются уравнениям:

$$C_T = C_0 (1 + 0,00039 \cdot t) \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)} \text{ и } \lambda_T = \lambda_0 (1 + 0,0009 \cdot t) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)},$$

где  $C_T$  и  $\lambda_T$  – удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности при расчетной температуре.

Таблица 5.1

Константы для расчета удельной теплоемкости  
и теплопроводности стекол

Оксид	$C_i$	$\lambda_i$	Оксид	$C_i$	$\lambda_i$
SiO <sub>2</sub>	0,8015	0,87	MgO	1,0219	1,34
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9520	1,51	CaO	0,7973	1,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7969	-	BaO	0,2820	0,314
Li <sub>2</sub> O	2,3032	-	PbO	0,2145	0,53
Na <sub>2</sub> O	1,1204	1,28	ZnO	0,5229	0,70
K <sub>2</sub> O	0,7793	0,58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8690	1,07
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5346	0,70	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,65

Как уже говорилось, главный недостаток простых аддитивных методов расчета свойств стекол – низкая точность, которая объясняется нелинейным характером зависимости свойств от химического состава. Для повышения точности расчета часто используют уравнения более сложного вида. Так, Шарп и Гинтер предложили гиперболическую зависимость

теплоемкости стекла от состава и температуры, дающую удовлетворительные результаты в температурном интервале от –200 до +1300 °С:

$$C_T = \frac{a_0 t + C_0}{0,00146 \cdot t + 1},$$

где  $a_0 = 0,01 (a_1 P_1 + a_2 P_2 + a_3 P_3 + \dots + a_i P_i)$ ;

$C_0 = 0,01 (C_1 P_1 + C_2 P_2 + C_3 P_3 + \dots + C_i P_i)$ .

Константы  $a_i$  и  $C_i$  определяются по табл. 5.2.

Таблица 5.2

Константы для расчета удельной теплоемкости

Оксид	Константы		Оксид	Константы	
	$a_i$	$C_i$		$a_i$	$C_i$
SiO <sub>2</sub>	0,001960	0,6938	Na <sub>2</sub> O	0,003471	0,9333
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002504	0,8102	K <sub>2</sub> O	0,001863	0,7352
MgO	0,002152	0,8968	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001897	0,7390
CaO	0,001717	0,7155	PbO	0,000054	0,2052
SO <sub>3</sub>	0,003475	0,7913			

При высокой точности методики Шарпа и Гинтара ее существенным недостатком является небольшой набор аддитивных коэффициентов, учитывающий только девять оксидов. Это существенно сужает количество стекол, для которых возможно рассчитать величину теплоемкости.

Методы аддитивности с константами, не зависящими от химического состава и концентрации оксидов, позволяют рассчитывать с удовлетворительной точностью так называемые “простые” физико-механические свойства. “Простые” свойства изменяются от состава в сравнительно узких пределах, их температурная зависимость в области твердого состояния стекла – приближенно линейная. К этой группе относятся такие свойства стекол, как ТКЛР, плотность, показатель преломления, модуль упругости, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности.

Существуют также аддитивные методы, разработанные другими учеными. *Метод Гельгофа и Томаса* применим для расчета свойств трехкомпонентных стекол (плотность, твердость, прочность и др.). Однако в практике расчета свойств “сложных” стекол метод не привился, и точность

его считается недостаточной. *Жильяр и Дюбрьоль* предложили метод для расчета плотности, показателя преломления и коэффициента расширения

по уравнению параболического вида. Недостатком метода является то, что для некоторых оксидов константы имеют по два значения, применимых в различных областях составов. *Метод Стевелса* интересен лежащими в его основе теоретическими предпосылками, но, к сожалению, ограничен только расчетом плотности небольшого количества стекол и не получил достаточной проверки. Стевелс не учитывает свойства оксидов  $Me_2O$  и  $MeO$ . *Метод Хаггинса и Сана* строится на теории строения стекла. Недостаток тот же, что и в методе Стевелса.

*Рассмотрим пример.* Рассчитаем удельную теплоемкость и коэффициент теплопроводности стекла по аддитивной формуле состава (масс. %):  $SiO_2 = 70,0$ ;  $Na_2O = 12,0$ ;  $K_2O = 3,5$ ;  $Al_2O_3 = 0,5$ ;  $CaO = 10$ ;  $B_2O_3 = 4,0$ . Используя константы табл. 5.1, находим требуемые величины:

$$C_0 = 0,01 (0,8015 \cdot 70 + 1,1204 \cdot 12 + 0,1193 \cdot 3,5 + 0,8690 \cdot 0,5 + 0,7973 \cdot 10 + 0,9520 \cdot 4) = 0,845 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)};$$

$$\lambda_0 = 0,01 (0,87 \cdot 70 + 1,28 \cdot 12 + 0,58 \cdot 3,5 + 1,07 \cdot 0,5 + 1,16 \cdot 10 + 1,51 \cdot 4) = 0,965 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}.$$

Далее по формуле ведут расчет удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности, например для температуры  $1000^\circ\text{C}$ :

$$C_{1000} = 0,845 (1 + 0,00039 \cdot 1000) = 0,878 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\lambda_{1000} = 0,965 (1 + 0,0009 \cdot 1000) = 1,052 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}.$$

### **5.3. Контрольные вопросы**

1. Общие положения метода физико-химического анализа (основа метода).
2. Выражение составов стекол при расчетах.
3. Метод Винкельмана – Шотта (аддитивности) для расчета ТКЛР, плотности. Недостатки.
4. Расчет теплопроводности и теплоемкости в общем виде. Поправка на температуру.
5. Расчет по методу Шарпа – Гинтера, преимущества и недостатки метода.
6. Область применения метода Гельгофа – Томаса.

**5.4. Контрольная работа № 1. Расчет теплоемкости  
и коэффициента теплопроводности по методу аддитивности**

Рассчитать удельную теплоемкость и коэффициент теплопроводности стекла с использованием аддитивного метода для составов стекол и температур. Варианты представлены в табл. 5.3.

*Таблица 5.3*

Варианты составов стекол для расчета теплоемкости и теплопроводности  
с использованием аддитивного метода

Вариант	Температура, °C	Концентрация оксидов, масс. %										
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	PbO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1300	60,10	1,2	14,9	5,1	0,10	2,6	11,8	3	-	0,8	0,4
2	1280	66,95	1,4	13,2	3,8	0,15	2,1	10,6	1	-	0,2	0,6
3	1120	67,52	0,3	13,8	-	0,18	4,4	10,2	2	-	0,4	1,2
4	1000	66,39	1,8	12,9	-	0,21	4,1	5,0	4	-	0,7	4,9
5	1100	71,34	1,1	12,2	-	0,36	1,2	6,2	6	-	0,6	1,0
6	540	67,30	0,4	13,2	-	0,50	1,8	6,4	8	-	1,2	1,2
7	560	66,98	0,6	13,8	-	0,42	3,2	10,2	1	-	1,4	2,4
8	480	66,56	0,8	12,9	-	0,34	4,6	6,3	7	-	0,3	1,2
9	440	64,40	0,2	14,2	-	0,20	3,2	6,8	5	-	1,8	4,2
10	1000	65,92	0,4	12,1	-	0,18	2,3	11,8	3	-	1,1	3,2
11	860	69,64	0,7	13,6	-	0,16	2,1	10,6	1	-	0,4	1,8
12	720	70,90	-	15,6	-	0,10	2,4	6,8	2	-	0,6	1,6
13	560	62,85	-	12,9	-	0,15	4,1	11,8	4	-	0,8	3,4
14	540	65,02	-	14,2	-	0,18	1,2	10,6	6	-	0,2	2,6
15	1100	62,59	-	12,1	1,8	0,21	1,8	10,2	8	-	0,4	2,9
16	1000	72,04	-	13,6	2,3	0,36	3,2	5,0	1	-	0,7	1,8
17	860	65,30	-	15,6	2,6	0,50	4,6	6,2	3	-	0,6	1,6
18	720	41,28	-	14,2	4,3	0,42	5,0	6,4	1	24	-	3,4
19	560	43,46	-	12,1	1,2	0,34	2,3	-	2	36	-	2,6
20	540	33,40	-	13,6	1,6	0,20	2,3	-	4	42	-	2,9
21	1300	53,92	-	15,6	3,8	0,18	2,1	-	6	18	-	0,4
22	1280	47,50	-	15,3	6,1	0,10	2,4	-	8	20	-	0,6

Вариант	Температура, °C	Концентрация оксидов, масс. %										
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	PbO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	1120	59,45	-	14,9	5,2	0,15	4,1	-	1	14	-	1,2
24	1000	54,72	-	13,2	1,8	0,18	1,2	-	7	17	-	4,9
25	1100	53,79	-	14,9	2,3	0,21	1,8	-	5	21	-	1,0
26	540	49,44	-	13,2	2,6	0,36	3,2	-	6	24	-	1,2
27	560	28,40	-	15,8	4,3	0,50	4,6	-	8	36	-	2,4
28	480	36,28	-	12,9	1,2	0,42	5,0	-	1	42	-	1,2
29	440	55,36	-	11,2	1,6	0,34	2,3	-	7	18	-	4,2
30	1000	50,50	-	12,1	3,8	0,20	5,2	-	5	20	-	3,2
31	860	59,02	-	13,6	6,1	0,18	2,3	-	3	14	-	1,8
32	720	58,84	-	14,9	5,2	0,16	2,3	-	1	17	-	0,6
33	560	58,60	-	13,2	1,8	0,10	2,1	-	2	21	-	1,2
34	540	48,05	0,4	13,8	2,3	0,15	2,4	-	4	24	-	4,9
35	1100	30,32	0,6	12,9	2,6	0,18	4,1	6,3	6	36	-	1,0
36	1000	23,29	0,8	12,2	4,3	0,21	1,2	6,8	8	42	-	1,2
37	860	51,84	0,2	13,2	1,2	0,36	-	11,8	1	18	-	2,4
38	720	48,90	0,4	13,8	1,6	0,50	-	10,6	3	20	-	1,2
39	560	45,18	0,7	12,9	3,8	0,42	-	6,8	1	25	-	4,2
40	540	47,76	0,6	14,2	6,1	0,34	-	11,8	2	14	-	3,2
41	860	53,10	1,2	12,1	-	0,20	-	10,6	4	17	-	1,8
42	720	47,10	1,4	13,6	-	0,10	-	10,2	6	21	-	0,6
43	560	44,45	0,3	15,6	-	0,15	-	6,3	8	24	-	1,2
44	540	34,02	1,8	15,3	-	0,18	-	6,8	1	36	-	4,9
45	1100	21,99	1,1	14,9	-	0,21	-	11,8	7	42	-	1,0
46	1000	55,24	0,4	13,2	-	0,36	-	10,6	5	14	-	1,2
47	860	53,30	0,8	13,8	-	0,50	-	6,2	6	17	-	2,4
48	720	49,88	0,2	12,9	-	0,42	-	6,4	8	21	-	1,2
49	560	47,66	0,4	12,2	-	0,34	-	10,2	1	24	-	4,2
50	540	33,40	0,7	13,2	-	0,20	-	6,3	7	36	-	3,2
51	1300	65,70	0,6	13,8	-	0,10	4,4	6,8	5	-	1,8	1,8
52	1280	65,45	1,2	12,9	-	0,15	4,1	11,8	3	-	0,8	0,6
53	1120	70,02	1,4	14,2	-	0,18	1,2	10,6	1	-	0,2	1,2

