

Физика

УДК 539.213.541.5

С. А. АКОПЯН, А. А. ВАРДАНЯН, ДЖ. Г. ГРИГОРЯН,  
А. Е. РУСТАМЯН, Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Исходя из понятий структурных единиц в стекле и их деформируемости при стеклообразовании, разработали новый метод расчета плотности стекол с использованием минимального количества экспериментальных данных. Метод позволяет рассчитать плотность стекол, экспериментальные данные по которым отсутствуют.

Плотности стекол рассчитываются эмпирическими методами с обязательным использованием экспериментальных данных [1—3].

В данной работе сделана попытка разработать теоретический подход к расчету плотностей стекол, исходя из понятий стеклогенности и структурных единиц (СЕ) при стеклообразовании, выдвинутых в [4, 5]. При этом принимается, что в многокомпонентных системах СЕ не разрушаются [6], а только деформируются с разрывом некоторых связей в «вязи» [5—7]. При одинаковой природе «текстурных» изменений влияния каждого замещающего аналогичного иона, атома или группы атомов на свойства стекол будет отличаться не качественно (дискретность изменений свойств), а количественно.

Пусть имеем двухкомпонентную оксидную стеклогенную систему  $(Me_mO_n)_a(Э_pO_q)_b$  (I), где  $Me_nO_n$ —модификатор,  $Э_pO_q$ —стеклообразователь, а и b—мольные доли. Естественно полагать (и эксперимент подтверждает это), что при замене Me на аналогичный Me' получится другая стеклогенная система  $(Me'_mO_n)_a(Э_pO_q)_b$  (II). Аналогичными считаем металлы с одинаковой валентностью. Задача состоит в том, чтобы рассчитать плотность стекла состава II, если известны соответствующие параметры для состава I. Решение поставленной задачи даст возможность, исходя из значения плотности какого-нибудь двухкомпонентного (а впоследствии и i-компонентного) стекла, теоретически вычислить тот же параметр для любого другого двухкомпонентного (i-компонентного) стекла.

К решению поставленной задачи мы подходим со следующих двух позиций:

1) при замене оксида одного металла оксидом другого аналогичного металла с одинаковым мольным количеством изменяется только масса стекла, а объем остается постоянным. Определенную таким образом плотность обозначим через  $d_c$ ;

2) при вышеупомянутой замене происходит изменение как массы, так и объема стекла ( $d_v$ ).

Массу стекла  $(Me_mO_n)_a(\Sigma_pO_q)_b$  обозначим через  $R$ , молярную массу— $M_0$  (в дальнейшем все параметры, характеризующие систему I, будем обозначать с индексом «0», а параметры системы II—индексом «j»). Масса стекла  $(Me'_mO_n)_a(\Sigma_pO_q)_b—W$ .  $R$  и  $W$  связаны соотношением

$$W=R+m^j_{Me'}-m^0_{Me}, \quad (1)$$

где  $m^0_{Me}$  и  $m^j_{Me'}$ —массы металлов  $Me$  и  $Me'$  в  $R$  и  $W$  граммах стекол соответственно. Следовательно

$$\begin{aligned} d_c &= \frac{W}{V_0} = \frac{R+(m^j_{Me'}-m^0_{Me})}{R} d_0 = \\ &= \left\{ \left[ R+(M^N_{Me} \cdot M^j_{Me'} - M^N_{Me} \cdot M^0_{Me}) \right] d_0 \right\} / R = \\ &= \left\{ \left( R + \frac{a m R}{M_0} \right) (M^j_{Me'} - M^0_{Me}) \right\} d_0 / R = \left( 1 + \frac{a m}{M_0} \Delta M \right) d_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $M_{Me}$  и  $M^N_{Me}$ —число молей соответствующих металлов в  $R$  и  $W$  граммах стекол,  $M^j_{Me}$  и  $M^0_{Me}$ —молярные массы.

