

УДК 666.293.522

*Голеус В.І.***ГУСТИНА І ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ БОРАТНИХ І БОРОСИЛКАТНИХ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ****ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпро, Україна**

Густина, молярний об'єм і теплове розширення боратних і боросилікатних розплавів відносяться до властивостей, які суттєво впливають на процес формування композиційних покриттів за шлікєро-обпалювальною технологією. В даній роботі на основі експериментальних даних про густину склоутворюючих розплавів методом множинної кореляції розроблено адекватні узагальнюючі математичні моделі, які описують з середньоквадратичним відхиленням  $\pm(0,22-0,27)$  см<sup>3</sup>/моль залежність молярного об'єму ( $V_T$ ) лужноборатних, лужносилікатних та багатокомпонентних боросилікатних розплавів від їх оксидного складу і температури. Рівняння регресії має наступний загальний вид:  $V_T=A(x_i)-B(x_i)/T$ , де  $x_i$  – вміст і-оксиду,  $T$  – температура. За допомогою розроблених математичних моделей встановлено закономірності зміни температурного коефіцієнта об'ємного розширення (ТКОР) розплаву скла в залежності як від температури, так і від його хімічного складу. При цьому зазначено, що боратні розплави в порівнянні з силікатними відрізняються значно більшими значеннями ТКОР, найбільше значення ТКОР дослідних розплавів спостерігається при температурі склування, підвищення температури понад температуру склування сприяє значному зменшенню ТКОР; збільшення вмісту оксидів лужних металів у складі більшості склоутворюючих розплавів сприяє підвищенню значень ТКОР.

**Ключові слова:** боратні, силікатні і боросилікатні розплави, скло, густина, молярний об'єм, теплове розширення, рівняння регресії, температурний коефіцієнт об'ємного розширення.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-135-2-23-29**Вступ**

Боратне та боросилікатне скло є основою для одержання різних видів захисних покриттів на керамічних та металевих підкладках. Густина і теплове розширення боратних і боросилікатних розплавів, поряд з їх в'язкістю та поверхневим натягом, відносяться до технологічних властивостей, які суттєво впливають на процес формування композиційних покриттів за шлікєро-обпалювальною технологією [1–3]. Так, наприклад, від вказаних властивостей залежить щільність та захисні властивості склокерамічних покриттів, в яких скловидна фаза наповнена порошками тугоплавких металів або оксидів. Тому при розробці хімічного складу таких покриттів та при визначенні співвідношення між кількісним вмістом в них скловидної складової та тугоплавких порошків необхідно враховувати

залежність густини оксидних розплавів як від їх хімічного складу, так і від температури.

Густина ( $d$ ) і теплове розширення розплавів є чутливими до їх структури. Відомо [4,5], що пов'язані з густиною питомий ( $v=1/d$ ) та молярний ( $V=M/d$ ) об'єми розплавів при нагріванні збільшуються за рахунок утворення в них молекулярних пустот, які називають «дірками». При цьому кількість цих «дірок» та загальний їх об'єм знаходиться в експоненціальній залежності від температури. Тобто молярний об'єм розплаву в залежності від температури можна описати наступним рівнянням:

$$V_T = V_0 e^{\frac{-H}{R \cdot T}} \text{ або } \ln V_T = \ln V_0 - H / RT,$$

де  $V_T$  – молярний об'єм розплаву при темпера-

турі  $T(K)$ ,  $V_0$  – постійна величина,  $H$  – теплота утворення мікропустот,  $R$  – універсальна газова стала.

Густина є найменш дослідженою властивістю оксидних розплавів. Відомі результати експериментальних досліджень густини склоутворюючих розплавів зосереджено, головним чином, в електронній базі даних SciGlass [6].

Аналіз наведених даних показує, що вказана властивість досліджувалась в основному для простих за складом оксидних систем. В широкому температурному інтервалі, який сягає від температури склування ( $T_g$ ) і до температури, при якій склоутворюючі розплави є значно текучими, експериментальні значення густини визначені тільки для скловидних борного ангідриду (рис. 1) та лужних боратів.