Вариант	Температура, °С	Концентрация оксидов, масс. %										
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	PbO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
54	1000	68,09	0,3	12,1	-	0,21	1,8	10,2	2	-	0,4	4,9
55	1100	62,94	1,8	13,6	6,1	0,36	3,2	6,3	4	-	0,7	1,0
56	540	58,40	1,1	15,6	5,2	0,50	4,6	6,8	6	-	0,6	1,2
57	560	53,88	1,2	15,3	1,8	0,42	3,2	11,8	8	-	1,2	3,2
58	480	63,26	1,4	15,6	2,3	0,34	2,3	10,6	1	-	1,4	1,8
59	440	68,80	0,3	15,3	2,6	0,20	2,1	6,8	3	-	0,3	0,6
60	1000	65,82	1,8	12,3	4,3	0,18	2,4	9,2	1		1,8	1,2

### 5.5. Контрольная работа № 2. Расчет удельной теплоемкости по методу Шарпа – Гинтера

Рассчитать удельную теплоемкость стекла с использованием метода Шарпа – Гинтера для составов стекол и температур, представленных в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Варианты составов стекол для расчета теплоемкости и теплопроводности с использованием метода Шарпа – Гинтера

Вариант	Температура, °С	Концентрация оксидов, масс. %							
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1300	64,0	1,2	14,9	5,1	2,6	11,8	-	0,4
2	1280	68,3	1,4	13,2	3,8	2,1	10,6	-	0,6
3	1120	70,1	0,3	13,8	-	4,4	10,2	-	1,2
4	1000	71,3	1,8	12,9	-	4,1	5,0	-	4,9
5	1100	78,3	1,1	12,2	-	1,2	6,2	-	1,0
6	540	77,0	0,4	13,2	-	1,8	6,4	-	1,2
7	560	69,8	0,6	13,8	-	3,2	10,2	-	2,4
8	480	74,2	0,8	12,9	-	4,6	6,3	-	1,2

Вариант	Температура, °С	Концентрация оксидов, масс. %							
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	440	71,4	0,2	14,2	-	3,2	6,8	-	4,2
10	1000	70,2	0,4	12,1	-	2,3	11,8	-	3,2
11	860	71,2	0,7	13,6	-	2,1	10,6	-	1,8
12	720	73,6	-	15,6	-	2,4	6,8	-	1,6
13	560	67,8	-	12,9	-	4,1	11,8	-	3,4
14	540	71,4	-	14,2	-	1,2	10,6	-	2,6
15	1100	71,17	-	12,1	1,83	1,8	10,2	-	2,9
16	1000	74,1	-	13,6	2,3	3,2	5,0	-	1,8
17	860	69,4	-	15,6	2,6	4,6	6,2	-	1,6
18	720	42,7	-	14,2	4,3	5,0	6,4	24	3,4
19	560	45,8	-	12,1	1,2	2,3	-	36	2,6
20	540	37,6	-	13,6	1,6	2,3	-	42	2,9
21	1300	60,1	-	15,6	3,8	2,1	-	18	0,4
22	1280	55,6	-	15,3	6,1	2,4	-	20	0,6
23	1120	60,6	-	14,9	5,2	4,1	-	14	1,2
24	1000	61,9	-	13,2	1,8	1,2	-	17	4,9
25	1100	59,0	-	14,9	2,3	1,8	-	21	1,0
26	540	55,8	-	13,2	2,6	3,2	-	24	1,2
27	560	36,9	-	15,8	4,3	4,6	-	36	2,4
28	480	37,7	-	12,9	1,2	5,0	-	42	1,2
29	440	62,7	-	11,2	1,6	2,3	-	18	4,2
30	1000	55,7	-	12,1	3,8	5,2	-	20	3,2
31	860	62,2	-	13,6	6,1	2,3	-	14	1,8
32	720	60,0	-	14,9	5,2	2,3	-	17	0,6
33	560	60,7	-	13,2	1,8	2,1	-	21	1,2
34	540	52,2	0,4	13,8	2,3	2,4	-	24	4,9
35	1100	36,5	0,6	12,9	2,6	4,1	6,3	36	1,0
36	1000	31,5	0,8	12,2	4,3	1,2	6,8	42	1,2
37	860	53,2	0,2	13,2	1,2	-	11,8	18	2,4
38	720	52,4	0,4	13,8	1,6	-	10,6	20	1,2
39	560	46,6	0,7	12,9	3,8	-	6,8	25	4,2



Вариант	Температура, °С	Концентрация оксидов, масс. %							
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40	540	50,1	0,6	14,2	6,1	-	11,8	14	3,2
41	860	57,3	1,2	12,1	-	-	10,6	17	1,8
42	720	53,2	1,4	13,6	-	-	10,2	21	0,6
43	560	52,6	0,3	15,6	-	-	6,3	24	1,2
44	540	35,2	1,8	15,3	-	-	6,8	36	4,9
45	1100	29,2	1,1	14,9	-	-	11,8	42	1,0
46	1000	60,6	0,4	13,2	-	-	10,6	14	1,2
47	860	59,8	0,8	13,8	-	-	6,2	17	2,4
48	720	58,3	0,2	12,9	-	-	6,4	21	1,2
49	560	49,0	0,4	12,2	-	-	10,2	24	4,2
50	540	40,6	0,7	13,2	-	-	6,3	36	3,2
51	1300	72,6	0,6	13,8	-	4,4	6,8	-	1,8
52	1280	69,4	1,2	12,9	-	4,1	11,8	-	0,6
53	1120	71,4	1,4	14,2	-	1,2	10,6	-	1,2
54	1000	70,7	0,3	12,1	-	1,8	10,2	-	4,9
55	1100	68,0	1,8	13,6	6,1	3,2	6,3	-	1,0
56	540	65,5	1,1	15,6	5,2	4,6	6,8	-	1,2
57	560	63,5	1,2	15,3	1,8	3,2	11,8	-	3,2
58	480	66,0	1,4	15,6	2,3	2,3	10,6	-	1,8
59	440	72,3	0,3	15,3	2,6	2,1	6,8	-	0,6
60	1000	68,8	1,8	12,3	4,3	2,4	9,2	-	1,2

## 6. АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА “СЛОЖНЫХ” СВОЙСТВ

“Сложные” свойства при изменении состава могут меняться на несколько порядков и экспоненциально зависят от температуры. Зависимость их от состава сложна и часто не поддается количественным обобщениям. “Сложные” свойства определяются подвижностью частиц,

степенью их закрепления в структуре стекла, объемной концентрацией и в большей мере реагируют на изменение структуры. К этой группе относятся вязкость, электропроводность, коэффициент диффузии ионов, диэлектрические потери, химическая устойчивость, поверхностное натяжение, кристаллизационная способность и т.д. Для повышения точности расчетов “простых” свойств, а также возможности расчетов “сложных” свойств допустимые интервалы изменения химического состава резко сужаются, а константы в уравнениях аддитивности сохраняются постоянными только в определенных интервалах концентраций. Такие методики для расчета вязкости разработаны М.В. Охотиным и рядом других авторов.

### ***6.1. Общие положения о технологических параметрах и расчетах “сложных” свойств стекол***

При относительном смещении слоев жидкости или газа возникают силы трения, которые тормозят слои, движущиеся с большей скоростью, и ускоряют слои с меньшей скоростью. Проявлением вязкости является перенос количества движения (импульса) упорядоченных микрообъемов жидкости, переходящего из одного слоя в другой. Сила внутреннего трения между слоями определяется по формуле

$$F = \eta (\Delta V / \Delta l) S,$$

где  $\Delta V$  – разность скоростей движущихся слоев, м/с;  $\Delta l$  – расстояние между слоями перпендикулярно вектору скорости, м;  $S$  – поверхность соприкасающихся слоев, м<sup>2</sup>;  $\eta$  – коэффициент внутреннего трения (или вязкость).

Коэффициентом внутреннего трения называется величина, равная силе трения, которая возникает между двумя слоями площадью, равной единице, при градиенте скорости, равном единице.

Единица вязкости в системе СИ – Н/м<sup>2</sup>·с или Па·с. Можно встретить в ранее изданной литературе обозначение единицы вязкости как Пуаз (П). В систему СИ он переводится как 0,1 Па·с = 1 П.

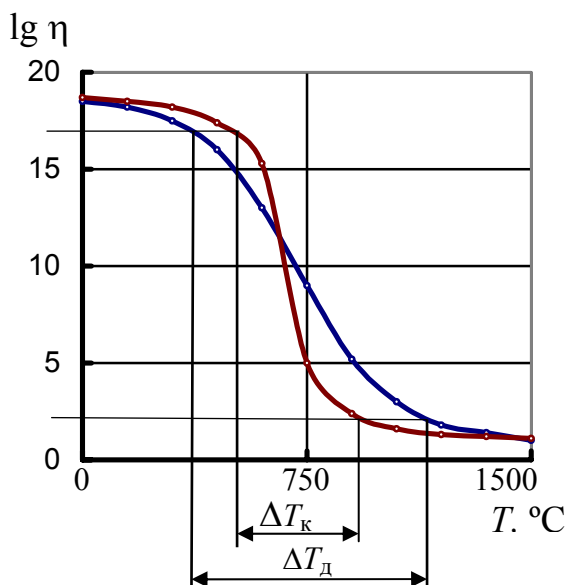
Коэффициент внутреннего трения стекломассы зависит от ее температуры и изменяется в очень широких пределах: 10<sup>19</sup> Па·с – при комнатной температуре, 10 Па·с – для расплавленного стекла (стекломассы). Поэтому на практике коэффициент внутреннего трения (динамическую вязкость)

выражают не в абсолютных значениях, а в десятичных логарифмах вязкости  $\lg \eta$ , которая при повышении температуры будет падать с 19 до 1.

Технологические параметры варки стекла, образования капли стекломассы, формования стеклоизделий и режим их отжига рассчитываются и корректируются, основываясь на кривой температурной зависимости вязкости  $\lg \eta = f(T)$ .

Для расчета вязкости стекол необходимо знать, какие процессы протекают при изменении температуры стекла. Для этих целей предназначена технологическая шкала вязкости. Температурная зависимость вязкости служит основой для определения температурных режимов варки, формования и термообработки. На шкале вязкости выделены интервалы различных технологических процессов:  $T_g$  – температура окончания пропорциональной зависимости  $\lg \eta$  от температуры,  $T_f$  – температура начала перегиба на кривой  $\lg \eta = f(T)$ . Температура Литтлтона – температура размягчения, при которой стекло начинает интенсивно удлиняться под действием собственной силы тяжести, – соответствует  $10^6$  Па·с. В интервале варки протекают процессы осветления и гомогенизации стекломассы. Гомогенизация расплава состоит в усреднении его состава по всему объему и достигается за счет диффузии ингредиентов. Осветление стекломассы заключается в удалении из объема воздушных пузырей.

В интервале формования стекломассы при вязкости от  $10^2$  до  $10^8$  Па·с различают “длинные” и “короткие” стекла (см. рисунок).



Зависимость вязкости стекол от температуры

“Длинные” стекла имеют температурный интервал от 250 до 500 °C, “короткие” – 100 – 150 °C. Кривая температурной зависимости вязкости “короткого” стекла в интервале от  $10^2$  до  $10^8$  Па·с характеризуется крутым подъемом, а “длинного” – имеет вид пологой кривой. “Короткое” стекло имеет более узкий температурный интервал формования. Режимы формования для “длинного” стекла значительно проще. Интервал отжига ограничен значениями вязкости от  $10^{12}$  до  $10^{13,5}$  Па·с.

