

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Методические указания
к лабораторным работам

Составители Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин

Томск 2013

Термофизические свойства стекловидных покрытий на строительных материалах: методические указания к лабораторным работам / Сост. Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин. Томск: Изд-во Томского архитектурно-строительного университета, 2012. – 23 с.

Рецензент д.т.н., проф. Г.Г. Волокитин

Редактор д.х.н., проф. Т.Д. Малиновская

Методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «Плазмохимия» и «Новые материалы и технологии» для студентов специальности 291300 «Механизация и автоматизация в строительстве».

Печатается по решению методического семинара кафедры прикладной механики и материаловедения № 6 от 18.02.2013 г.

Утверждены и введены в действие проректором по учебной работе В.В. Дзюбо.

с 01.09.2013
до 01.09.2018

Оригинал макет подготовлен авторами.

Подписано в печать

Формат 60×90/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс.

Уч.–изд. л._____. Тираж 50 экз. Заказ №

Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.

Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.

634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.

ВВЕДЕНИЕ

Основными строительными материалами являются силикатный, керамический кирпич и различные виды бетонных изделий, которые при эксплуатации меняют свой внешний вид. Одним из способов улучшения декоративных качеств и физико-химических характеристик существующих строительных материалов является оплавление их поверхности потоком низкотемпературной плазмы.

При кратковременном (доли секунды) воздействии низкотемпературной плазмы на поверхность строительных материалов за счет высокой температуры (3000–5000⁰С) образуется силикатный расплав. Этот расплав мгновенно охлаждается с образованием стекловидного покрытия. Образовавшаяся стекловидная пленка обладает повышенной химической атмосферной стойкостью по сравнению с основой.

Для получения окрашенных стекловидных покрытий на строительных материалах необходимо на их поверхность перед оплавлением низкотемпературной плазмой нанести слой пасты на основе кварцевого песка. При подборе состава паст рассчитываются ее термофизические показатели и сравниваются с основой строительного материала или изделия. При соответствии коэффициента термического расширения основы и наносимого покрытия не будет происходить его отслаивания от материала.

При соответствии коэффициентов поверхностного натяжения основы и покрытия будет получаться расплав, который будет обладать хорошей смачиваемостью и при охлаждении будет образовывать равномерное покрытие по всей поверхности.

Таким образом, получение покрытий на строительных материалах нельзя осуществлять без предварительного учёта термофизических показателей основ материалов и нанесённых покрытий.

1. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Расширение изотропного тела происходит одинаково во всех направлениях; для кристаллов же коэффициент линейного расширения в разных направлениях может иметь различные значения. Отношение увеличения длины тела при повышении температуры на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ к его исходной длине называется коэффициентом линейного расширения.

Коэффициент линейного расширения зависит от химического и минералогического состава вещества, температуры, термообработки. Так, увеличение содержания в стекле оксидов SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 уменьшает коэффициент линейного расширения, а введение оксидов щелочных металлов, наоборот, повышает его значение.

Изучение особенностей теплового расширения материалов в различных температурных интервалах позволяет делать косвенные заключения о структурных превращениях вещества при нагревании.

В силикатном производстве определение коэффициента расширения имеет большое практическое значение, например при выработке накладных стёкол, спаивании стёкол с металлами, подборе стекловидных покрытий, глазурей и эмалей, а также определении термической стойкости стекла. При спайке стекла со стеклом или металлом, а также при получении стекловидных покрытий на строительных материалах методом оплавления поверхности коэффициенты линейного расширения сплавляемых материалов не должны отличаться друг от друга более чем на 10%.

Определение коэффициента линейного расширения материалов может осуществляться dilatометрическим методом и расчётом по химическому составу.

Dilatометрический метод основывается на непосредственном измерении степени удлинения образца при нагревании с помощью кварцевого dilatометра. Прибор состоит из вертикальной электрической печи с вмонтируемой в неё кварцевой

трубкой. В эту трубку помещается испытуемый образец. Рабочий интервал температуры в печи 0 – 800 °С.