При вычислении  $d_c$  предположим, что изменение объема стекла обусловлено лишь разницей между объемами оксидов модификаторов  $Me_mO_n$  и  $Me'_mO_n$ . Объем одной молекулы

$$v_s^j = \frac{M_{Me'_mO_n}}{d_s^j \cdot N_A},$$

где  $d_s^j$ —табличное значение плотности оксида  $Me'_mO_n$ ,  $M_{Me'_mO_n}$  его молярная масса,  $N_A$ —число Авогадро. Аналогично для  $Me_mO_n$  имеем

$$v_s^0 = \frac{M_{Me_mO_n}}{d_s^0 N_A}.$$

Изменение всего объема определяется из соотношения

$$\Delta V = (v_s^j - v_s^0) \frac{a N_A R}{M_0} = \Delta v \frac{a N_A R}{M_0}.$$

Объем нового стекла

$$V_j = V_0 + \Delta V.$$

Окончательно после несложных преобразований получим

$$d_v = \frac{W}{V_j} = \frac{R + M^N_{Me} \Delta M}{V_0 + \Delta V} = \frac{M_0 + m a \Delta M}{M_0 + \Delta v N_A d_0 a} d_0. \quad (3)$$

Легко заметить, что при малых значениях  $a$  соотношение (3) переходит в (2), что и следовало ожидать, поскольку чем меньше  $a$ , тем меньше будет изменяться объем стекла при замене  $Me$  на  $Me'$ . С помощью (2) и (3) вычислены значения  $d_v$  и  $d_c$  для систем  $(Me_2O)_1, (SiO_2)_{b_1}$ ,  $(MeO)_2, (SiO_2)_{b_2}$ ,  $(Me_2O)_{a_1}, (B_2O_3)_{b_1}$ ,  $(MeO)_{a_2}, (B_2O_3)_{b_2}$ .

Результаты расчетов плотностей некоторых силикатных и боратных систем  
( $d_0$  и  $d_v$  взяты из [8])

Система	m	n	$d$ (г/см <sup>3</sup> )			
			$d_0$	$d_v$	$d_a$	$d_c$
$(Li_2O)_m(SiO_2)_n$	1	3	2,31	—	—	—
		9	2,24	—	—	—
$(Na_2O)_m(SiO_2)_n$	1	3	—	2,34	2,44	2,66
		9	—	2,26	2,29	2,37
$(K_2O)_m(SiO_2)_n$	1	3	—	2,35	2,46	3,02
		9	—	2,27	2,30	2,49
$(Rb_2O)_m(SiO_2)_n$	1	3	—	2,91	3,05	4,04
		9	—	2,51	2,55	2,86
$(Cs_2O)_m(SiO_2)_n$	1	3	—	3,28	3,45	5,08
		9	—	2,70	2,78	3,32
$(CaO)_m(SiO_2)_n$	1	1	2,90	—	—	—
		3	2,77	—	—	—
$(MgO)_m(SiO_2)_n$	1	1	—	2,88	2,76	2,51
		3	—	2,74	—	2,47
$(SrO)_m(SiO_2)_n$	1	1	—	3,59	—	4,09
		3	—	3,32	—	3,67
$(BaO)_m(SiO_2)_n$	1	1	—	4,24	4,45	5,33
		3	—	3,86	4,02	4,62
$(PbO)_m(SiO_2)_n$	1	1	—	6,02	5,59	7,07
		3	—	5,24	5,20	5,94
$(Li_2O)_m(B_2O_3)_n$	1	9	1,97	—	—	—
		3	2,22	—	—	—
$(Na_2O)_m(B_2O_3)_n$	1	9	—	1,99	2,03	2,06
		3	—	2,26	2,34	2,59
$(K_2O)_m(B_2O_3)_n$	1	9	—	2,01	2,04	2,16
		3	—	2,28	2,29	2,96
$(RbO)_m(B_2O_3)_n$	1	9	—	2,21	2,23	2,44
		3	—	2,86	2,88	4,03
$(Cs_2O)_m(B_2O_3)_n$	1	9	—	2,37	2,42	2,73
		3	—	3,26	3,30	5,17
$(MgO)_m(B_2O_3)_n$	2	3	2,44	—	—	—
		7	2,34	—	—	—
$(CaO)_m(B_2O_3)_n$	2	3	—	2,49	2,69	2,71
		7	—	2,38	2,48	2,52
$(SrO)_m(B_2O_3)_n$	2	3	—	2,97	3,11	3,51
		7	—	2,73	2,88	3,08
$(BaO)_m(B_2O_3)_n$	2	3	—	3,44	3,72	4,35
		7	—	3,09	3,32	3,64
$(PbO)_m(B_2O_3)_n$	2	3	—	4,58	4,75	5,52
		7	—	3,91	4,07	4,46