При операции отжига снимаются внутренние напряжения, возникающие в процессе неравномерного охлаждения внутренних и внешних слоев стекла. Со стороны высоких температур интервал ограничен высшей температурой отжига  $T_{В.О}$  (вязкость на уровне  $10^{12}$  Па·с). Выдержка изделий при этой температуре позволяет в течение 3 мин устранить 95 % внутренних напряжений без деформации изделия. Низшая температура отжига  $T_{Н.О}$  ниже  $T_{В.О}$  на 50 – 150 °С. Выдержка изделий при  $T_{Н.О}$  в течение 3 мин устраняет только 5% внутренних напряжений. Значения  $T_{В.О}$  в промышленности лежат в пределах 400–600 °С. В интервале температур отжига скорость охлаждения должна быть минимальной.

### 6.2. Метод Охотина для расчета вязкости

Температурную кривую вязкости для *тарного* стекла можно рассчитать по методу Охотина или определить экспериментально. Практически во всех существующих аддитивных методах расчета фактически вычисляется не сама вязкость, а температура стекла или расплава, соответствующая заданному уровню вязкости. На основе своих обширных экспериментальных данных по вязкости стекол М.В. Охотин предложил простую аддитивную формулу:

$$T_{\eta} = K_1 [\text{Na}_2\text{O}] + K_2 [\text{CaO}+\text{MgO}] + K_3 [\text{Al}_2\text{O}_3] + K,$$

где  $T_{\eta}$  – температура, отвечающая заданному уровню вязкости, Па·с ( $\lg \eta = 2-12$ );  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K$  – константы, значения которых соответствуют выбранному уровню вязкости (табл. 6.1.).

Концентрацию оксидов, обозначенных в квадратных скобках, подставляют в массовых процентах. Зная заводской состав стекла, рассчитывается значение температур, соответствующие уровням вязкости  $\lg \eta = 2-12$ .

Метод Охотина применим только к стеклам, содержащим в своем составе следующие оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Пределы применения расчетных уравнений по интервалам варьирования концентраций оксидов следующие, масс. %:  $\text{Na}_2\text{O} = 12 - 16$ ;  $\text{CaO} = 5 - 12$ ;  $\text{MgO} = 0 - 5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 - 5$ . В методе Охотина подразумевается, что в составе стекла содержится 3 %  $\text{MgO}$ , если в стекле  $\text{MgO} \neq 3\%$ , то вводится поправка на содержание  $\text{CaO}$  (по табл. 6.2).

Оксид кремния в явном виде в уравнение не входит, хотя его концентрация учитывается косвенно:

$$\text{SiO}_2 = 100 - \Sigma[\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3].$$

Таблица 6.1

Константы для расчета температур, соответствующих заданной вязкости стекол, по методу Охотина

Вязкость $\lg \eta$ , Па·с	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K$
2	- 22,87	- 16,10	6,50	1700,4
3	- 17,49	- 9,95	5,90	1381,4
4	- 15,37	- 6,25	5,00	1194,3
5	- 12,19	- 2,19	4,58	980,7
6	- 10,36	- 1,18	4,35	911,0
7	- 8,71	0,47	4,24	815,9
8	- 8,05	2,30	3,60	756,8
9	- 8,61	2,64	3,56	715,5
10	- 7,99	3,34	3,39	669,4
11	- 7,43	3,20	3,52	637,3
12	- 6,14	3,15	3,78	598,0

Таблица 6.2

Температурные поправки при замещении CaO на один процент MgO

$\lg \eta$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Поправка, °С	9	6	5	3,5	2,6	1,4	0	- 1	- 2	- 3	- 4

После расчета температур строят графики зависимости  $\lg \eta = f(T)$  и  $\lg \eta = f(1/T)$  для регулирования процесса варки стекла.

### 6.3. Пример расчета вязкости тарного стекла по методу Охотина

Состав тарного стекла следующий, масс. %:  $\text{SiO}_2 = 71,2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 14,0$ ;  $\text{CaO} + \text{MgO} = 10,7$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,25$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,55$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,1$ . Для данного состава применим метод Охотина для расчета вязкости как для пятикомпонентного тарного стекла. Красители содержатся в очень низких концентрациях, поэтому в расчет их не берут.

Далее по уравнению Охотина в интервале логарифмов от 2 до 12, применяя константы из табл. 6.1, ведут расчет температур, соответствующих значениям вязкости. Полученные результаты сводятся в таблицу по форме табл. 6.3. В методе Охотина подразумевается, что в составе стекла содержится 3% MgO; если в стекле  $\text{MgO} \neq 3\%$ , то вводится поправка на содержание CaO. В данном случае поправка не вводится, так как в составе стекла не указано содержание MgO.

Далее строятся графики зависимости  $\lg \eta = f(T)$  и  $\lg \eta = f(1/T)$ . Они необходимы для корректировки технологических параметров варки стекла: температуры варки, температуры отжига и т.д. То есть можно найти интервалы варьирования, например температуры варки стекломассы с сохранением свойств будущих изделий, а не повышать или понижать эту температуру произвольно.

Таблица 6.3

Расчетные данные

Уровень вязкости, $\lg \eta$	Температура при данной вязкости, °C
2	$T_2 = 1229,1$
3	$T_3 = 1049,3$
4	$T_4 = 928,5$
5	$T_5 = 801,5$
6	$T_6 = 767,5$
7	$T_7 = 725,7$
8	$T_8 = 680,0$
9	$T_9 = 634,3$
10	$T_{10} = 603,3$
11	$T_{11} = 579,0$
12	$T_{12} = 588,1$

#### **6.4. Метод Охотина и Андрюхиной для расчета вязкости малощелочных стекол**

М.В. Охотин и Т.Д. Андрюхина распространили метод расчета вязкости для малощелочных стекол, содержание оксидов в которых изменяется в следующих пределах (масс. %): (57 ... 62) SiO<sub>2</sub>; (3 ... 5) Na<sub>2</sub>O; (10,4 ... 15,4) CaO; 4,1 MgO; (13,5 ... 18,5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 4 % F сверх 100 %. Расчет температур при заданном уровне вязкости проводим по уравнению Охотина (см. п. 6.2), но константы необходимо принять по табл. 6.4.

Следует также учитывать, что на каждый процент фтора вязкость стекла перемещается в область низких температур на 10 ... 15 °С.

*Рассмотрим пример.* Рассчитать температуру, соответствующую вязкости окончания формования ( $\eta = 10^7$  Па·с) для малощелочного стекла состава (масс. %): SiO<sub>2</sub> = 60,0; Na<sub>2</sub>O = 4,0; CaO = 13,0; MgO = 5,3; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 17,7. Сверх ста процентов стекло содержит 3 % F.

Запишем уравнение Охотина с константами, взятыми из табл. 6.4:

$$T_7 = - 15,2 \cdot 4 - 3,31 \cdot (13,0 + 5,3) + 1,08 \cdot 17,7 + 928,88 = 826,6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

В расчетную величину  $T_7$  вводим две поправки. Первая поправка на содержание MgO, которое согласно уравнению для малощелочных стекол должно быть 4,1 %. В заданном составе MgO 5,3 %, поэтому избыток количества оксида магния компенсируется введением в расчетную формулу CaO в количестве, соответствующему избытку  $(5,3 - 4,1) = 1,2$  % (коэффициенты из табл. 6.2.):  $T_7^{\text{MgO}} = 826,6 + 1,4 \cdot 1,2 = 828,28 \approx 828,3 \text{ } ^\circ\text{C}.$

Действительное значение температуры находим после второй поправки на содержание фтора  $T_7 = 828,3 - 15 \cdot 3 = 783,3 \text{ } ^\circ\text{C}.$

*Таблица 6.4*

Константы для малощелочных стекол по данным Охотина и Андрюхиной

Уровень вязкости lg $\eta$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K$
6	- 17,90	- 2,66	- 0,20	1015,57
7	- 15,20	- 3,31	1,08	928,88
8	- 12,65	- 2,91	1,17	866,25
9	- 11,97	- 2,69	0,69	832,90
10	- 11,84	- 2,97	- 0,20	823,30
11	- 10,64	- 1,03	0,49	741,10
12	- 10,93	- 1,43	- 0,40	736,33
13	- 10,08	- 0,62	- 0,51	675,38

### 6.5. Метод Мазурина для расчета вязкости стекол

Существует метод расчета стекол по составу в области  $10 \dots 10^{12}$  Па·с для трех- и четырехкомпонентных стекол, содержащих два оксида двухвалентных металлов в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{RO}' - \text{RO}'' - \text{SiO}_2$ , предложенные Мазуриным и Третьяковой. В этом методе рассчитываются температуры, соответствующие вязкости для четырех точек:  $10, 10^2, 10^8, 10^{11}$  Па·с, которые обозначают  $T_1, T_2, T_8$  и  $T_{11}$ . Расчетные уравнения приведены в табл. 6.5. Концентрация оксидов должна применяться в молярных процентах.

Таблица 6.5

Расчетные уравнения для стекол в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2$

Система	Расчетное значение температуры при заданном логарифме вязкости, °С (содержание компонентов в мол. %)
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} + 4,3\text{CaO} - (\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{CaO})^2)/200$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 4,0\text{CaO} - (\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{CaO})^2)/200$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 8,5\text{CaO}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 14,5\text{CaO} - (\text{CaO})^2/\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} - 3\text{BaO} + (\text{BaO})^2/\text{Na}_2\text{O}$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 4,9\text{BaO} - 0,35 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} + 4,53\text{BaO} - 0,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaO}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 18,5\text{BaO} + 7,0 \text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} + 2,5\text{SrO} - 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SrO}$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 4,1\text{SrO} - 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SrO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 11,9\text{SrO} + 3,0(\text{SrO})^2/\text{Na}_2\text{O}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 17\text{SrO} + (\text{SrO})^2/\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} - 7,6\text{PbO} + (\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{PbO})^3)/4000$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} - 8,7\text{PbO} + (\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{PbO})^3)/4000$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 21,5\text{PbO} + (\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{PbO})^2)/100$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 22,8\text{PbO} + 6\text{PbO}/\text{Na}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} + 8\text{MgO} - 0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 8,3\text{MgO} - 0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 7,9\text{MgO} + 0,1\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 10,5\text{MgO}$



Система	Расчетное значение температуры при заданном логарифме вязкости, °С (содержание компонентов в мол. %)
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CoO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} + 3\text{CoO} - 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 6,9\text{CoO} - 0,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 8\text{CaO} - (\text{CoO})^2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 13\text{CoO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} - 7\text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{CuO})^2 / 200$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 0,8\text{CuO} - 0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 13\text{CuO} - 10 \text{Na}_2\text{O} / \text{CuO}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 18\text{CuO} + 15\text{Na}_2\text{O} / \text{CuO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$	$T_{11} = 585 - 3,7\text{Na}_2\text{O} - 3,5\text{CdO} + 2(\text{CdO})^2 / \text{Na}_2\text{O}$ $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 4,5\text{CdO} - 0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CdO}$ $T_2 = 1420 - 12\text{Na}_2\text{O} - 11,5\text{CdO}$ $T_1 = 1840 - 18\text{Na}_2\text{O} - 15\text{CdO}$

Так как во многих промышленных составах стекол содержится небольшое количество оксида алюминия, определена поправка к рассчитываемым температурам при замене 1 %  $\text{SiO}_2$  на 1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ограничения в применении этого метода:

- 1) концентрация оксида алюминия не должна превышать 8 мол. %;
- 2) применение поправки на содержание оксида алюминия возможно лишь только для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Данные по использованию поправки на содержание оксида алюминия приведены в табл. 6.6.

Одним из недостатков этого метода расчета является необходимость выражения состава стекол в молярных процентах.