1.1. Определение термического коэффициента линейного расширения материала по его химическому составу

Величина коэффициента линейного расширения определяется химическим составом материала и колеблется в широком пределе от $5,8 \cdot 10^{-7}$ до $150 \cdot 10^{-7}$. В первом приближении зависимость коэффициента линейного расширения от состава можно выразить по формуле закона аддитивности:

$$\alpha = \sum P_i X_i, \quad (1.1)$$

где P_i – содержание оксидов, вес. %; X_i – эмпирические константы, характеризующие расширение каждого из оксидов. Значения их приведены в прил. 1.

При расчёте коэффициента линейного расширения по данной формуле ошибка составляет 5–10%. Более точные результаты даёт формула Аппена:

$$\alpha \cdot 10^{-7} = \sum \gamma_i \alpha_i = \frac{\sum \gamma_i \% \alpha_i}{100} = \frac{\sum \gamma_{im} \alpha_i}{\sum \gamma_{im}}, \quad (1.2)$$

где γ_i – содержание оксида в материале, мол. доли; $\gamma_i \%$ – содержание оксида в материале, мол. %; γ_{im} – содержание оксидов в материале, моль; α_i – парциальные линейные коэффициенты расширения компонентов (оксидов и солей) в материалах.

При этом в формуле

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_k = 1, \quad (1.3)$$

$$\gamma_1 \% + \gamma_2 \% + \dots + \gamma_k \% = 100, \quad (1.4)$$

$$\gamma_{1m} + \gamma_{2m} + \dots + \gamma_{km} = \text{сумма молей}. \quad (1.5)$$

Числовые характеристики усреднённых парциальных коэффициентов линейного расширения компонентов (оксидов и солей) в силикатных материалах, найденные А.А. Аппеном для температурного интервала 20 – 400 °С, приведены в прил. 1.

Для таких компонентов, как SiO₂, B₂O₃, TiO₂, PbO расчётные парциальные коэффициенты линейного расширения не являются постоянными, а зависят от состава. Для указанных оксидов значения этих коэффициентов подсчитывают, пользуясь следующими формулами:

1. Для SiO₂

$$\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0(\gamma_{\text{SiO}_2} \% - 67), \quad (1.6)$$

где $\gamma_{\text{SiO}_2} \%$ – содержание SiO₂ в материале, мол.%. Если количество SiO₂ меньше 67 мол.%, то значение $\gamma_{\text{SiO}_2} \%$ условно принимается постоянным и равным 38.

2. Для B₂O₃

$$\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50, \quad (1.7)$$

где ψ – отношение суммарного числа молей оксидов Li₂O, K₂O, Na₂O, CaO, BaO, и CdO к числу молей B₂O₃, если $\psi > 4$, то значение $\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7$ принимается постоянным и равным 50.

При вычислении ψ наличие в стекле оксидов MgO, ZnO и PbO во внимание не принимается.

Коэффициент ψ определяет количество бора, перешедшего из тройной координации в четверную. В случае одновременного присутствия в материале борного ангидрида и оксида алюминия ψ вычисляют по формуле

$$\psi = \frac{\gamma_{\text{Me}_2\text{O}} + \gamma_{\text{MeO}} - \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}}. \quad (1.8)$$

В уравнение (1.8) подставляют числа молей оксидов одновалентных и двухвалентных металлов и Al_2O_3 .

3. Для TiO_2

$$\bar{\alpha}_{\text{TiO}_2} \cdot 10^7 = 30 - 1,5(\gamma_{\text{SiO}_2} - 50). \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) применимо, если количество SiO_2 в стекле находится в пределах от 80 до 50 мол.%, при условии наличия в стекле не более 15% оксидов щелочных металлов.