Из приведенных в таблице данных следует, что:

1) во всех исследованных случаях  $d = d_{ЭрОq} + kc$ ,

где  $c$  — мольная концентрация стеклообразователя. Если положить  $c = 1$ , то  $k = d - d_{ЭрОq}$ ,

т. е.  $k$  из себя представляет удельный прирост плотности;

2) при  $c = 0$  все линии  $d_i = f(c)$  (где  $d_i = d_v, d_a$  и  $d_c$ ) проходят через точку  $d_{ЭрОq}$ , как и следовало ожидать;

3) когда модификатором является оксид одновалентного металла, и для силикатов, и для боратов выполняется соотношение

$$d_v < d_e < d_c; \quad (4)$$

4) для боратных систем общая закономерность (4) соблюдается и в случае двухвалентных металлов, тогда как для силикатных систем она нарушается. Это, видимо, связано с тем, что элементарная  $CE(BO_3)^{2-}$  более устойчива к воздействию полей внедренных ионов металлов, чем  $CE[SiO_4]^{4-}$ .

Кафедра оптики

Поступила 24.06.1986

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970.
2. Демкина Л. И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. М., Изд-во Об. пром., 1958.
3. Брескер Р. И., Езетропьев Е. И. Физико-химические исследования двухкомпонентных борнощелочных стекол—ЖПХ, 1952, т. 25, № 9, с. 905.
4. Аюлян С. А. Новый подход к стеклогенности веществ и систем.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 1, с. 142.
5. Аюлян С. А., Рустамян А. Е., Чилингарян Ю. С. О понятии структурных единиц при стеклообразовании и некоторые теплофизические явления.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 3, с. 92.
6. Керн Э. Н., Чернявский И. Я., Зятькова Л. Р., Ватолин Н. А. Рентгенографическое исследование структуры магниевосиликатного расплава. Физика и химия стекла, 1986, т. 12, № 1, с. 14.
7. Аюлян С. А., Чилингарян Ю. С. Стеклогенность индивидуальных веществ и систем и феноменологическое статистическое описание стеклообразного состояния.—Межвуз. сб.: Физика. Ер.: 1985, № 5, с. 144.
8. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л.: Наука, 1973, т. 1; 1975, т. 2, 1980, т. 4.

## Ա մ փ ն փ ու մ

Ելնելով ապակիներում կառուցվածքային միավորների հասկացութունից և ապակեգոյացման ժամանակ նրանց դեֆորմացվելու ունակութունից՝ մշակել ենք անօրգանական ապակիների խտության հաշվարկման նոր եղանակ, օգտագործելով նվազագույն թվով փորձարարական տվյալներ: Այս մեթոդը թույլ է տալիս հաշվել նաև այնպիսի ապակիների խտությունը, որոնց հաճար փորձարարական տվյալներ չկան:

## Summary

A new calculation method of the density of inorganic glasses has been suggested based on structural unit terms of glass formation, which allows to use minimal experimental data. The method gives a possibility to calculate such characteristics of glasses on which there are no experimental data at all.