Следует отметить, что для применения метода Мазурина имеются пределы применения расчетных уравнений по интервалам варьирования концентраций оксидов, которые представлены в табл. 6.7.

Температурные поправки на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для расчета вязкости стекол по методу Мазурина для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Вязкость, Па·с	$10^{11}$	$10^8$	$10^2$	$10^1$
Повышение температуры при замещении 1 мол. % $\text{SiO}_2$ на 1 мол. % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , °С	5,0	7,5	15,0	18,0

Таблица 6.7

Предел применения уравнений для расчета вязкости стекол систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2$  по методу Мазурина

Система	Предел применения, мол. %
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	15 – 25 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{CaO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$	20 – 25 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 22 $\text{BaO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$	10 – 30 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{SrO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$	10 – 30 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 32 $\text{PbO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	10 – 30 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{MgO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CoO} - \text{SiO}_2$	14 – 20 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{CoO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{SiO}_2$	14 – 20 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{CuO}$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$	20 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 – 20 $\text{CdO}$

Используя уравнения, приведенные в табл. 6.5, можно определить значения температур не только в трехкомпонентных системах, но и в четырехкомпонентных, содержащих два вида оксидов двухвалентных металлов:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{RO}' - \text{RO}'' - \text{SiO}_2$ . В этом случае необходимые уравнения (табл. 6.5) суммируются (*первые два слагаемых не повторяются*) и дополнительно вводится отрицательное значение “коэффициента многокомпонентности” в виде:

$$- b (a' \text{R}'\text{O})(a'' \text{R}''\text{O}),$$

где  $b$  – константа, зависящая от заданного логарифма вязкости;  $a'$  и  $a''$  – константы, зависящие от вида оксида и заданного логарифма вязкости;  $\text{R}'\text{O}$  и  $\text{R}''\text{O}$  – содержание оксидов в стекле, мол. %.

Значение констант приведено в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Значение констант для расчета “коэффициента многокомпонентности”

Ок-сид	Константы							
	$a_{11}$	$b_{11}$	$a_8$	$b_8$	$a_2$	$b_2$	$a_1$	$b_1$
MgO	0,20	7	0,45	2	0,8	2	0,0	2
CaO	0,20	7	0,40	2	0,2	2	0,2	2
SrO	0,13	7	0,34	2	0,2	2	0,2	2
BaO	0,05	7	0,34	2	0,3	2	0,4	2
ZnO	0,12	7	0,25	2	0,4	2	0,4	2
PbO	0,00	7	0,05	2	-0,5	2	0,4	2
CdO	0,05	7	0,30	2	0,3	2	0,5	2
CuO	0,08	7	0,20	2	0,0	2	0,3	2
CoO	0,15	7	0,35	2	0,0	2	0,7	2

*Пример.* Рассчитаем температуру стекла, соответствующую  $\lg \eta = 8$  для стекла следующего состава (масс. %):  $\text{SiO}_2 = 70$ ;  $\text{SrO} = 8$ ;  $\text{BaO} = 12$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 10$ .

В начале необходимо выразить состав компонентов в молярных процентах. Пересчет состава стекла из массовых процентов в молярные приведен в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Пересчет состава стекла

Состав стекла, масс. %	Молекулярная масса оксида, кг	Число молей в 100 кг стекла	Состав стекла расчетный, мол. %
$\text{SiO}_2 = 70$	60,06	1,1655	78,633
$\text{Na}_2\text{O} = 10$	62,00	0,1613	10,882
$\text{SrO} = 8$	103,6	0,0772	5,208
$\text{BaO} = 12$	153,4	0,0782	5,277
Итого 100		Итого 1,4822	Итого 100,000

Составляем расчетное уравнение, пользуясь константами, приведенными в табл. 6.5 и 6.8:  $T_8 = 678 - 4,55\text{Na}_2\text{O} + 4,9\text{BaO} - 0,35 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaO} + 4,1\text{SrO} - 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SrO} - b_8(a_8^{\text{BaO}} \text{BaO})(a_8^{\text{SrO}} \text{SrO}) = 678 - 4,55 \cdot 10,882 + 4,9 \cdot 5,277 - 0,35 \cdot 10,882 \cdot 5,277 + 4,1 \cdot 5,208 - 0,2 \cdot 10,882 \cdot 5,208 - 2 \cdot (0,34 \cdot 5,277) \cdot (0,34 \cdot 5,208) = 637,92 \text{ }^\circ\text{C} \approx 638 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **6.6. Контрольные вопросы**

1. Характеристические температуры и технологические процессы обработки стекла в области  $\lg \eta$  от 10 до 19.
2. Характеристические температуры и технологические процессы обработки стекла в области  $\lg \eta$  от 0 до 10.
3. Кривые зависимости вязкости стекол от температуры.
4. “Длинные” и “короткие” стекла. Особенности переработки.
5. Общие положения о технологических параметрах.
6. Общие положения по расчету “сложных” свойств стекол. Перечень этих свойств.
7. Понятие о вязкости расплава стекол. Общая формула выражения вязкости.
8. Метод Охотина для расчета вязкости. Допущения в расчетах.
9. В каких случаях вводятся температурные поправки при расчете вязкости стекол по методу Охотина?
10. Область применения метода Охотина при расчете вязкости расплавов стекол.
11. Метод Охотина и Андриюхиной для расчета вязкости малощелочных стекол. Достоинства и недостатки.
12. Метод Мазурина для расчета вязкости стекол. Пределы применения данного метода.
13. В каких случаях вводятся поправки при расчете вязкости по методу Мазурина?
14. Какие различия существуют в методах расчета вязкости стекла?

### **6.7. Контрольная работа № 3. Расчет вязкости стекла по методу Охотина**

Рассчитать по методу Охотина температуры, соответствующие вязкости  $\lg \eta = 2 - 12$  и составу тарного стекла, представленному в табл. 6.10.

Таблица 6.10

Варианты заданий для самостоятельных расчетов температур  
по методу Охотина

Номер варианта	Концентрация оксидов, масс. %				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	75,4	14,6	7,0	2,6	0,4
2	76,6	14,9	5,8	2,1	0,6
3	76,2	13,2	5,0	4,4	1,2
4	69,0	15,8	6,2	4,1	4,9
5	78,5	12,9	6,4	1,2	1,0
6	75,6	11,2	10,2	1,8	1,2
7	76,0	12,1	6,3	3,2	2,4
8	73,8	13,6	6,8	4,6	1,2
9	65,9	14,9	11,8	3,2	4,2
10	70,7	13,2	10,6	2,3	3,2
11	72,1	13,8	10,2	2,1	1,8
12	76,8	12,9	6,3	2,4	1,6
13	73,5	12,2	6,8	4,1	3,4
14	71,2	13,2	11,8	1,2	2,6
15	70,9	13,8	10,6	1,8	2,9
16	75,3	12,9	6,8	3,2	1,8
17	67,8	14,2	11,8	4,6	1,6
18	68,9	12,1	10,6	5,0	3,4
19	71,3	13,6	10,2	2,3	2,6
20	72,9	15,6	6,3	2,3	2,9
21	75,4	15,3	6,8	2,1	0,4

Продолжение табл. 6.10

Номер варианта	Концентрация оксидов, масс. %				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

22	70,3	14,9	11,8	2,4	0,6
23	70,9	13,2	10,6	4,1	1,2
24	73,9	13,8	6,2	1,2	4,9
25	77,9	12,9	6,4	1,8	1,0
26	73,2	12,2	10,2	3,2	1,2
27	73,5	13,2	6,3	4,6	2,4
28	73,2	13,8	6,8	5,0	1,2
29	68,8	12,9	11,8	2,3	4,2
30	66,8	14,2	10,6	5,2	3,2
31	73,6	12,1	10,2	2,3	1,8
32	77,2	13,6	6,3	2,3	0,6
33	74,3	15,6	6,8	2,1	1,2
34	65,6	15,3	11,8	2,4	4,9
35	68,7	15,6	10,6	4,1	1,0
36	75,5	15,3	6,8	1,2	1,2
37	69,1	14,9	11,8	1,8	2,4
38	71,8	13,2	10,6	3,2	1,2
39	67,2	13,8	10,2	4,6	4,2
40	74,0	12,9	5,0	4,9	3,2
41	77,5	12,2	6,2	2,3	1,8
42	77,7	13,2	6,4	2,1	0,6
43	72,4	13,8	10,2	2,4	1,2
44	71,8	12,9	6,3	4,1	4,9
45	76,8	14,2	6,8	1,2	1,0
46	73,1	12,1	11,8	1,8	1,2
47	70,2	13,6	10,6	3,2	2,4
48	71,8	15,6	6,8	4,6	1,2
49	67,0	12,9	11,8	4,1	4,2

Номер варианта	Концентрация оксидов, масс. %				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

50	69,9	14,2	10,6	2,1	3,2
51	71,5	12,1	10,2	4,4	1,8
52	76,7	13,6	5,0	4,1	0,6
53	75,8	15,6	6,2	1,2	1,2
54	72,7	14,2	6,4	1,8	4,9
55	73,5	12,1	10,2	3,2	1,0
56	74,3	13,6	6,3	4,6	1,2
57	71,2	15,6	6,8	3,2	3,2
58	68,8	15,3	11,8	2,3	1,8
59	71,8	14,9	10,6	2,1	0,6
60	73,0	13,2	10,2	2,4	1,2

**6.8. Контрольная работа № 4. Расчет вязкости стекла  
по методу Мазурина**

Рассчитать по методу Мазурина температуры, соответствующие логарифму вязкости  $\lg \eta = 1; 2; 8; 11$ , для составов стекол, представленных в табл. 6. 11.

*Таблица 6.11*

Варианты заданий для самостоятельных расчетов температур  
по методу Мазурина

Номер варианта	Концентрация оксидов, мол. %						
	Na <sub>2</sub> O	CaO	PbO	MgO	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	20	10	-	-	-	-	70
2	25	15	-	-	-	-	60
3	20	20	-	-	-	-	60
4	15	5	-	-	-	-	70
5	20	5	-	-	-	-	75
6	20	15	-	-	-	-	65

55

*Продолжение табл. 6. 11*

Номер варианта	Концентрация оксидов, мол. %						
	Na <sub>2</sub> O	CaO	PbO	MgO	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>

7	15	10	-	-	-	-	75
8	15	15	-	-	-	-	70
9	15	20	-	-	-	-	65
10	25	5	-	-	-	-	70
11	25	10	-	-	-	-	65
12	25	20	-	-	-	-	55
13	18	10	-	-	-	-	62
14	18	15	-	-	-	-	67
15	18	20	-	-	-	-	52
16	16	20	-	-	-	-	64
17	10	-	10	-	-	-	80
18	15	-	10	-	-	-	75
19	20	-	10	-	-	-	70
20	25	-	10	-	-	-	65
21	30	-	10	-	-	-	60
22	10	-	20	-	-	-	70
23	15	-	20	-	-	-	65
24	20	-	20	-	-	-	60
25	25	-	20	-	-	-	55
26	10	-	30	-	-	-	60
27	15	-	30	-	-	-	55
28	20	-	30	-	-	-	50
29	25	-	30	-	-	-	45
30	15	-	5	-	-	-	80
31	20	-	15	-	-	-	65
32	25	-	25	-	-	-	50
33	14	-	-	10	16	-	60
34	15	-	-	10	15	-	60
35	16	-	-	10	14	-	60

*Окончание табл. 6. 11*

Номер варианта	Концентрация оксидов, мол. %						
	Na <sub>2</sub> O	CaO	PbO	MgO	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>