4. Для PbO подсчет ведется исходя из того, что свинцовые стекла по свойствам разделяют на стекла с разрыхленной и неразрыхленной структурой. К неразрыхленным свинцовым стеклам относятся бесщелочные составы типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ с содержанием щелочей меньше 3%, а также сложные составы типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}(\text{Me}_m\text{O}_n)-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, в которых

$$\frac{\gamma_{\text{MeO}} + \gamma_{\text{Me}_m\text{O}_n}}{\gamma_{\text{Me}_2\text{O}}} > \frac{1}{3}.$$

Для данного вида свинцовых стекол значение $\bar{\alpha}_{\text{PbO}} \cdot 10^7$ принимается равным 130. К разрыхленным свинцовым стеклам относятся все прочие составы. Для этих стекол на 1% щелочных оксидов (сверх 3%) α рассчитывается по формуле

$$\bar{\alpha}_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5(\gamma_{\text{Me}_2\text{O}} - 3). \quad (1.10)$$

Указанный способ расчета коэффициента линейного расширения применим для силикатных стекол, содержащих не менее 45 мол. % SiO_2 и не более 25 мол. % Na_2O .

Пример 1. Определить коэффициент линейного расширения стекла состава (вес. %): SiO_2 72; Al_2O_3 1,5; CaO 10; MgO 2,5; Na_2O 14.

Решение. Пересчитываем весовые проценты состава материала на моли:

$$\text{SiO}_2 \frac{72}{60,06} = 1,1988$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \frac{1,5}{101,9} = 0,0147$$

$$\text{CaO} \frac{10,0}{56,1} = 0,1783$$

$$\text{Na}_2\text{O} \frac{14}{62,0} = 0,2258$$

Всего будет 1,6796 моль.

Содержание SiO_2 в молекулярных процентах будет

$$\gamma_{\text{SiO}_2} \% = \frac{1,1988 \cdot 100}{1,6796} = 71,4,$$

откуда

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1(71,4 - 67) = 33,6.$$

Подсчитываем произведения числа молей компонентов на парциальные коэффициенты расширения:

$$\text{SiO}_2 \quad 33,6 \cdot 1,1988 = 40,28$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (-30) \cdot 0,0147 = -0,44$$

$$\text{CaO} \quad 130 \cdot 0,1783 = 23,18$$

$$\text{MgO} \quad 60 \cdot 0,0620 = 3,72$$

$$\text{Na}_2\text{O} \quad 395 \cdot 0,2258 = 89,19$$

$$155,93$$

Откуда коэффициент расширения материала будет

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{155,93}{1,6796} = 92,8.$$

Пример 2. Рассчитать коэффициент термического расширения силикатного материала следующего состава (вес. %): SiO_2 80,75; B_2O_3 12,00; Al_2O_3 2,20; CaO 0,30; Na_2O 4,10; K_2O 0,10.

Решение. Определяем состав по числу молей компонентов

$$\text{SiO}_2 \frac{80}{60,06} = 1,3445$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 \frac{12,00}{69,6} = 0,1723$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \frac{2,20}{101,9} = 0,0216$$

$$\text{CaO} \frac{0,30}{56,1} = 0,0054$$

$$\text{Na}_2\text{O} \frac{4,10}{62,0} = 0,0661$$

$$\text{K}_2\text{O} \frac{0,10}{94,2} = 0,0011.$$

Всего будет 1,6110 моль.

Находим содержание SiO_2 в молекулярных процентах

$$\gamma_{\text{SiO}_2} \% = \frac{1,3445 \cdot 100}{1,6110} = 83,5,$$

отсюда

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0(83,5 - 67) = 21,5.$$

Значение $\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3}$ вычисляется из уравнения

$$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50.$$

В данном случае

$$\psi = \frac{\gamma_{\text{Me}_2\text{O}} + \gamma_{\text{MeO}} - \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}} = \frac{0,0661 + 0,0011 + 0,0054 - 0,0216}{0,1723} = 0,3,$$

$$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - 0,3) - 50 = -4.$$

Подсчитываем произведения чисел молей компонентов на парциальные коэффициенты расширения:

$$\begin{array}{rcl}
\text{SiO}_2 & 1,3445 \cdot 21,4 & = 28,90 \\
\text{B}_2\text{O}_3 & 0,1723 \cdot (-4) & = -0,69 \\
\text{Al}_2\text{O}_3 & (-30) \cdot 0,0216 & = -0,65 \\
\text{CaO} & 0,0054 \cdot 130 & = 0,70 \\
\text{K}_2\text{O} & 0,0011 \cdot 465 & = 0,51 \\
\text{Na}_2\text{O} & 0,0661 \cdot 395 & = 26,11 \\
& & \hline
& & 54,58
\end{array}$$

Откуда коэффициент расширения материала будет

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{54,58}{1,6110} = 34,1.$$

Пример 3. Определить коэффициент термического расширения зольной микросферы состава (вес. %): SiO_2 64,8; Al_2O_3 26,0; Na_2O 2,60; CaO 4,0; MgO 1,9.