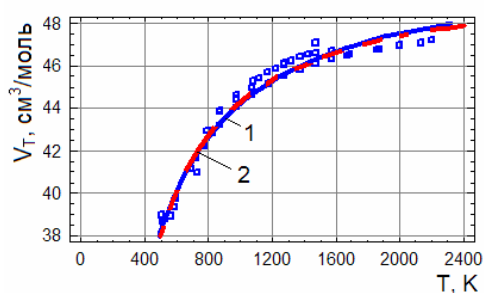


Рис. 1. Молярний об'єм ( $V_T$ ) розплаву борного ангідриду при температурах, вищих за температуру склування ( $T_g=530$  K) [6]. Пояснення нумерації кривих – див. в тексті

Для силікатних та боросилікатних розплавів, які в порівнянні з боратними є більш в'язкими, експериментальні значення густини визначені, в основному, для температур, які значно перевищують температуру склування і при яких розплави характеризуються малою в'язкістю.

Практично мало даних про густину багатокомпонентних розплавів, які здатні до утворення скла, а також відсутні узагальнюючі висновки про її залежність від оксидного складу та температури.

У зв'язку з цим мета роботи – на основі даних SciGlass розробити методом множинної кореляції узагальнюючі математичні моделі, які описують залежність молярного об'єму багатокомпонентних розплавів, що утворюють скло, від їх оксидного складу та температури.

#### Методика проведення досліджень

Математичні моделі у вигляді рівнянь регресії другого порядку були розроблені окремо для лужноборатних, лужносилікатних та бага-

токомпонентних боросилікатних розплавів.

Експериментально встановлену температурну залежність молярного об'єму борного ангідриду можна описати з однаковою точністю як експоненціальною формулою  $V_T = \exp(3,933 - 144,27/T)$  (рис. 1, лінія 1), так і більш простою формулою  $V_T = 50,51 - 6217,5/T$  (рис. 1, лінія 2), яка передбачає лінійну залежність  $V_T$  від оберненої температури ( $1/T, K^{-1}$ ). Враховуючи це, для опису залежності молярного об'єму багатокомпонентних розплавів від їх оксидного складу та температури обрано наступний загальний вид рівняння регресії:

$$V_T = A(x_i) - B(x_i)/T. \quad (1)$$

Для розплавів, утворених в оксидних системах  $Li_2O-Na_2O-K_2O-B_2O_3$  та  $Li_2O-Na_2O-K_2O-SiO_2$ , складові частини рівняння (1) в залежності від вмісту лужних оксидів у склі розраховувались за формулами:

$$A(x_i) = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i x_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} x_{ii}^2, \quad (2)$$

$$B(x_i) = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_{ii}^2, \quad (3)$$

де  $a_0, a_i, a_{ii}, b_0, b_i, b_{ii}$  – емпіричні коефіцієнти регресії;  $x_i$  – вміст  $i$ -компонента у склі, до 40 мол.%;  $i$  – номер компонента ( $i=1$  –  $Li_2O$ ,  $i=2$  –  $Na_2O$ ,  $i=3$  –  $K_2O$ ).

Для багатокомпонентних боросилікатних розплавів з урахуванням позначень компонентів, які подано в таблиці 1, вказані складові розраховувались за формулами:

$$A(x_i) = a_0 + \sum_{i=1}^{14} a_i x_i + \sum_{i=1}^5 a_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_4 x_j, \quad (4)$$

$$B(x_i) = b_0 + \sum_{i=1}^{14} b_i x_i + \sum_{i=1}^5 b_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{j=1}^3 b_{ij} x_4 x_j, \quad (5)$$

де  $a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}, b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}$  – емпіричні коефіцієнти регресії;  $x_i$  – вміст  $i$ -компоненту у склі відповідно до даних табл. 1.

Значення коефіцієнтів регресії в рівняннях (1–5) оцінювали методом найменших квадратів з використанням експериментальних вибірок формул скла, для яких з використанням густини скломаси були розраховані значення моляр-

Таблиця 1  
Позначення компонентів і граничний їх вміст у формулах скла

Компоненти скла	Позначення змінної	Граничний вміст компонентів, мол.%
Li <sub>2</sub> O	x <sub>1</sub>	0–45
Na <sub>2</sub> O	x <sub>2</sub>	0–45
K <sub>2</sub> O	x <sub>3</sub>	0–45
SiO <sub>2</sub>	x <sub>4</sub>	15–90
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>5</sub>	63–100*, 0–35**
MgO	x <sub>6</sub>	0–55
CaO	x <sub>7</sub>	0–55
SrO	x <sub>8</sub>	0–55
BaO	x <sub>9</sub>	0–50
ZnO	x <sub>10</sub>	0–9
PbO	x <sub>11</sub>	0–30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>12</sub>	0–18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>13</sub>	0–18
TiO <sub>2</sub>	x <sub>14</sub>	0–18

Примітки: \* боратні розплави, \*\* боросилікатні розплави.