36	17	-	-	10	13	-	60
37	18	-	-	10	12	-	60
38	19	-	-	10	11	-	60
39	20	-	-	10	10	-	60
40	14	-	-	15	5	-	66
41	15	-	-	15	10	-	60
42	16	-	-	15	15	-	54
43	17	-	-	15	20	-	48
44	18	-	-	15	5	-	62
45	19	-	-	15	10	-	56
46	20	-	-	15	20	-	45
47	15	-	-	20	10	-	55
48	20	-	-	20	10	-	50
49	15	-	-	5	-	8	62
50	16	5	-	10	-	7	62
51	17	10	-	15	-	6	52
52	18	15	-	20	-	5	42
53	19	20	-	5	-	4	52
54	20	5	-	10	-	3	62
55	21	10	-	15	-	2	52
56	22	15	-	20	-	1	42
57	23	20	-	5	-	8	44
58	24	5	-	10	-	7	54
59	25	10	-	15	-	6	44
60	17	15	-	20	-	5	43

## 7. РАСЧЕТ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ПО МЕТОДУ АППЕНА

### *7.1. Общие положения метода Аппена*

Главный недостаток рассмотренных методов расчетов свойств стекол – их низкая точность, отсутствие научного и экспериментального обоснования коэффициентов. Но для отдельных случаев правило аддитивности приемлемо. Применение этого правила всегда точнее по отношению к стеклам, не содержащим  $PbO$  и  $B_2O_3$ . По методу Аппена проводится анализ не всей системы в целом, а отдельных ее компонентов, при этом метод базируется на расчете “парциальных молярных величин”, как это широко осуществляется в расчетах химической термодинамики. Однако в этом случае сохранение слова “молярный” носит лишь знаковый характер, подчеркивая общность методов расчета термодинамических экстенсивных (молярный объем, молярная теплоемкость) и интенсивных свойств (показатель преломления), к которым молекулярная масса не имеет никакого отношения.

А.А. Аппен в расчетах за компоненты принимает оксиды и выражает состав стекла в молярных долях, молярных процентах и числах молей. При таком способе выражения в известной мере отражается структура стекол. Например, молярный процент  $SiO_2$  определяет степень связанности кремнекислородного каркаса, в зависимости от которой находятся свойства силикатных стекол.

По изменению свойств оксидов в стеклах можно судить о их структурных изменениях. По Аппену все оксиды, входящие в состав стекол, делятся на две группы. Первая группа включает оксиды с мало изменяющимися в зависимости от состава стекла парциальными свойствами. Числовые значения свойств этих оксидов приводятся к постоянным числам или приближенно-усредненным парциальным величинам.

Ко второй группе относятся оксиды кремния, бария, свинца, кадмия, титана, парциальные свойства которых резко изменяются в зависимости от химического состава стекла и связываются с ним в виде простых линейных уравнений.

Принципиальные отличия метода расчета Аппена от других:

а) все расчеты проводятся на составах стекол, выраженных в молярных процентах;

- б) несколько коэффициентов зависят от состава стекла;
- в) ТКЛР рассчитывается для интервала 20 – 400 °С;
- г) коэффициенты рассчитаны на основе обобщения очень большого литературного материала (более 1500 составов стекол).

А.А. Аппен предложил две формы расчетных уравнений: одну для расчета плотности стекла и другую для расчета всех остальных свойств: ТКЛР, показателя преломления, средней дисперсии, модуля упругости, поверхностного натяжения. Для расчета плотности используется уравнение

$$\rho = \frac{\sum P_i}{\sum (n_i \bar{V}_i)},$$

где  $P_i$  – содержание  $i$ -го оксида в стекле, масс. % (если состав стекол приведен к 100 %, то  $\sum P_i = 100$ ),  $n_i = P_i/M_i$  – число молей оксида в 100 кг стекла;  $M_i$  – масса одного моля  $i$ -го оксида, кг;  $\bar{V}_i$  – приближенно-усредненная парциальная величина мольного объема  $i$ -го компонента стекла (по прил. 1 или табл. 36 [1]).

Для оксидов кремния, бария, свинца, кадмия и титана плотность рассчитывается из соотношений, которые будут рассмотрены в дальнейшем. Расчет других свойств по методу Аппена выполняется по формуле

$$g = \frac{\sum (n_i \bar{g}_i)}{\sum n_i},$$

где  $g$  – расчетная величина какого-либо свойства ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $E$ ,  $n_D$ );  $\bar{g}_i$  – приближенно-усредненная парциальная величина этого свойства для каждого компонента стекла (см. прил. 1, табл. 36 [1]).

Для расчета приближенно-усредненных величин  $\bar{V}_i$  и  $\bar{g}_i$  оксидов кремния, бария, свинца, кадмия и титана Аппеном предложен ряд простых соотношений, пригодных для расчета свойств стекла в широком интервале составов.

## 7.2. Расчет парциальных величин некоторых оксидов

*Расчет величин  $\bar{g}_i$  для оксида кремния.* При содержании оксида кремния равном 67 мол. % или менее, приближенно-усредненные величини-

ны  $\bar{g}_{\text{SiO}_2}$  для всех свойств принимаются постоянными:  $\bar{V}_{\text{SiO}_2} = 26,1 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль;  $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} = 38,0 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup> (ТКЛР);  $\bar{E}_{\text{SiO}_2} = 6,4 \cdot 10^{10}$  Па (модуль упругости);  $\bar{G}_{\text{SiO}_2} = 2,6 \cdot 10^{10}$  Па (модуль сдвига);  $\bar{n}_{D\text{SiO}_2} = 1,475$  (показатель преломления).

При содержании SiO<sub>2</sub> более 67 % парциальные свойства оксида кремния рассчитываются из соотношений:

$$\bar{V}_{\text{SiO}_2} = [26,1 + 0,035(\text{SiO}_2 - 67)] \cdot 10^{-3}; \quad \bar{n}_{D\text{SiO}_2} = [1,475 - 0,0005(\text{SiO}_2 - 67)];$$

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} = [38,0 - 1,0(\text{SiO}_2 - 67)] \cdot 10^{-7}; \quad \bar{E}_{\text{SiO}_2} = [6,4 + 0,2(\text{SiO}_2 - 67)] \cdot 10^{10};$$

$$\bar{G}_{\text{SiO}_2} = [2,6 + 0,01(\text{SiO}_2 - 67)] \cdot 10^{10}.$$

Для расчета поверхностного натяжения расплава, диэлектрической проницаемости и средней дисперсии величины  $\bar{g}_{\text{SiO}_2}$  принимаются константами и находятся по прил. 1 или табл. 36 [1].

*Расчет величин для B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Кривые изменения свойств силикатных стекол, содержащих борный ангидрид, характеризуются максимумами или минимумами и другими особенностями (борная аномалия). В серии натриевых стекол типа Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> борная аномалия отчетливо проявляется при замене SiO<sub>2</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде максимумов на кривых показателей  $E$ ,  $n_D$  и плотности  $d$ , в виде минимума на кривой коэффициента расширения  $\alpha$ . Калиевые боросиликатные стекла по своим свойствам сходны с натриевыми. В литиевых стеклах борная аномалия проявляется незначительно. Парциальные числа  $\bar{g}_{\text{B}_2\text{O}_3}$  подвержены сильным изменениям при изменении состава стекла, что связано с координационными переходами бора (“борный эффект”). Эти переходы характеризуются коэффициентом  $\psi$ , который рассчитывается по формуле из соотношения (мол. %):

60

$$\psi = \frac{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}) + 0,7(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{CdO} + \text{PbO}) + 0,3(\text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3}$$

Поправка на вычитание оксида алюминия включает все его количе-

ство, если стекло не содержит в своем составе ZnO и PbO. Если  $(\text{ZnO} + \text{PbO}) < \text{Al}_2\text{O}_3$ , то в уравнение включается лишь избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Если  $(\text{ZnO} + \text{PbO}) > \text{Al}_2\text{O}_3$ , то поправка не вносится. Зная коэффициент  $\psi$ , парциальные величины  $\bar{g}_{\text{B}_2\text{O}_3}$  вычисляются по формулам, приведенным в прил. 2 или табл. 37 [1]. Области применения расчетных формул определяются двумя факторами: содержанием оксида кремния и коэффициентом  $\psi$ .

*Расчет парциальных величин для PbO.* Приближенные парциальные величины  $\bar{g}_{\text{PbO}}$  для стекол, содержащих оксид свинца, рассчитывают по уравнениям:

$$\begin{aligned}\bar{V}_{\text{PbO}} &= [20,0 + 0,08(\Sigma R_x O_y - 50)] \cdot 10^{-3}; \\ \bar{n}_{\text{D PbO}} &= [2,350 - 0,0007(\Sigma R_x O_y - 50)]; \\ \bar{\delta}_{\text{PbO}} &= [7440 - 72,0(\Sigma R_x O_y - 50)] \cdot 10^{-5},\end{aligned}$$

где  $\Sigma R_x O_y$  – сумма оксидов  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , мол. %.

Эти формулы справедливы для составов стекол, в которых  $50 \text{ мол. \%} < \Sigma R_x O_y \leq 80 \text{ мол. \%}$ , а содержание  $\text{SiO}_2 \geq 45 \text{ мол. \%}$ ; причем  $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 15 \text{ мол. \%}$ .

Кроме того, существуют ограничения и на содержание щелочных оксидов: для многосвинцовых стекол  $\Sigma R_2 O \leq 15 \text{ мол. \%}$ , а одного  $\text{K}_2\text{O} \leq 10 \text{ мол. \%}$ . Однако большинство стекол не выходит за эти пределы, что позволяет использовать метод Аппена для расчетов свойств.

Для расчета механических и электрических параметров величины  $\bar{\varepsilon}_{\text{PbO}}$ ,  $\bar{E}_{\text{PbO}}$  и  $\bar{G}_{\text{PbO}}$  принимают постоянными и находят по прил. 1.

Особенно сложен характер влияния оксида свинца на величины ТКЛР стекол. Поэтому свинецсодержащие стекла условно делят на две группы:

1) бесщелочные стекла, малощелочные стекла в системе  $\text{R}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ , где  $\text{R}_2\text{O} \leq 3 \text{ мол. \%}$ , и многокомпонентные стекла вида  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \Sigma R_x O_y - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ . Для последних должно соблюдаться условие:

$$61 \quad \frac{\text{RO} + \Sigma R_x O_y}{\text{R}_2\text{O}} \geq \frac{1}{3}.$$

Все стекла данной группы А.А. Аппен называет стеклами с “неразрыхленной” структурой, в которых  $\bar{\alpha}_{\text{PbO}} = 130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ;

2) все остальные стекла. Они называются стеклами с “разрыхленной структурой”, в которых  $\bar{\alpha}_{\text{PbO}}$  вычисляется из соотношения:

$$\bar{\alpha}_{\text{PbO}} = 130,0 + 5,0 (\text{R}_2\text{O} - 3).$$

*Расчет парциальных величин для CdO.* Парциальные величины  $\bar{g}_{\text{CdO}}$  для расчета механических характеристик, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения, ТКЛР не зависят от состава и находятся по прил. 1 или табл. 36 [1].

Для расчета плотности, коэффициента преломления и средней дисперсии парциальные величины  $\bar{V}_{\text{CdO}}$ ,  $\bar{n}_{D\text{CdO}}$  и  $\bar{\delta}_{\text{CdO}}$  находятся из линейных уравнений:

$$\bar{V}_{\text{CdO}} = [17,0 + 0,04(\Sigma\text{R}_x\text{O}_y - 50)] \cdot 10^{-3};$$

$$\bar{n}_{D\text{CdO}} = [1,925 - 0,004(\Sigma\text{R}_x\text{O}_y - 50)];$$

$$\bar{\delta}_{\text{CdO}} = [2930 - 22,0(\Sigma\text{R}_x\text{O}_y - 50)] \cdot 10^{-5},$$

где  $\Sigma\text{R}_x\text{O}_y$  – сумма оксидов  $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , мол. %.