Решение. Пересчитываем весовые проценты на моли;

$$\text{SiO}_2 \frac{64,8}{60,06} = 1,079$$

$$\text{CaO} \frac{4,0}{56,10} = 0,0713$$

$$\text{MgO} \frac{1,9}{40,30} = 0,0471$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \frac{26,0}{101,9} = 0,0216$$

$$\text{Na}_2\text{O} \frac{2,6}{62,00} = 0,04191$$

Всего будет 1,2609 моль.

Находим содержание SiO_2 в молекулярных %

$$\gamma_{\text{SiO}_2} = \frac{1,079}{1,2609} = 85,57 \%$$

отсюда

$$\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0(85,57 - 67) = 19,43.$$

Подсчитываем произведения числа молей компонентов на парциальные коэффициенты расширения:

$$\text{SiO}_2 = 19,43 \cdot 1,079 = 20,96;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (-30) \cdot 0,0216 = -0,65;$$

$$\text{CaO} = 130 \cdot 0,0713 = 9,27;$$

$$\text{MgO} = 60 \cdot 0,0471 = 2,83;$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 395 \cdot 0,0419 = 16,55$$

$$62,36,$$

откуда коэффициент термического расширения зольной микро-сферы

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{62,36}{1,2609} = 49,5.$$

Пример 4. Определить коэффициент термического расширения силикатного кирпича состава (вес.%) SiO_2 84,2; CaO 10,0; Na_2O 2,9; K_2O 2,9.

Решение. Пересчитываем весовые проценты на моли:

$$\text{SiO}_2 = \frac{84,2}{60,06} = 1,40$$

$$\text{CaO} = \frac{10,0}{56,10} = 0,17$$

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{2,9}{62,00} = 0,04$$

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{2,9}{94,2} = 0,03$$

Всего будет 1,64

Находим содержание SiO_2 в молекулярных процентах

$$\gamma_{\text{SiO}_2} = \frac{1,40 \cdot 100}{1,64} = 85\% ,$$

отсюда

$$\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0(85 - 67) = 20 .$$

Подсчитываем произведения чисел молей компонентов на парциальные коэффициенты расширения

$$\text{CaO} = 130 \cdot 0,17 = 22,10$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0,04 \cdot 395 = 15,80$$

$$\text{K}_2\text{O} = 0,03 \cdot 465 = 13,95$$

$$\text{SiO}_2 = 20 \cdot 1,40 = 28,00$$

$$79,85.$$

Откуда коэффициент термического расширения силикатного кирпича

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{79,85}{1,64} = 48,68 .$$

2. РАСЧЕТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА

Поверхностное натяжение – сила, действующая на единицу длины поверхности тангенциально к ней, численно равна свободной поверхностной энергии, которую необходимо затратить для образования единицы поверхности в плоскости раздела двух фаз при постоянной температуре.

Поверхностное натяжение σ измеряется в дин/см, тогда как свободная поверхностная энергия – в эрг/см².

Поверхностное натяжение силикатных расплавов существенно влияет на протекание многих технологических процессов и свойства полуфабрикатов и изделий.

Например, в производстве декорированных изделий от поверхностного натяжения эмалевого расплава зависит смачивание материала последним и равномерность распределения расплава по поверхности. При оплавлении силикатных изделий поверхностное натяжение расплава является движущей силой его растекания и смачивания поверхности силикатного изделия.

При производстве листового стекла под действием сил поверхностного натяжения лента стекла стремится уменьшить свою длину, для чего приходится применять целый ряд мер.

