

УДК 666.11.01

*Маценко С.В., Голеус В.І., Рижова О.П.***ВПЛИВ  $Cr_2O_3$  НА ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ЛІНІЙНОГО РОЗШИРЕННЯ СКЛА В ОКСИДНІЙ СИСТЕМІ  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$** **Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

У роботі експериментально визначено показники температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) стекел системи  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$  з наступним вмістом компонентів (мол.%): 19,6–41,8  $Na_2O$ ; 15,7–34,8  $B_2O_3$ ; 29,4–59,7  $SiO_2$ ; 0,5–2,0  $Cr_2O_3$ . ТКЛР дослідних стекел ( $\alpha$ ,  $K^{-1}$ ) в діапазоні температур 20–400°C залежить головним чином від вмісту в їх складі оксидів  $Na_2O$ ,  $B_2O_3$  і  $SiO_2$  та з достатньою точністю може бути розрахований за адитивною формулою:  $\alpha \cdot 10^7 = 2,587[Na_2O] + 0,444[B_2O_3] + 0,353[SiO_2] + 0,905[Cr_2O_3]$ , де  $[Na_2O]$ ,  $[B_2O_3]$ ,  $[SiO_2]$ ,  $[Cr_2O_3]$  – вміст оксидів у склі (мол.%). Точність розрахунків за даною формулою підтверджено коефіцієнтом парної кореляції (0,995) між розрахунковими і експериментальними значеннями ТКЛР дослідних стекел. За значеннями коефіцієнтів адитивності встановлено ступінь впливу оксидних компонентів на ТКЛР дослідних стекел в ряду:  $Na_2O > Cr_2O_3 > B_2O_3 > SiO_2$ . Незважаючи на достатньо високий коефіцієнт адитивності  $Cr_2O_3$ , парціальний вплив хром(III) оксиду на показник ТКЛР дослідних стекел є незначним, що обумовлено вмістом даного оксиду в межах 0,5–2,0 мол.%. Вказана розрахункова методика рекомендується до використання при розробленні нових складів штучних хромових авантюринових стекел, кристалічних керамічних глазурей та емалевих покриттів.

**Ключові слова:** боросилікатне скло, хром(III) оксид, температурний коефіцієнт лінійного розширення, адитивна формула, авантюриновий ефект.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-158-1-27-31

**Вступ**

У виробництві керамічних і металевих виробів достатньо широке застосування знаходять як захисні, так і декоративні покриття [1–3]. Однією із базових склоутворюючих систем для одержання покриттів різного функціонального призначення є оксидна система  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  [4,5]. Основні технологічні та експлуатаційні властивості базових стекел цієї системи є визначальними при розробленні хімічного складу покриттів, які одержують за шлікєро-випалювальною технологією, в тому числі – глазурей та емалей з проявом декоративного авантюринового ефекту.

Найважливішою властивістю скловидних покриттів на керамічних і металевих виробах, яка

забезпечує їх суцільність, є температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР). Значення ТКЛР покриттів повинні бути дещо меншими, ніж значення ТКЛР матеріалу виробу. Якщо це дотримується, то покриття вважається «погодженим» за термічним розширенням з матеріалом підкладу, і в покритті при охолодженні в процесі тверднення виникають стискаючі термічні напруги, значення яких менше межі міцності скла на стиск. Навпаки, коли ТКЛР покриття значно більше ТКЛР матеріалу підкладу, то в покритті виникають розтягувальні напруги. У зв'язку з тим, що межа міцності скла на розтягування значно менше межі міцності на стиск, то це призводить до розтріскування покриття та до втрати його су-

© Маценко С.В., Голеус В.І., Рижова О.П., 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*The influence of  $Cr_2O_3$  on the temperature coefficient of linear expansion of glass in the oxide  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  system*

ціальності [6].