ного об'єму [5]. Обсяг експериментальних вибірок для боратних, силікатних та боросилікатних склорозплавів включав відповідно 75, 311 та 940 значень молярного об'єму, їх числові характеристики подано в табл. 2–4.

Точність апроксимації рівняннями регресії (1)–(5) експериментальних значень  $V_T$  оцінювали порівнянням залишкової дисперсії  $S_{\text{зал}}^2$  з дисперсією  $S_V^2$  відносно вибірових середніх значень  $V_{\text{cp}}$ . Зазначені дисперсії розраховувались за наступними формулами:

$$F_p = \frac{S_V^2}{S_{\text{зал}}^2}, \quad V_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{n}, \quad S_V^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i - V_c)^2}{n-1},$$

$$S_{\text{зал}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i - V_{p_i})^2}{n-1},$$

де  $S_V^2$  – дисперсія значень молярного об'єму усієї вибірки;  $S_{\text{зал}}^2$  – залишкова дисперсія;  $V_i$  – експериментальне значення молярного об'єму;  $V_{p_i}$  – розрахункове значення молярного об'єму;  $V_{\text{cp}}$  – вибірове середнє значення молярного об'єму;  $n$  – обсяг вибірки;  $l$  – кількість коефіцієнтів в рівнянні регресії.

Чим більше значення  $S_V^2$  перевищує значення  $S_{\text{зал}}^2$ , тим точніше рівняння регресії апроксимує експериментальні дані. Оцінювання значимості коефіцієнтів регресії здійснювалась за критерієм Стьюдента ( $t_{\alpha}$ ), якщо  $t_i > t_{\alpha}$ , то коефіцієнт значимо відрізняється від нуля.

#### Результати та їх обговорення

Значення коефіцієнтів регресії для розрахунку  $V_T$  боратних, силікатних і боросилікатних розплавів в залежності від їх оксидного складу та температури подано у табл. 5 та 6.

Результати статистичного аналізу розроблених рівнянь регресії показав, що залишкова дисперсія значно менша за вибірову (табл. 7).

Таблиця 2

#### Числові характеристики експериментальної вибірки боратних склорозплавів

Показник	Інтервал значень, $U_{\text{min}}-U_{\text{max}}$	Вибіркове середнє значення, $u_c$	Середньоквадратичне відхилення, $S_y$
Густина, $d$ , г/см <sup>3</sup>	1,498–2,164	1,810	0,164
Молярний об'єм, $V_T$ , см <sup>3</sup> /моль	26,15–46,46	38,15	4,94
Температура, °С	257–1400	867	236
Вміст B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол.%	63–100	85,1	12,6
Сумарний вміст лужних оксидів Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, мол.%	0–37	14,9	12,6

Таблиця 3

#### Числові характеристики експериментальної вибірки силікатних склорозплавів

Показник	Інтервал значень, $U_{\text{min}}-U_{\text{max}}$	Вибіркове середнє значення, $u_c$	Середньоквадратичне відхилення, $S_y$
Густина, $d$ , г/см <sup>3</sup>	1,98–2,33	2,184	0,050
Молярний об'єм, $V_T$ , см <sup>3</sup> /моль	22,25–35,69	27,50	3,09
Температура, °С	800–1428	1271	144
Вміст SiO <sub>2</sub> , мол.%	51–90	70,8	8,02
Сумарний вміст лужних оксидів Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, мол.%	10–49	29,2	8,03