Для определения поверхностного натяжения силикатных расплавов пользуются экспериментальными и расчетными методами. Для расчетов были предложены различные формулы. Лайон предложил величины аддитивных множителей, выраженные в дин/см на 1 вес. % оксида, входящего в состав стекла, при условии, если весовое соотношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} > 3,25$.

Значения этих множителей приведены в прил. 2.

Коэффициент поверхностного натяжения силикатных расплавов в этом случае рассчитывается по формуле

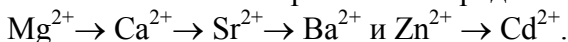
$$\sigma = a\sigma_1 + b\sigma_2 + c\sigma_3 + \dots + n\sigma_n, \quad (2.1)$$

где a, b, c, \dots, n – содержание оксидов в стекле, вес. %; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_n$ – аддитивные множители, соответствующие различным оксидам.

Поверхностное натяжение силикатных расплавов падает при замене катионов щелочных металлов с меньшим ионным радиусом на щелочные катионы с большим радиусом, т.е. в ряду



В случае двухвалентных катионов наблюдается понижение поверхностного натяжения расплавов в рядах



Особое положение среди оксидов двухвалентных металлов занимает PbO, который сильно понижает поверхностное натяжение. Аппен классифицирует оксиды, входящие в состав силикатных расплавов, по их влиянию на поверхностное натяжение на три группы и приводит вычисленные им парциальные значения поверхностного натяжения для оксидов первой из этих групп. К первой группе относятся поверхностно-неактивные оксиды и компоненты, которые образуют с кремнеземом расплавы, обладающие поверхностным натяжением, мало отличающимся от вычисленного по правилу аддитивности. Ко второй группе относятся оксиды промежуточного характера: K₂O, PbO, V₂O₃, Sb₂O₃, P₂O₅. К третьей группе относятся малорастворимые поверхностно-активные компоненты: As₂O₃, V₂O₅, MoO₃, Cr₂O₃, SO₃. Для расчета поверхностного натяжения силикатных расплавов Аппен предложил формулу

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{\sum \bar{\sigma}_i \gamma_{im}}{\sum \gamma_{im}}, \quad (2.2)$$

где $\sigma_{\text{расп}}$ – поверхностное натяжение расплава, дин/см (10^{-5} Н/см); γ_{im} – содержание в расплаве каждого компонента (оксида), моль; $\bar{\sigma}_i$ – удельные парциальные молярные коэффициенты поверхностного натяжения соответствующих компонентов (оксидов) в расплаве, дин/см (10^{-5} Н/см).

Формула (2.2) упрощается, если γ_i выражают в мольных долях, тогда

$$\sum \gamma_i = 1,$$

$$\sigma_{\text{расп}} = \sum \bar{\sigma}_i \gamma_i.$$

В таблице приведены парциальные коэффициенты поверхностного натяжения оксидов в расплаве при температуре 1300 °С.

Парциальные коэффициенты поверхностного натяжения оксидов в расплаве при температуре 1300 °С (по А.А. Аппену)

Оксиды	σ_i , дин/см (10^{-5} Н/см)	Пределы содержания оксида, при которых применим данный способ, мол. %
SiO ₂	290	45-100
TiO ₂	250	0-25
ZrO ₂	350	0-15
SnO ₂	350	0-10
Al ₂ O ₃	580	0-20
BeO	390	0-30
MgO	520	0-25
CaO	510	0-25
CaF ₂	420	0-15
SrO	490	0-30
BaO	470	0-40
ZnO	450	0-20
CdO	430	0-20
MnO	390	0-25
FeO	490	0-20
Fe ₂ O ₃	490	0-20
CoO	430	0-20
NiO	400	0-15
Li ₂ O	450	0-30
Na ₂ O	295	0-25
CaF ₂	420	0-20

Для ориентировочного определения поверхностного натяжения силикатных расплавов при иных температурах Аппен ре-

комендует пользоваться правилом, по которому при повышении температуры на 100°C поверхностное натяжение расплава уменьшается на 1 %. Это правило справедливо в том случае, если в расплавах отсутствуют поверхностно-активные компоненты: WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , As_2O_3 , и SO_3 .