*Расчет парциальных величин для TiO<sub>2</sub>.* Расчет парциальных величин возможен только для стекол, содержащих  $\Sigma\text{R}_2\text{O} < (10 - 15)$  мол. %, а количество  $\text{SiO}_2$  лежит в пределах  $50 \text{ мол. \%} < \text{SiO}_2 < 80 \text{ мол. \%}$ . Уравнения для расчета следующие:

$$\bar{\alpha}_{\text{TiO}_2} = [30,0 - 1,5(\text{SiO}_2 - 50)] \cdot 10^{-7};$$

$$\bar{n}_{D\text{TiO}_2} = [2,230 - 0,005(\text{SiO}_2 - 50)];$$

$$\bar{\delta}_{\text{TiO}_2} = [6200 - 40(\text{SiO}_2 - 50)] \cdot 10^{-5}.$$

Парциально-приближенные величины  $\bar{V}_{\text{TiO}_2}$ ,  $\bar{E}_{\text{TiO}_2}$ ,  $\bar{G}_{\text{TiO}_2}$  и  $\bar{\varepsilon}_{\text{TiO}_2}$  находятся по прил. 1 или табл. 36 [1].

Точность расчета физико-химических и физико-механических свойств стекол в зависимости от их состава по методу Аппена:

1) для составов, не содержащих оксиды с разнопеременными парциальными парциальными свойствами ( $B_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CdO$ ,  $TiO_2$ ) или содержащих их в небольших количествах по плотности, точность составляет  $\rho \pm \pm 0,4\%$ , по показателю преломления  $n_D \pm 0,13 \%$ , по средней дисперсии показателя преломления  $\delta \pm 0,9 \%$ ;

2) для составов, которые содержат  $B_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CdO$ ,  $TiO_2$  более 10 – – 20 мол. %, точность расчетов снижается и составляет по плотности  $\rho \pm \pm 0,5\%$ , по показателю преломления  $n_D \pm 0,25 \%$ , по средней дисперсии показателя преломления  $\delta \pm 1,6 \%$ ;

3) точность расчета ТКЛР в интервале температур 20 – 400 °С составляет  $\alpha \pm 2,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , упругих свойств  $\pm 3 \%$  (для безборных стекол  $\pm 1,5 \%$ , а при наличии в стекле одновременно двух или более щелочных оксидов точность расчета снижается до  $\pm 3 \%$ ).

*Пример расчета основных свойств для натриевокальциевого стекла по методу Аппена.* Расчеты удобнее вести, занося данные в таблицу (по примеру табл. 7.1).

### 7.3. Контрольные вопросы

1. На каком принципе базируется метод расчета свойств стекол по Аппену?
2. Какие свойства возможно рассчитать по методу Аппена?
3. Группы оксидов, учитываемые методикой расчета по Аппену. Какие оксиды включены в каждую группу?
4. Принципиальные отличия метода расчета Аппена от других методов.
5. Для стекол какого состава при расчете по методу Аппена погрешность при определении плотности не превышает  $\pm 0,4 \%$ , по показателю преломления  $\pm 0,13 \%$ , по средней дисперсии показателя преломления  $\pm 0,9 \%$ ?
6. Для каких составов при расчете по методу Аппена погрешность при определении плотности не превышает  $\pm 0,5 \%$ , по показателю преломления  $\pm 0,25 \%$ , по средней дисперсии показателя преломления  $\pm 1,6 \%$ ?
7. Какова точность определения ТКЛР и упругих свойств при наличии в стекле не более одного щелочного оксида и в случаях, когда их количество более двух?
8. Правила расчета парциальных величин для  $B_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $CdO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ .

Таблица 7.1

## Расчет свойств натриевокальциевого стекла

Состав стекла		Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Показатель преломления		ТКЛР, К <sup>-1</sup>	
$P_i$ , масс. %	Число молей $n_i$ , МОЛЬ <sup>*1)</sup>	$\bar{V}_i \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> /МОЛЬ	$\bar{V}_i \cdot 10^{-3} \cdot n_i$ , м <sup>3</sup> *2)	$\bar{n}_{D_i}$ , МОЛЬ <sup>-1</sup>	$\bar{n}_{D_i} \cdot n_i$ <sup>*3)</sup>	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^{-7}$ , К <sup>-1</sup> ·МОЛЬ <sup>-1</sup>	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^{-7} \cdot n_i$ , К <sup>-1</sup> *4)
SiO <sub>2</sub> = 70,0	1,1655	26,17	30,5011	1,474	1,7179	36	41,958
Na <sub>2</sub> O = 12,0	0,1935	20,2	3,9087	1,590	0,3077	395	76,434
CaO = 6,7	0,1069	14,4	1,5394	1,730	0,1849	130	13,897
MgO = 7,0	0,1737	12,5	2,1713	1,610	0,2797	60	10,422
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,0	0,0491	40,4	1,9836	1,520	0,0746	- 35	- 1,719
$\Sigma = 100,0$	$\Sigma = 1,6887$		$\Sigma = 40,1041$		$\Sigma = 2,5648$		$\Sigma = 110,992$
$N_{\text{SiO}_2} = \frac{1,1655 \cdot 100}{1,6887} =$ $= 69 \text{ мол. \% }^{*5)}$		$\bar{V}_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,035(69 - 67) =$ $= 26,17 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}^{*6)}$ $\rho = \frac{100}{40,1041 \cdot 10^{-3}} =$ $= 2493,5 \text{ кг/м}^3^{*7)}$		$\bar{n}_{D_{\text{SiO}_2}} = 1,475 - 0,0005(69 -$ $- 67) = 1,474^{*8)}$ $n_D = 2,5648 / 1,6887 =$ $= 1,5188^{*9)}$		$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} = 38,0 - (69 - 67) \times$ $\times 10^{-7} = 36 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1 *10)}$ $\alpha = 110,992 / 1,6887 \cdot 10^{-7} =$ $= 65,73 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1 *11)}$	

Примечания:

\*1) – количество молей определяется из формулы  $n_i = P_i/M_i$ ;\*2) – для удобства расчетов в этой графе умножаем  $\bar{V}_i$  на  $n_i$ ;



\*3) – для удобства расчетов в этой графе  $\bar{n}_{D_i}$  умножаем на  $n_i$ ;

\*4) – для удобства расчетов в этой графе умножаем  $\bar{\alpha}_i$  на  $n_i$ ;

\*5) – для того чтобы определиться со значениями парциальных величин для  $\text{SiO}_2$ , необходимо рассчитать концентрацию  $\text{SiO}_2$  в молярных процентах по формуле  $N_{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{\sum n_i} \cdot 100 \%$ ;

\*6) – так как концентрация  $\text{SiO}_2 = 69$  мол. %, то расчет  $\bar{V}_{\text{SiO}_2}$  ведется по уравнению:  $\bar{V}_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,0035 (\text{SiO}_2 - 67)$ .

Для остальных оксидов величины  $\bar{V}_i$  берутся из прил. 1 или табл. 36 [1];

\*7) – расчет плотности стекла ведется по формуле  $\rho = \frac{\sum P_i}{\sum (n_i \cdot \bar{V}_i)}$ ;

\*8) – так как  $\text{SiO}_2 = 69$  мол. %, то расчет  $\bar{n}_{D_{\text{SiO}_2}}$  ведется по уравнению:

$\bar{n}_{D_{\text{SiO}_2}} = [1,475 - 0,0005(\text{SiO}_2 - 67)]$ . Для остальных оксидов величины  $\bar{n}_{D_i}$  берутся из прил. 1 или табл. 36 [1];

\*9) – расчет  $n_D$  ведется по формуле  $n_D = \frac{\sum (n_i \cdot \bar{n}_{D_i})}{\sum n_i}$ ;

\*10) – расчет  $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2}$  ведется по формуле  $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} = [38,0 - 1,0(\text{SiO}_2 - 67)] \cdot 10^{-7}$ , так как  $\text{SiO}_2 = 69$  мол. %;

\*11) – расчет ТКЛР ведется по формуле  $\alpha = \frac{\sum (n_i \cdot \bar{\alpha}_i)}{\sum n_i}$ .

**7.4. Контрольная работа № 5. Расчет свойств стекол  
по методу Аппена**

Рассчитать по методу Аппена плотность стекла, показатель преломления и ТКЛР для составов стекол, представленных в табл. 7. 2.

*Таблица 7.2*

Варианты заданий для самостоятельных расчетов свойств стекла  
по методу Аппена

Номер вари- анта	Концентрация оксидов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	CdO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
1	74,0	21,0	5,0	-	-	-	-	-	-
2	74,2	20,9	4,9	-	-	-	-	-	-
3	74,4	20,8	4,8	-	-	-	-	-	-
4	74,6	20,7	4,7	-	-	-	-	-	-
5	74,8	20,6	4,6	-	-	-	-	-	-
6	75,0	10,0	15,0	-	-	-	-	-	-
7	75,1	10,1	14,8	-	-	-	-	-	-
8	75,3	10,3	14,4	-	-	-	-	-	-
9	75,5	10,4	14,1	-	-	-	-	-	-
10	74,1	21,0	4,9	-	-	-	-	-	-
11	74,3	21,0	4,7	-	-	-	-	-	-
12	74,5	21,0	4,5	-	-	-	-	-	-
13	62,5	18,4	-	19,1	-	-	-	-	-
14	60,0	20,9	-	19,1	-	-	-	-	-
15	58,5	22,4	-	19,1	-	-	-	-	-
16	56,0	24,9	-	19,1	-	-	-	-	-
17	55,5	25,4	-	19,1	-	-	-	-	-
18	53,4	27,6	-	19,0	-	-	-	-	-
19	53,0	16,7	-	30,3	-	-	-	-	-
20	52,0	16,7	-	31,3	-	-	-	-	-
21	51,0	16,0	-	33,0	-	-	-	-	-

Номер вари- анта	Концентрация оксидов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	CdO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
22	49,0	16,3	-	34,7	-	-	-	-	-
23	49,5	16,5	-	34,0	-	-	-	-	-
24	48,5	16,7	-	34,8	-	-	-	-	-
25	62,0	18,0	-	-	20,0	-	-	-	-
26	61,5	17,5	-	-	21,0	-	-	-	-
27	61,0	17,0	-	-	22,0	-	-	-	-
28	60,0	16,5	-	-	23,5	-	-	-	-
29	55,0	16,0	-	-	29,0	-	-	-	-
30	54,7	16,2	-	-	29,1	-	-	-	-
31	54,0	17,0	-	-	29,0	-	-	-	-
32	53,5	16,5	-	-	30,0	-	-	-	-
33	53,0	15,0	-	-	32,0	-	-	-	-
34	52,0	12,0	-	-	36,0	-	-	-	-
35	50,0	10,0	-	-	40,0	-	-	-	-
36	38,7	13,3	-	-	48,0	-	-	-	-
37	80,1	4,2	-	-	-	2,1	13,3	0,3	-
38	79,8	4,6	-	-	-	2,1	13,2	0,3	-
39	80,1	4,4	-	-	-	2,1	13,1	0,3	-
40	79,8	4,8	-	-	-	2,1	13,0	0,3	-
41	81,0	4,1	-	-	-	2,1	12,5	0,3	-
42	80,6	5,0	-	-	-	2,2	12,0	0,2	-
43	80,5	5,2	-	-	-	2,2	11,9	0,2	-
44	80,4	5,4	-	-	-	2,2	11,8	0,2	-
45	80,3	5,6	-	-	-	2,2	11,7	0,2	-
46	80,3	5,8	-	-	-	2,2	11,6	0,1	-
47	80,3	5,1	-	-	-	2,2	12,3	0,1	-
48	80,3	6,0	-	-	-	2,1	11,5	0,1	-
49	72,5	15,0	8,0	-	-	1,5	-	-	3,0