Таблиця 4

## Числові характеристики експериментальної вибірки боросилікатних склорозплавів

Показник	Інтервал значень, $Y_{\min}-Y_{\max}$	Вибіркове середнє значення, $Y_c$	Середньоквадратичне відхилення, $S_y$
Густина, $d$ , г/см <sup>3</sup>	2,04–4,38	2,475	0,383
Молярний об'єм, $V_T$ , см <sup>3</sup> /моль	19,36–35,69	26,26	2,933
Температура, °C	538–1700	1254	168
Сумарний вміст базових оксидів SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, мол.%	34–100	81	23,3
Вміст SiO <sub>2</sub> , мол.%	15–90	58	21,3
Вміст B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол.%	0–35	5,6	8,9
Сумарний вміст лужних оксидів Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, мол.%	0–45	17,4	12,8

Таблиця 5

Значення коефіцієнтів регресії  $a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij}, b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}$  в рівняннях (1)–(3) для розрахунку  $V_T$  боратних і силікатних розплавів

Позначення змінної	$a_0, a_i$	$a_{ii}$	$b_0, b_i$	$b_{ii}$
боратні розплави				
–	50,5	–	–6347	–
$x_1$	–0,853	0,0128	0	–2,74
$x_2$	–0,783	0,0152	0	–3,34
$x_3$	–0,530	0,0202	0	–10,40
силікатні розплави				
–	27,2	–	0	–
$x_1$	0	–0,00082	–197	1,97
$x_2$	0,096	0	–157	0,59
$x_3$	0,301	0	–221	0,83

Вказане дає підставу вважати, що запропоновані математичні моделі є адекватними до експериментальних даних і дозволяють розраховувати в залежності як від температури, так і від хімічного складу розплавів скла їх значення  $V_T$  з достатньо високою точністю, яка для боратних, силікатних та боросилікатних розплавів оцінюється середньо квадратичним відхиленням в межах  $\pm(0,22-0,27)$  см<sup>3</sup>.

Як свідчать дані табл. 8, молярний об'єм, розрахований за розробленими математичними моделями при температурі склування, має значення, які є близькими до молярного об'єму твердого скла. Таким чином, за допомогою рівнянь регресії (1)–(5), які одержані на основі експериментальних даних про густина склорозплавів з відносно невисокою в'язкістю, можна також оцінити молярний об'єм скла при температурах, за яких скло знаходиться в пластично-

Таблиця 6

Значення коефіцієнтів регресії  $a_0, a_i, a_{ii}, b_0, b_i, b_{ii}$  в рівняннях (1), (4) та (5) для розрахунку  $V_T$  боросилікатних розплавів

Компоненти скла	Позначення змінної	$a_0, a_i$	$a_{ii}$	$a_{ij}$	$b_0, b_i$	$b_{ii}$	$b_{ij}$
–	–	0	–	–	–4381	–	–
Li <sub>2</sub> O	$x_1$	0,200	0	0	–129	1,1	1,6
Na <sub>2</sub> O	$x_2$	0,640	–0,00036	–0,0029	–585	6,4	5,7
K <sub>2</sub> O	$x_3$	0,840	0	–0,0044	–648	1,0	8,0
SiO <sub>2</sub>	$x_4$	0,343	–0,00070	–	–109	1,5	–
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_5$	0,396	0	–	0	2,0	–
MgO	$x_6$	0,153	–	–	0	–	–
CaO	$x_7$	0,164	–	–	62	–	–
SrO	$x_8$	0,238	–	–	0	–	–
BaO	$x_9$	0,294	–	–	0	–	–
ZnO	$x_{10}$	0,173	–	–	0	–	–
PbO	$x_{11}$	0	–	–	433	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_{12}$	0,302	–	–	242	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$x_{13}$	0,139	–	–	502	–	–
TiO <sub>2</sub>	$x_{14}$	0,302	–	–	0	–	–

Таблиця 7

## Результати статистичного аналізу рівнянь регресії

Оксидна система	Вибіркова дисперсія, $S_V^2$	Залишкова дисперсія, $S_{зал}^2$	Критерій Фішера, $F_p$	Середнє відхилення, $cm^3$ , $V_{p_i} - V_i$
Боратна	24,4	0,063	390	$\pm 0,17$
Силікатна	9,6	0,048	198	$\pm 0,17$
Боросилікатна	8,6	0,075	114,7	$\pm 0,2$