Пример 1. Определить по Аппену поверхностное натяжение расплава состава (вес.%): SiO_2 72; Al_2O_3 1,5; CaO 10; MgO 2,5; Na_2O 14.

Решение. Переводим процентное содержание компонентов в мольные доли делением содержания соответствующего компонента на его молекулярный вес.

Состав расплава в мольных долях будет

SiO_2 1,1988; Al_2O_3 0,0147; CaO 0,1783; MgO 0,0620; Na_2O 0,2258. Всего 1,6796 моль.

Умножаем соответствующие мольные доли компонентов на их парциальные коэффициенты

$$\begin{array}{rcl} \text{SiO}_2 & 1,1988 \cdot 290 & = 347,7 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 0,0147 \cdot 580 & = 8,5 \\ \text{CaO} & 0,1783 \cdot 510 & = 90,9 \\ \text{MgO} & 0,0620 \cdot 520 & = 32,2 \\ \text{Na}_2\text{O} & 0,2258 \cdot 295 & = 66,6 \\ & \hline & 545,9 \end{array}$$

$$\sigma_{1300^{\circ}} = \frac{545,9}{1,6796} = 325 \text{ дин/см} = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ Н/см.}$$

Пример 2. Определить поверхностное натяжение расплава при 1300°C по Аппену бесщелочного стекла состава (вес. %): SiO_2 34,04; Al_2O_3 5,63; BaO 59,97.

Решение. Переводим весовые проценты в мольные доли SiO_2 0,5761; Al_2O_3 0,0552; BaO 0,3902.

Умножая мольные доли компонентов на их парциальные коэффициенты, получаем:

$$\text{SiO}_2 \quad 0,5761 \cdot 290 = 167,1$$

$$\text{BaO} \quad 0,3902 \cdot 470 = 183,5$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 0,0552 \cdot 580 = 32$$

$$\hline 382,6$$

$$\sigma_{1300^0} = \frac{382,6}{1,0215} = 374 \text{ дин/см} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ Н/см.}$$

Пример 3. Определить поверхностное натяжение при 1200 °С по Лайону расплава боросиликатного стекла состава (вес. %): SiO₂, 80,75; B₂O₃ 12,00; Al₂O₃ 2,20; CaO 0,30; Na₂O 4,25; K₂O 0,40.

Решение. Поверхностное натяжение рассчитываем

$$\begin{aligned} \sigma_{1200^0} &= 80,75 \cdot 3,25 + 12 \cdot 0,23 + 2,2 \cdot 5,98 + 0,3 \cdot 4,92 + \\ &+ 4,25 \cdot 1,27 + 0,4 = 297 \text{ дин/см} = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ Н/см.} \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить коэффициент линейного расширения силикатного вещества состава (вес. %): SiO₂ 72,2; Na₂O 12,6; CaO 11,25; B₂O₃ 0,2; MgO 2,15; Al₂O₃ 1,1.

2. Определить коэффициент линейного расширения материала состава (вес. %): SiO₂ 71; Na₂O 17; CaO 10; Al₂O₃ 2.

3. Определить коэффициент линейного расширения стекла состава (вес. %): SiO₂ 52,8; PbO 33,4; Na₂O 13,8.

4. Эмаль имеет состав (вес. %):

$$\begin{array}{llll} \text{SiO}_2 & 44,3; & \text{Al}_2\text{O}_3 & 4,6; & \text{B}_2\text{O}_3 & 6,8 & \text{Na}_2\text{O} & 12,3; & \text{K}_2\text{O} & 2,9; \\ \text{ZnO} & 4,1; & \text{CaF}_2 & 2,8; & \text{Na}_2\text{SiF}_6 & 4,7 & \text{Sb}_2\text{O}_3 & 7,5. \end{array}$$

Рассчитать коэффициент термического расширения этой эмали.