Значення ТКЛР скловидних покриттів залежать від їх хімічного складу. Вказану залежність для багатокомпонентних силікатних та інших оксидних стекел достатньо точно можна узагальнити за допомогою адитивної формули

$$\alpha \cdot 10^7 = \sum_i \bar{\alpha}_i x_i, \quad (1)$$

де  $\bar{\alpha}_i$  – адитивні коефіцієнти для розрахунку ТКЛР скла;  $x_i$  – вміст оксидів у склі, мол. %.

Адитивний метод розрахункової оцінки значень ТКЛР та інших властивостей скла знайшов достатньо широке використання при розробці нових видів стекел і покриттів на їх основі. Проте ефективне використання цього розрахункового методу має певні обмеження. Це пов'язано з тим, що у вже відомих системах адитивних коефіцієнтів [7] відсутні значення парціальних вкладів деяких оксидних компонентів, які можуть входити до складу нових видів скла. Як показав аналіз довідкової та технічної літератури до таких компонентів можна віднести оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Мета роботи – встановити вплив добавок оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на температурний коефіцієнт лінійного розширення стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  як основи до розробки декоративних скловидних покриттів на керамічних і сталевих виробах.

#### Методика експерименту

В роботі досліджено боросилікатні стекла, хімічний склад яких подано в табл. 1 та в яких відношення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  до  $\text{B}_2\text{O}_3$  дорівнювало 1 (склади № 1–15) та 1,5 (склади № 16–32).

Для приготування шихт дослідних стекел використовували наступні сировинні матеріали: тонкомелений кварцовий пісок, борну кислоту ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), соду кальциновану ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), хром(III) оксид ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) марки «хч» та «чда».

Варку стекел здійснювали в корундових тиглях об'ємом 100 мл в лабораторній електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 1300–1350°C. Готовність склоутворюючого розплаву визначали візуально пробою на нитку та «коржик» і досягались витриманням при вказаній температурі протягом 30–40 хв. Необхідно при цьому зазначити, що максимальна температура варки дослідних стекел є на 100–150°C вищою, ніж температура варки стекел, які не вміщують в своєму складі важкорозчинного в боросилікатних розплавах тугоплавкого компонента  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Визначення показників температурного

Таблиця 1  
Склад дослідних стекел та їх ТКЛР

№	Вміст компонентів, мол. %				ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	
1	19,9	19,9	59,7	0,50	80,6
2	19,8	19,8	59,4	1,00	81,1
3	19,7	19,7	59,1	1,50	81,0
4	19,6	19,6	58,8	2,00	80,0
5	24,9	24,9	49,8	0,50	91,5
6	24,8	24,8	49,5	1,00	92,1
7	24,6	24,6	49,3	1,50	92,2
8	24,5	24,5	49,0	2,00	92,2
9	29,9	29,9	39,8	0,50	106,3
10	29,7	29,7	39,6	1,00	106,4
11	29,6	29,6	39,4	1,50	106,7
12	29,4	29,4	39,2	2,00	106,7
13	34,8	34,8	29,9	0,50	117,6
14	34,7	34,7	29,7	1,00	116,7
15	34,5	34,5	29,6	1,50	116,2
16	34,3	34,3	29,4	2,00	116,2
17	23,9	15,9	59,7	0,50	91,3
18	23,8	15,8	59,4	1,00	90,7
19	23,6	15,8	59,1	1,50	90,6
20	23,5	15,7	58,8	2,00	90,6
21	29,9	19,9	49,8	0,50	102,7
22	29,7	19,8	49,5	1,00	105,7
23	29,6	19,7	49,3	1,50	106,0
24	29,4	19,6	49,0	2,00	106,6
25	35,8	23,9	39,8	0,50	120,3
26	35,6	23,8	39,6	1,00	118,4
27	35,5	23,6	39,4	1,50	117,9
28	35,3	23,5	39,2	2,00	117,8
29	41,8	27,9	29,9	0,50	130,3
30	41,6	27,7	29,7	1,00	129,5
31	41,4	27,6	29,6	1,50	128,7
32	41,2	27,4	29,4	2,00	128,4

коефіцієнта лінійного розширення дослідних стекел здійснювали на кварцовому дилатометрі

ДКВ-4 в діапазоні температур 20–400°C.