Таблиця 8

## Значення молярного об'єму скла та його розплаву при температурі склування

Вміст компонентів, мол. %					Молярний об'єм розплаву при $T_g$ , $V_T$ , $cm^3$	Молярний об'єм скла, $V_c$ , $cm^3$
$Li_2O$	$Na_2O$	$K_2O$	$B_2O_3$	$SiO_2$		
10	–	–	90	–	33,0	33,2
20	–	–	80	–	28,4	29,1
30	–	–	70	–	25,0	25,8
–	10	–	90	–	33,7	33,9
–	20	–	80	–	30,3	30,9
–	30	–	70	–	28,2	28,8
–	–	10	90	–	35,4	35,1
–	–	15	85	–	34,0	34,8
–	–	20	80	–	32,8	34,6
–	–	30	70	–	30,6	33,9
10	–	–	–	90	24,8	25,4
20	–	–	–	80	22,9	23,7
30	–	–	–	70	21,2	21,9
–	10	–	–	90	26,2	26,4
–	20	–	–	80	25,3	25,4
–	30	–	–	70	24,5	24,5
–	–	10	–	90	27,5	27,6
–	–	20	–	80	27,9	27,9
–	–	30	–	70	28,7	28,7
–	30	–	10	60	23,7	24,3
–	30	–	20	50	23,7	24,6
–	–	16	16	68	27,6	27,4
–	–	20	15	65	27,5	27,7
30	–	–	10	60	21,2	21,7
30	–	–	20	50	21,9	22,0

му стані.

З використанням запропонованих рівнянь регресії можна також встановити узагальнюючі закономірності зміни температурного коефіцієнта об'ємного розширення (ТКОР) розплаву скла в залежності як від температури, так і від його хімічного складу. Вказаний коефіцієнт ( $\beta_T$ ) розраховувався за формулою:

$$\beta_T = \frac{1}{V_T} \cdot \frac{dV}{dT}$$

Одержані таким чином значення ТКОР дослідних склорозплавів (рис. 2–4) показують,

що боратні розплави в порівнянні з силікатними відрізняються значно більшими значеннями цього коефіцієнту. Необхідно зазначити, що як для боратних так і для силікатних розплавів найбільше значення ТКОР спостерігається при температурах склування, підвищення температури понад  $T_g$  сприяє значному зменшенню значень  $\beta_T$  (рис. 2).

Вплив лужних оксидів на значення  $\beta_T$  боратних і силікатних розплавів при температурах склування та температурах, які значно перевищують  $T_g$ , подано на рис. 3 і 4. З наведених графіків видно, що збільшення у складі склорозплавів вмісту оксидів лужних ме-

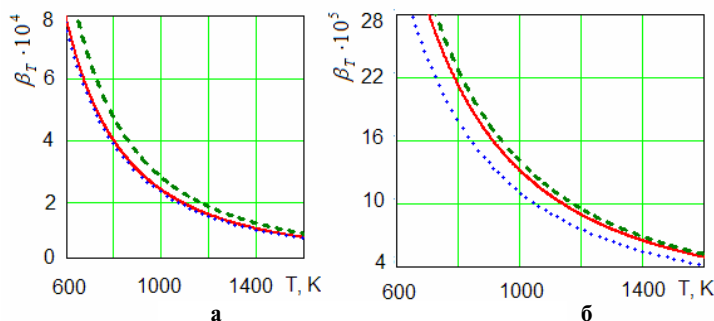


Рис. 2. Залежність значень  $\beta_T$  для боратних (а) і силікатних (б) розплавів, які вміщують 20 мол.% відповідно  $\text{Li}_2\text{O}$  (—),  $\text{Na}_2\text{O}$  (· · · · ·) або  $\text{K}_2\text{O}$  (— — —)