5. Рассчитать коэффициент термического расширения титановой эмали состава (вес. %):

$$\text{SiO}_2 \ 50; \quad \text{TiO}_2 \ 10; \quad \text{Na}_2\text{O} \ 15; \quad \text{ZnO} \ 10; \quad \text{B}_2\text{O}_3 \ 15.$$

6. Рассчитать коэффициент термического расширения титановой эмали состава (вес. %):

SiO₂ 40; TiO₂ 20; Na₂O 20; ZnO 10; B₂O₃ 10

7. Покровная эмаль для посуды имеет состав (мол. числа):

K₂O 0,195; Na₂O 0,683; CaO 0,122; SiO₂ 0,315;

B₂O₃ 0,571; CaF₂ 1,390; ZnO 0,235; Al₂O₃ 0,34.

8. Составы фарфоровой массы и глазури приведены в таблице

Наименование	Состав, вес. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
Масса	67,12	22,55	0,48	0,48	0,85
Глазурь	71,8	10,4	0,2	5,4	4,2

Наименование	Состав, вес. %				
	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	п.п.п.
Масса	0,30	1,79	0,51	-	6,03
Глазурь	3,6	1,2	1,4	1,8	-

Определить коэффициенты линейного расширения массы и глазури.

9. В таблице приведен химический состав двух стекол

Стекла	Состав, вес. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1	93	2,0	1,5	1,0	2,5
2	78,5	2,0	15,0	1,5	3,0

Определить, насколько коэффициент линейного расширения второго стекла больше первого.

10. Состав стекла (вес. %): SiO₂ 5; Al₂O₃ 5; B₂O₃ 10; PbO 80. Коэффициент термического расширения этого стекла $\alpha \cdot 10^7 = 93,4$.

Какое количество PbO нужно заменить на B₂O₃, чтобы снизить коэффициент термического расширения на 2?

11. Определить по Аппену при температуре 1000 °С поверхностное натяжение кислотоупорной эмали состава (вес. %): SiO₂ 65,3; Al₂O₃ 3,1; Na₂O 19,6; CaO 6,9; MgO 5,1.

12. Определить по Аппену поверхностное натяжение при 1200 °С безборной эмали состава (вес. %): SiO₂ 55,0; Al₂O₃ 5,0; CaO 5,0; ZnO 5,0; Na₂O 20,0; CaF₂ 10,0.

Какое количество Na₂O (вес. %) необходимо заменить на Li₂O, чтобы повысить значение $\sigma_{\text{расп}}$ на 2%, сохраняя заданное процентное содержание остальных компонентов?

13. Определить поверхностное натяжение для расплава бутылочного стекла при 1300 °С (по Аппену) состава (вес. %): SiO₂ 70,5; Al₂O₃ 2,0; Na₂O 16,4; CaO 10,1; MgO 1.

Как изменится поверхностное натяжение этого же стекла при замене 5 вес. % Na₂O на 5 вес. % CaO?

14. Определить по Аппену поверхностное натяжение при 1300 °С стекла состава (вес. %): SiO₂ 66,6; Al₂O₃ 6,2; Na₂O 9,6; CaO 12,4; MgO 5,2.

Как изменится поверхностное натяжение расплава при 1300 °С, если заменить 5% CaO на 5% Na₂O?

15. Имеются два состава расплавов (вес. %):

I. SiO₂ 71,0; Na₂O 10,5; ; CaO 10,5; MgO 3,5; Al₂O₃ 4,5.

II. SiO₂ 70,5; Na₂O 16,4; ; CaO 10,1; MgO 1; Al₂O₃ 2.

Определить, в каком из этих расплавов при 1300 °С значение поверхностного натяжения будет больше (расчет вести по Аппену).

16. Состав стекла (вес. %): SiO₂ 72; Na₂O 15,3; CaO 10; MgO 1,5; Al₂O₃ 1,2.

Определить поверхностное натяжение расплава при температуре 1200 °С по Аппену и Лайону и сравнить расхождение значений поверхностного натяжения в процентах, приняв за 100% данные, полученные при расчете по Аппену. При расчете по Аппену принять, что при повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение уменьшается на 1%.

17. Состав стекла (мол. %): SiO_2 67; Al_2O_3 6; CaO 9; MgO 2; Na_2O 14.

Определить поверхностное натяжение расплава при температуре 1200°C по Аппену и Лайону и сравнить расхождение в процентах.

18. Состав стекла (вес. %): SiO_2 72; Al_2O_3 1,2; CaO 10; MgO 1,5; Na_2O 15,3.