Номер вари- анта	Концентрация оксидов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	CdO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
50	71,5	15,0	9,0	-	-	1,5	-	-	3,0
51	70,5	15,0	10,0	-	-	1,5	-	-	3,0
52	70,5	14,0	11,0	-	-	1,5	-	-	3,0
53	69,5	14,0	12,0	-	-	1,5	-	-	3,0
54	68,5	14,0	13,0	-	-	1,5	-	-	3,0
55	69,0	13,0	14,0	-	-	1,0	-	-	3,0
56	68,0	13,0	15,0	-	-	1,0	-	-	3,0
57	68,0	12,0	16,0	-	-	1,0	-	-	3,0
58	69,0	12,0	15,0	-	-	1,0	-	-	3,0
59	72,0	10,0	14,0	-	-	1,0	-	-	3,0
60	70,0	10,0	16,0	-	-	1,0	-	-	3,0

## 8. АДДИТИВНЫЙ РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ ГЕЛЬГОФА – ТОМАСА

### 8.1. Принцип аддитивного метода расчета свойств стекол по Гельгофу – Томасу (метод замещения)

Одним из вариантов аддитивного метода расчета физико-химических свойств стекол является метод замещения, предложенный Гельгофом и Томасом в 1926 г. Сущность метода заключается в том, что при малом изменении состава шихты на величину  $\Delta C$  любое физическое свойство  $Y$  изменяется в соответствии с линейной зависимостью  $Y = Y_0 + B\Delta C$ . Если имеется эталонный состав с известными характеристиками, возможно рассчитать свойства заданного стекла состава  $X$ . При этом ставится задача: 1) определения коэффициента  $B$ ; 2) расчета отклонения по определенному компоненту. Гельгоф и Томас предложили за величину изменения свойств считать замещение 1 масс. % SiO<sub>2</sub> в эталонном составе на 1 масс. % любого оксида R<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Они разработали таблицы для определения коэффициентов  $B$ , соответствующих различным свойствам:

плотности, вязкости, механическим и электрическим свойствам и т.д. Чаще всего метод применяется для расчета вязкости.

### 8.2. Расчет вязкости по методу Гельгофа – Томаса

По этому методу рассчитывают не численное значение вязкости, а температуру, соответствующую четырем основным значениям вязкости: 1 – зона отжига,  $10^{12}$  Па·с; 2 – зона размягчения,  $4 \cdot 10^7$  Па·с; 3 – зона расплавленного состояния,  $10^3$  Па·с; 4 – зона расплавленного состояния,  $10^2$  Па·с. При замещении 1 масс. %  $\text{SiO}_2$  в эталонном составе на 1 масс.% любого оксида  $\text{R}_x\text{O}_y$  рассчитаны значения изменения температуры для сохранения вязкости идентичной эталонному составу, которые приведены в табл. 8.1 – 8.4.

Таблица 8.1

Изменение температуры для сохранения заданной зоны вязкости эталонного состава при замещении 1 масс. %  $\text{SiO}_2$  на 1 масс. % любого оксида  $\text{R}_x\text{O}_y$   $10^{12}$  Па·с

Замещающий оксид	Содержание замещающего оксида, масс. %							
	0...5	5 ... 10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
$\text{R}_x\text{O}_y$								
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	- 4,0	- 4,0	- 4,0	- 4,0	- 4,0	-
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	-	- 3,0	- 3,0	- 3,0	-	-
$\text{MgO}$	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	-	-	-
$\text{CaO}$	7,8	6,6	4,2	1,8	0,4	0	-	-
$\text{BaO}$	1,4	0,0	- 0,2	- 0,9	- 1,1	- 1,6	- 2,0	- 2,6
$\text{PbO}$	- 0,8	- 1,4	- 1,8	- 2,4	- 2,6	- 2,8	- 3,0	- 3,1
$\text{ZnO}$	2,4	2,4	2,4	1,8	1,2	0,4	0	-
$\text{B}_2\text{O}_3$	8,2	4,8	2,6	0,4	- 1,5	- 1,5	- 2,6	- 2,6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0	0,0	- 0,6	- 1,7	- 2,2	- 2,8	-	-

$10^7$  Па·с

Замещающий оксид	Содержание замещающего оксида, масс. %							
	0...5	5 ... 10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
$R_xO_y$	0...5	5 ... 10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
Na <sub>2</sub> O	-	-	- 7,1	- 7,1	- 7,1	- 7,1	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	- 5,7	- 5,7	- 5,7	-	-
MgO	2,4	2,4	2,4	2,4	-	-	-	-
CaO	3,2	2,4	1,8	1,2	1,0	0,1	-	-
BaO	- 1,9	- 1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
PbO	- 3,8	- 3,8	- 3,8	- 3,8	- 3,8	- 3,8	- 3,8	- 3,8
ZnO	2,5	2,5	2,0	1,4	0,0	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	2,2	1,0	0,4	- 1,0	- 1,0	- 3,0	- 3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	4,5	4,5	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,5	- 1,5	- 1,5	- 1,5	- 1,5	1,5	-	-

Таблица 8.3

 $10^3$  Па·с

Замещающий оксид	Содержание замещающего оксида, масс. %							
	0...5	5...10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
$R_xO_y$	0...5	5...10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	- 13,0	- 13,0	- 13,0	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	- 12,0	- 12,0	- 12,0	- 12,0
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	- 11,2	- 7,0	1,2	10,4	17,0	-	-	-
BaO	- 9,6	- 7,6	- 6,4	- 5,6	- 5,0	- 1,8	- 1,8	-
PbO	- 8,6	- 8,6	- 8,6	- 8,6	- 8,6	- 8,6	- 8,6	- 8,6
ZnO	- 4,0	- 4,8	- 5,6	- 6,4	- 7,0	- 7,6	-	-

Замещающий оксид	Содержание замещающего оксида, масс. %							
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-13,2	- 12,0	- 10,0	- 8,8	- 7,2	- 7,2	- 5,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	10,0	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 7,4	- 7,4	- 7,4	- 7,4	- 7,4	- 7,4	-	-

Таблица 8.4

10<sup>2</sup> Па·с

Замещающий оксид	Содержание замещающего оксида, масс. %							
	0...5	5 ... 10	10 ... 15	15 ... 20	20 ... 25	25 ... 30	30 ... 35	35 ... 40
R <sub>x</sub> O <sub>y</sub>								
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	- 14,8	- 14,8	- 14,8	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	- 14,0	- 14,0	- 14,0	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	- 10,4	- 8,0	- 5,2	- 1,2	2,0	-	-	-
BaO	- 12,5	- 10,4	- 9,2	- 8,6	- 8,0	- 8,0	-	-
PbO	- 11,4	- 11,4	- 11,4	- 11,4	- 11,4	- 11,4	- 11,6	- 11,6
ZnO	- 5,4	- 6,0	- 7,6	- 9,2	- 10,4	- 11,2	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 11,8	- 11,6	- 10,4	- 9,6	- 8,0	- 8,0	- 6,8	- 6,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	12,8	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10,2	- 10,2	- 10,2	- 10,2	- 10,2	- 10,2	-	-

### 8.3. Выбор эталонных составов стекол

При выборе эталонного состава необходимо выбирать известный состав, наиболее близкий к новому составу. При больших расхождениях составов точность определения резко падает. Например, для эталонного состава могут быть выбраны стекла с известной вязкостью (табл. 8.5).

Вязкостные характеристики стекол, используемые как эталонные, можно рассчитать по методике Охотина или другими методами.

Таблица 8.5

Вязкостные характеристики некоторых эталонных стекол  
(выборка из табл. 15 [5])

Но- мер эта- лона	Содержание оксидов в стекле, масс. %					Температура стекла, °С, при заданных вязкостях, Па·с			
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	4·10 <sup>7</sup>	10 <sup>12</sup>
31	72,5	15,0	8,0	3,0	1,5	1197	1030	684	544
32	62,0	-	15,4	4,1	18,5	-	-	918	775
33	62,0	+ 4 % сверх 100 %	15,4	4,1	18,5	-	-	855	705

Для примера рассчитаем температуру, соответствующую высшей температуре отжига ( $\eta = 10^{12}$  Па·с) для стекла состава, представленного в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Состав стекла для расчета

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
68,5	14,0	3,5	6,0	4,0	1,0	3,0

По табл. 8.5 находим наиболее близкое по составу стекло (№ 31), температура которого при вязкости 10<sup>12</sup> Па·с равна 544 °С. В табл. 8.7 заносим данные. Первой строкой записывает заданный состав, второй – эталон. Затем находим отклонение в составах по каждому оксиду. Знак “минус” показывает, что в стекле-эталоне содержание данного оксида больше, чем в заданном, а знак “плюс” – меньше, причем алгебраическая сумма отклонений *должна быть равна нулю*.



Таблица 8.7

Расчет температуры стекла нового состава  
для вязкости  $10^{12}$  Па·с

Замещае- мые окси- ды и этапы расчета	Состав стекла, масс. %							Измене- ние $T$ , °С, при вяз- кости $10^{12}$ Па·с
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
Заданный состав	68,5	14,0	3,5	6,0	4,0	1,0	3,0	-
Эталон	72,5	15,0	-	8,0	-	1,5	3,0	-
Отклоне- ние	- 4,0	- 1,0	3,5	- 2,0	4,0	- 0,5	0,0	-
Этапы расчета								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	73,0	15,0	-	8,0	0,0	1,0	-	3 (- 0,5) = = - 1,5
SiO <sub>2</sub> - BaO	69,0	15,0	-	8,0	4,0	-	-	1,4·4 = = 5,6
CaO - SiO <sub>2</sub>	71,0	15,0	-	6,0	-	-	-	6,6 (- 2) = = - 13,2
SiO <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> O	67,5	15,0	3,5	-	-	-	-	- 3·0 = 0
Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	68,5	14,0	-	-	-	-	-	-4 (-1,0) = = 4,0
Итого	68,5	14,0	3,5	6,0	4,0	1,0	3,0	$\Sigma = - 5,1$

Смысл расчета заключается в приведении состава эталонного стекла к заданному путем последовательного замещения каждого оксида только с SiO<sub>2</sub>, а не между собой. Например, содержание оксида магния одинаково и в эталоне, и в новом стекле, замещение не производим и его содержание сразу заносим в строку “Итого”. Затем на 1-м этапе избыток оксида

алюминия в эталоне замещаем на оксид кремния до содержания оксида алюминия 1 %, соответствующего заданному составу.

Из данных табл. 8.1 видно, что замещение 1 %  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области концентраций от 0 до 5 % приводит к повышению температуры на 3 °С.

В данном примере проводится обратная замена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$ , поэтому температура должна понизиться. Это учитывается знаком “минус”. В правом столбце вычисляем все изменения температуры, вызванные замещением оксида кремния, которые суммируются в нижней строке, и получаем значение суммы – 5,1 °С. Тогда искомая температура определится как разность температуры эталона и итога, т.е.  $T_{12} = 544 + (- 5,1) = 538,9$  °С.