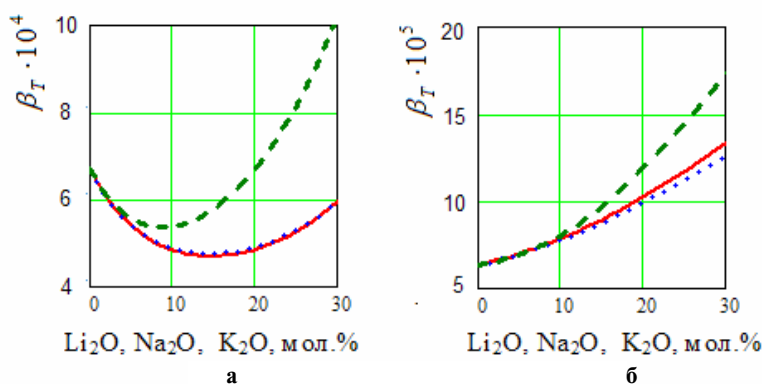


Рис. 3. Значення  $\beta_T$  боратних розплавів при температурах склування (а) та 1473 К (б) в залежності від вмісту в їх складі  $\text{Li}_2\text{O}$  (—),  $\text{Na}_2\text{O}$  (· · · · ·) або  $\text{K}_2\text{O}$  (— — —)

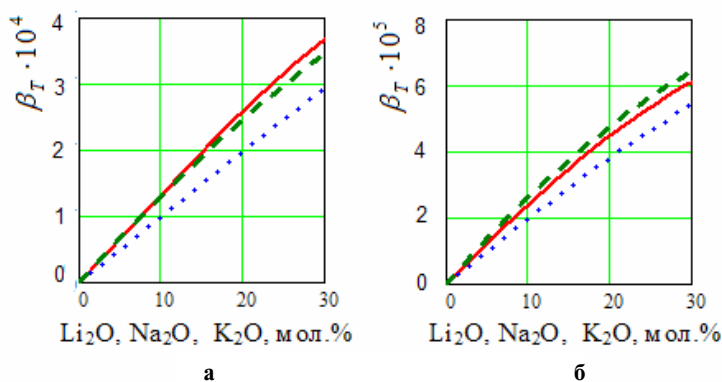


Рис. 4. Значення  $\beta_T$  силікатних розплавів при температурах склування (а) та 1673 К (б) в залежності від вмісту в їх складі  $\text{Li}_2\text{O}$  (—),  $\text{Na}_2\text{O}$  (· · · · ·) або  $\text{K}_2\text{O}$  (— — —)

талів сприяє в основному збільшенню значень ТКОР. Для силікатних розплавів вказана тенденція спостерігається як при температурі  $T_g$ , так і при значно вищих температурах (рис. 4). Проте для боратних розплавів ця тенденція характерна при температурах більше температури склування (рис. 3,б). При температурі склування збільшення вмісту у боратному склі оксидів лужних металів (до 10–20 мол.%) сприяє спочатку зменшенню значень  $\beta_T$ , а потім їх збільшенню (рис. 3,а).

Як відомо [5,6] в подібній залежності від

вмісту оксидів лужних металів знаходиться також і температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) боратного скла при нагріванні його до температури  $T_g$ . Відповідно до загально визнаних гіпотез хімічної будови оксидного скла [7] така залежність ТКЛР обумовлена тим, що на відміну від силікатного скла, введення в боратне скло оксидів лужних металів в кількості до 20 мол.% сприяє полімеризації аніонної сітки скла, яка супроводжується зменшенням в його структурі відносної частки мікропустот. Подальше збільшення вмісту оксидів лужних металів

обумовлює збільшення в структурі боратного скла кількості мікропустот і відповідну зміну його властивостей.

### Висновки

На основі експериментальних даних про гу-стину склоутворюючих розплавів методом мно-жинної кореляції розроблено адекватні матема-тичні моделі, які описують з середньо квадрати-чним відхиленням  $\pm(0,22-0,27)$  см<sup>3</sup>/моль за-лежність молярного об'єму лужноборатних, луж-носилікатних та багатокомпонентних боросилікат-них розплавів від їх оксидного складу і температури.