Найти значения поверхностного натяжения расплава (по Лайону) при температурах 900, 1050, 1200, 1300 и 1400°C и построить график σ -температура.

19. Найти значения поверхностного натяжения (по Лайону) для расплава состава: (вес. %): SiO_2 66; Al_2O_3 6; CaO 12; MgO 5; Na_2O 11. Расчет вести для температур 900, 1200 и 1300°C .

20. Рассчитать значения поверхностного натяжения для расплава стекла (вес. %): SiO_2 76; Na_2O 13,8; CaO 8,9; Al_2O_3 1,3. Расчет вести по Аппену при температурах 1100 и 1300°C .

21. Имеются два состава расплавов (вес.%):

I. SiO_2 66; B_2O_3 10; Na_2O 14; CaO 9; Al_2O_3 1.

II. SiO_2 73; B_2O_3 3; Na_2O 14; CaO 9; Al_2O_3 1.

Определить значение поверхностного натяжения расплавов (по Лайону) при температуре 1300°C и вычислить в процентах, насколько величина поверхностного натяжения расплава II больше, чем расплава I, приняв за 100% величину поверхностного натяжения расплава I.

22. Дан расплав состава (вес. %): SiO_2 57; CaO 27; Al_2O_3 16. Определить (по Аппену) величину поверхностного натяжения при 1300°C .

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волокитин Г.Г. Плазменные технологии в строительстве // Г.Г. Волокитин [и др.]. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2005. – 291 с.
2. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Минск: Высш. школа, 2007. – 301 с.
3. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2008. – 228 с.
4. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов М., Инфра. – М., 2004. – 335 с.

Дополнительная литература:

5. Немиллов С.В «Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 113 с.

Приложение 1

Усредненные парциальные линейные коэффициенты расширения комплексов в силикатных стеклах (по Аппену) при 20–400⁰С

Комплексы (оксиды или соли)	$\bar{\alpha} \cdot 10^7$	Молекулярный вес
SiO ₂	5-38	60,06
TiO ₂	-15 до +30	79,9
ZrO ₂	-60	123,2
B ₂ O ₃	от 0 до -50	69,6
P ₂ O ₅	140	142,0
Sb ₂ O ₃	75	291,5
Al ₂ O ₃	-30	101,9
CaO	130	56,1
CaF ₂	180	878,1
MgO	60	40,3
BeO	45	25,0
SrO	160	103,0
BaO	200	153,4
ZnO	50	81,4
PbO	130-190	223,2
CdO	115	128,4
CuO	30	79,6
SnO ₂	-45	150,7
CoO	50	74,9
NiO	50	74,7
MnO; MnO _{1,5}	105	70,9; 78,9
FeO; FeO _{1,5}	55	71,8-79,8
UO _{2,7} (т.е. $\frac{1}{3}$ U ₃ O ₈)	20	280,8
Li ₂ O	270	29,9
Na ₂ O	395	62,0
Na ₂ SiF ₆	340	188,1
Na ₃ AlF ₆	480	210
K ₂ O*	465*	94,2

* Значение α_{K2O} выражает коэффициент линейного расширения K₂O в присутствии Na₂O. В чисто калиевых стеклах $\alpha_{K2O} \cdot 10^7 = 425$.

Приложение 2

Аддитивные множители поверхностного натяжения (по Лайону)

Оксиды	Аддитивные множители (дин/см) при температуре, °С				
	900	1050	1200	1300	1400
SiO ₂	3,4	3,325	3,25	3,245	3,24
B ₂ O ₃	0,8	0,515	0,23	-	0,23
Al ₂ O ₃	6,2	6,09	5,98	5,915	5,85
Fe ₂ O ₃	4,5	-	(4,5)*	-	(4,4)*
CaO	4,8	4,86	4,92	4,92	4,92
MgO	6,6	6,185	6,77	5,63	5,49
Na ₂ O	1,5	1,38	1,27	1,24	1,22
K ₂ O	0,1	0,05	0,0	-	(-0,75)*

* Величины, заключенные в скобки, являются неточными.