При сложностях подбора эталона используют метод Охотина для приближенных расчетов температуры для заданной вязкости и продолжают расчет по табл. 8.7.

#### ***8.4. Контрольные вопросы***

1. Сущность расчета свойств стекол по методу Гельгофа – Томаса.
2. Расчет вязкости по методу Гельгофа – Томаса. Основные значения вязкости.
3. Принцип выбора эталонных составов стекол.
4. Порядок замещения оксидов при расчете температуры, соответствующей расчетной вязкости стекол.

#### ***8.5. Контрольная работа № 6. Расчет вязкости стекла по методу Гельгофа – Томаса***

Рассчитать по методу замещения температуру стекла, соответствующую четырем основным значениям вязкости: 1 – зона отжига,  $10^{12}$  Па·с; 2 – зона размягчения,  $4 \cdot 10^7$  Па·с; 3 – зона расплавленного состояния,  $10^3$  Па·с; 4 – зона расплавленного состояния,  $10^2$  Па·с для составов, представленных в табл. 8.8.

Таблица 8.8

Варианты составов стекол для расчета вязкости по методу замещения

Вариант	Состав стекла, масс. %						
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	74,54	17,0	-	4,2	0,6	0,06	3,6
2	74,2	16,8	-	3,1	3,4	0,1	2,4
3	70,5	16,4	-	5,1	5,9	0,2	1,9
4	67,1	16,0	-	2,9	10,6	3,1	0,3
5	76,4	15,4	-	1,7	1,8	4,2	0,5
6	73,4	15,2	-	3,6	4,3	2,8	0,7
7	73,1	14,8	-	3,2	5,1	1,4	2,4
8	67,5	14,6	-	2,6	6,2	5,3	3,8
9	79,6	13,0	-	1,9	1,0	0,3	4,2
10	81,1	13,2	-	2,1	0,3	0,8	2,5
11	73,1	13,8	-	3,8	6,8	1,2	1,3
12	62,54	-	34,0	1,6	1,0	0,06	0,8
13	64,4	-	26,0	4,2	0,3	0,1	5,0
14	64,3	-	28,0	3,1	0,8	0,2	3,6
15	54,0	-	32,0	5,1	3,4	3,1	2,4
16	65,1	-	20,0	2,9	5,9	4,2	1,9
17	63,6	-	21,0	1,7	10,6	2,8	0,3
18	58,7	-	34,0	3,6	1,8	1,4	0,5
19	58,5	-	28,0	3,2	4,3	5,3	0,7
20	67,6	-	22,0	2,6	5,1	0,3	2,4
21	61,3	-	26,0	1,9	6,2	0,8	3,8
22	60,5	--	31,0	2,1	1,0	1,2	4,2
23	65,1	-	28,0	3,8	0,3	0,3	2,5
24	68,8	-	20,0	2,3	6,8	0,8	1,3
25	79,34	16,0	3,0	0,1	0,8	0,06	0,7
26	67,1	15,4	4,6	6,0	4,4	0,1	2,4
27	64,6	15,2	6,1	4,2	5,9	0,2	3,8
28	59,0	14,8	8,2	3,1	7,6	3,1	4,2

Продолжение табл. 8.8

Вариант	Состав стекла, масс. %						
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
29	70,8	14,6	1,6	5,1	1,8	4,2	1,9
30	75,5	13,0	1,2	2,9	4,3	2,8	0,3
31	70,7	13,2	7,4	1,7	5,1	1,4	0,5
32	64,1	13,8	6,3	3,6	6,2	5,3	0,7
33	73,7	15,2	4,2	3,2	1,0	0,3	2,4
34	70,4	16,8	5,3	2,6	0,3	0,8	3,8
35	65,2	16,4	4,3	1,9	6,8	1,2	4,2
36	74,3	16,0	3,1	2,1	0,8	1,2	2,5
37	66,2	15,4	9,1	3,8	0,4	3,8	1,3
38	72,84	14,0	7,4	4,2	0,8	0,06	0,7
39	69,1	15,6	6,3	3,1	3,4	0,1	2,4
40	65,6	15,2	4,2	5,1	5,9	0,2	3,8
41	59,6	14,8	5,3	2,9	10,1	3,1	4,2
42	69,6	14,6	4,3	1,7	1,8	4,2	3,8
43	69,0	13,0	3,1	3,6	4,3	2,8	4,2
44	66,1	13,2	9,1	3,2	5,1	1,4	1,9
45	68,8	13,8	3,0	2,6	6,2	5,3	0,3
46	78,3	15,2	4,6	0,1	1,0	0,3	0,5
47	69,3	16,8	6,1	6,0	0,3	0,8	0,7
48	60,8	16,4	8,2	4,2	6,8	1,2	2,4
49	68,97	16,0	1,6	3,1	1,23	5,3	3,8
50	60,7	15,4	2,4	2,8	14,2	0,3	4,2
51	65,7	14,6	6,3	3,1	3,4	3,1	3,8
52	63,4	13,0	4,2	5,1	5,9	4,2	4,2
53	72,8	13,2	5,3	2,9	1,1	2,8	1,9
54	76,7	13,8	4,3	1,7	1,8	1,4	0,3
55	68,0	15,2	3,1	3,6	4,3	5,3	0,5
56	64,8	16,8	9,1	3,2	5,1	0,3	0,7
57	68,6	16,4	3,0	2,6	6,2	0,8	2,4

Вариант	Состав стекла, масс. %						
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
58	73,3	16,0	4,6	0,1	1,0	1,2	3,8
59	66,6	15,4	6,1	6,0	0,3	1,4	4,2
60	60,6	13,1	8,2	4,2	6,8	5,3	1,8

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
2. Гуляян Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480 с.: ил.
3. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла: Справ. пособие. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 240 с.
4. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
5. Расчеты физико-химических свойств в химии и технологии силикатов: Метод. указания к лабораторным работам / Владим. гос. ун-т; Сост.: Е.С. Ахлестин, Е.П. Головин. – Владимир, 1991. – 36 с.
6. Сысоев Э.П. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Практикум / Владим. гос. ун-т; Владимир, 1991. – 68 с.
7. Правила технической эксплуатации заводов по производству листового стекла методом вертикального лодочного вытягивания. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
8. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1970. – 512 с.
9. Методические указания к лабораторным работам по курсу “Общая технология силикатов”. Раздел “Стекло” / Владим. гос. ун-т; Сост.: Э.П. Сысоев, Т.Д. Трутнева, А.И. Харьковская. – Владимир, 1983. – 36 с.
10. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справ. В 4 т. – Л.: Наука, 1973.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

Приближенно-усредненные парциальные величины, используемые при расчете свойств стекла в методе Аппена

Оксид	$M_i$	$\bar{V}_i \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> /моль	$\bar{n}_{D_i}$ , моль <sup>-1</sup>	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^{-7}$ , К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\bar{E}_i \cdot 10^3$ , Н/м <sup>2</sup>	$\bar{G}_i \cdot 10^3$ , Н/м <sup>2</sup>	$\bar{\varepsilon}_i$	Пределы применения, мол. %
Li <sub>2</sub> O	29,9	11,0	1,695	270	8,0	3,0	14,0	0–30
Na <sub>2</sub> O	62,0	20,2	1,590	395	5,95	1,75	17,6	0–25
K <sub>2</sub> O	94,2	34,1	1,575	465	4,1	1,1	16,0	0–20
MgO	40,3	12,5	1,610	60	9,2	3,8	15,4	0–25
CaO	56,1	14,4	1,730	130	11,15	4,95	17,4	0–25
SrO	103,6	17,5	1,775	160	9,65	4,5	18,0	0–30
BaO	153,4	22,0	1,880	200	6,25	1,75	20,5	0–40
ZnO	81,4	14,5	1,710	50	6,0	2,90	14,4	0–20
CdO	128,4	17,0–18,2	1,805–1,925	115	5,7	2,75	17,2	0–20
PbO	223,2	21,0–23,5	2,150–2,350	130–190	4,3	1,45	22,0	0–50
MnO	70,9	17,2	-	105	6,1	2,6	13,8	0–25

Окончание прил. 1

FeO	71,8	16,5	-	55	5,2	1,9	16,0	0–20
CoO	74,9	14,5	-	50	8,5	3,65	15,2	0–20
NiO	74,7	13,0	-	50	12,9	5,0	13,4	0–15
CuO	79,6	-	-	30	-	-	-	0–10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,6	18,5–38,0	1,460–1,710	–50 ... 0	1,0–18,0	0–7,5	3–8	0–30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,9	40,4	1,520	– 35	11,4	4,95	9,2	0–20
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225,9	35,0	2,260	-	-	-	-	0–10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,8	40,0	2,570	-	-	-	-	0–10
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,8	-	1,570	-	-	-	-	0–5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291,5	47,0	2,570	75	-	-	-	0–10
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	466,0	45,0	3,150	-	-	-	-	0–15
SiO <sub>2</sub>	60,06	27,25–26,1	1,4585–1,475	5–38	7,15–6,5	3,0–2,7	3,8	100–45
GeO <sub>2</sub>	104,6	-	1,640	-	-	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	150,7	28,8	1,940	– 45	-	-	-	0–10
TiO <sub>2</sub>	79,9	19,0–22,5	2,000–2,250	– 20 ... 30	17,1	6,95	25,5	0–25
ZrO <sub>2</sub>	123,2	23,0	2,200	– 60	18,7	8,0	-	0–12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	142,0	-	1,310	140	-	-	-	-

Эмпирические формулы для вычисления приближенных парциальных величин  $\bar{g}_{\text{B}_2\text{O}_3}$

Содержание SiO <sub>2</sub> , мол. %	Численное значение коэффициента $\psi$	Формулы для вычисления свойств стекла	
44 – 64	$\psi > 4$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710$
	$4 > \psi > 1$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 3,1 (4 - \psi)$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,048 (4 - \psi)$
	$1 > \psi > 1/3$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34,0 - 3,1 (3 - 1/\psi)$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048 (3 - 1/\psi)$
	$\psi < 1/3$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36,0$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470$
71 – 89	$\psi > 1,6$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710$
	$1,6 > \psi > 1$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 7,8 (1,6 - \psi)$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,12 (1,6 - \psi)$
	$1 > \psi > 1/2$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 31,0 - 7,8 (2 - 1/\psi)$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,520 + 0,12 (2 - 1/\psi)$
	$1/2 > \psi > 1/3$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34,0 - 3,1 (3 - 1/\psi)$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048 (3 - 1/\psi)$
	$\psi < 1/3$	$\bar{V}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36,0$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470$



44 – 80	$\psi > 4$	$\Delta \bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 900 \cdot 10^{-5}$	$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} = -50 \cdot 10^{-7}$
	$\psi < 4$	$\Delta \bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = (900 - 65(4 - \psi)) \cdot 10^{-5}$	$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} = (12,5(4 - \psi) - 50) \cdot 10^{-7}$
44 – 80	$\psi > 2$	$\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18 \cdot 10^3$	$\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 7,5 \cdot 10^3$
	$2 > \psi > 1$	$\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} = (18 - 3(2 - \psi)) \cdot 10^3$	$\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} = (7,5 - 1,5(2 - \psi)) \cdot 10^3$
	$1 > \psi > 0$	$\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} = (1 - 14\psi) \cdot 10^3$	$\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 6\psi \cdot 10^3$

Учебное издание

ХРИСТОФОРОВ Александр Иванович  
ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ  
Учебное пособие

Редактор И.В. Усачева  
Корректор В.В. Гурова

Компьютерная верстка И.А. Христофорова  
ЛР № 020275. Подписано в печать

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 4,69. Уч.-изд. л. 4,95. Тираж 200 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.