За допомогою розроблених математичних моделей встановлено закономірності зміни тем-пературного коефіцієнта об'ємного розширен-ня розплаву скла в залежності як від температу-ри, так і від його хімічного складу. При цьому зазначено, що боратні розплави в порівнянні з силікатними відрізняються значно більшими значеннями ТКOP, найбільше значення ТКOP для дослідних розплавів спостерігається при тем-пературі склування, підвищення температури понад  $T_g$  сприяє значному зменшенню ТКOP, збільшення вмісту оксидів лужних металів у складі більшості склоутворюючих розплавів сприяє збільшенню і значень ТКOP.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология эмали и защитных покрытий* / Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
2. *Влияние добавок стекол системы BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов* / Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. // Труды ВИАМ. – 2018. – № 1(61). – С.92-98.
3. Goleus V., Karasyk O. Glass formation and properties of glass in the oxide system BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Proceedings of the International Conference of Industrial Technology and Engineering (ICITE 2017)*. – Shymkent (Kazakhstan): Auezov South Kazakhstan State University, 2017. – P. 51-56.
4. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 258 с.
5. Голєус В.І. Основи хімічних технологій скла, скловиробів та склопокривів. – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
6. База данных SciGlass-7.4 [Электронный ресурс]: MDL Information System. – Shrewsbury: Institute of Theoretical Chemistry, 2009. – Режим доступа: <http://www.sciglass.info>.
7. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Химия, 1988. – 198 с.

Надійшла до редакції 16.11.2020

### DENSITY AND THERMAL EXPANSION OF BORATE AND BOROSILICATE GLASS-FORMING MELTS

V.I. Goleus

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

e-mail: [holvik22@gmail.com](mailto:holvik22@gmail.com)

Density, molar volume and thermal expansion of borate and borosilicate melts are properties that significantly affect the process of forming composite coatings by slip-firing technology. Based on experimental data on the density of glass-forming melts, adequate generalizing mathematical models have been developed by using the method of multiple correlation; these models describe the dependence of the molar volume ( $V_T$ ) of alkaline borate, alkaline silicate and multicomponent melts on their oxide composition and temperature with a standard deviation of  $\pm 0.22-0.27$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. The regression equation has the following general form:  $V_T = A(x_i) - B(x_i)/T$ , where  $x_i$  is the content of an oxide, T is the temperature, subscript «i» stands for the number of an oxide concerned. The changes in volumetric coefficient of thermal expansion (CTE) of the molten glasses are analyzed as functions of both temperature and chemical composition. It should be noted that borate melts in comparison with silicate ones have much higher values of CTE. The highest value of CTE of experimental melts is observed at glass transition temperatures ( $T_g$ ). An increase in the temperature above  $T_g$  contributes to a significant decrease in CTE. An increase in the content of alkali metal oxides in most glass-forming melts results in an increase in the values of CTE.

**Keywords:** borate, silicate and borosilicate melts; glass; density; molar volume; thermal expansion; regression equation; temperature coefficient of volume expansion.

### REFERENCES

1. Bragina LL, Zubehin AP, Belyiy YI. *Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytii* [Technology of enamels and protective coatings]. Kharkiv: NTU «KhPI» Publishers; 2003. 484 p. (in Russian).
2. Solntsev SS, Denisova VS, Agarkov AB, Gavrilov SV. Vliyanie dobavok stekol sistemy BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> na svoystva reaktsionnootverzhdaemykh pokrytii dl'ya zashchity nikel'evykh splavov [The influence of the addition of BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses on the properties of reaction-cured coatings for nickel alloys protection]. *Proc VIAM*. 2018; (1): 92-98. (in Russian).
3. Goleus V, Karasyk O. Glass formation and properties of glass in the oxide system BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. In: *Proceedings of the International Conference of Industrial Technology and Engineering (ICITE 2017)*; Shymkent (Kazakhstan): Auezov South Kazakhstan State University; 2017. p. 51-56.
4. Sanditov DS, Bartenev GM. *Fizicheskie svoystva neuporyadochennykh struktur* [Physical properties of disordered structures]. Novosibirsk: Nauka; 1982. 258 p. (in Russian).
5. Goleus VI. *Osnovy khimichnykh tekhnologii skla, sklovyroviv ta sklopokryttiv* [Fundamentals of chemical technology of glass, glassware and glass coatings]. Dnipropetrovsk: Litograf; 2016. 192 p. (in Ukrainian).
6. MDL Information System. *Database SciGlass-7.4* [Internet]. Shrewsbury: Institute of Theoretical Chemistry; 2009. Available from <http://www.sciglass.info>.
7. Shul'ts MM, Mazurin OV. *Sovremennye predstavleniya o stroenii stekol i ikh svoystvakh* [Modern ideas about the structure of glasses and their properties]. Leningrad: Khimiya; 1988. 198 p. (in Russian).