### Результати та обговорення

Експериментальні значення ТКЛР дослідних стекел подано в табл. 1. В роботі з використанням вказаних даних для оцінювання парціально-го вкладу окремих компонентів дослідних стекел в значення їх ТКЛР були розраховані методом найменших квадратів значення адитивних коефіцієнтів в формулі (1). Вибіркові оцінки змінних у вказаній формулі подано в табл. 2.

Результати розрахунку коефіцієнтів регресії в адитивній формулі (1) подано в табл. 3.

Точність апроксимації експериментальних значень ТКЛР ( $\alpha_i$ ) за допомогою рівняння регресії (1) оцінювали порівнянням залишкової дисперсії  $S_{\text{зал}}^2$  з дисперсією  $S_{\alpha}^2$  відносно вибірових середніх значень  $\alpha_{\text{сеп}}$ . Зазначені дисперсії розраховувались за наступними формулами:

$$F_p = \frac{S_{\alpha}^2}{S_{\text{зал}}^2}, \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{сеп}} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i}{n}, \quad (3)$$

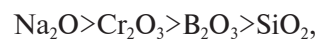
$$S_{\alpha}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_{\text{сеп}})^2}{n-1}, \quad (4)$$

$$S_{\text{зал}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha p_i)^2}{n-1}, \quad (5)$$

де  $S_{\alpha}^2$  – дисперсія значень ТКЛР всієї вибірки (229,5);  $S_{\text{зал}}^2$  – залишкова дисперсія (2,43);  $\alpha p_i$  – розраховане значення ТКЛР  $i$ -того скла;  $\alpha_{\text{сеп}}$  – вибірове середнє значення ТКЛР (105,8);  $n$  – обсяг вибірки (32);  $l$  – кількість коефіцієнтів (4) у формулі (1).

Оскільки значення залишкової дисперсії  $S_{\text{зал}}^2$  значно менше за значення вибіркової дисперсії  $S_{\alpha}^2$ , то можна вважати що рівняння (1) зі встановленими значеннями коефіцієнтів адитивності достатньо точно апроксимує експериментальні дані ТКЛР для стекел, вміст компонентів в яких змінюється в межах, які подано в табл. 2. Про високу точність розрахунків за розробленою адитивною формулою свідчить також сильний кореляційний зв'язок між розрахованими і експериментальними значеннями ТКЛР дослідних стекел, коефіцієнт парної кореляції поміж вказаних величин дорівнює 0,995.

Наведені у табл. 3 значення коефіцієнтів адитивності показують, що за ступенем впливу на ТКЛР скла його компоненти можна розташувати в наступний ряд:



тобто найбільший парціальний вклад у значення ТКЛР скла має оксид-модифікатор  $\text{Na}_2\text{O}$ , найменший – типові склоутворюючі оксиди  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ , а парціальний внесок оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  має проміжне значення.

Необхідно при цьому зазначити, що вміст оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у дослідних стеклах є відносно не великим (0,5–2,0 мол.%), а тому і вплив його на значення ТКЛР скла є незначним. Саме тому, ТКЛР дослідних стекел залежить в основному від вмісту в їх складі оксидів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ .

### Висновки

В роботі наведені результати визначення показників ТКЛР стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , які за своїм хімічним складом мають схильність до кристалізації та авантюриноутворення. При проведенні подальшої розробки покриттів на основі досліджених складів стекел або при синтезі нових складів хромових авантюринових стекел в межах дослідженої області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , розрахунок показників ТКЛР ( $\text{K}^{-1}$ ) пропонується прово-

Таблиця 2

Вибіркові оцінки змінних

Позначення змінної	Середнє значення	Дисперсія відносно середнього значення	Середньо квадратичне відхилення	Мінімальне значення	Максимальне значення
$\text{Na}_2\text{O}$ , мол.%	30,2	44,2	6,6	19,6	41,8
$\text{B}_2\text{O}_3$ , мол.%	24,6	33,9	5,8	5,7	34,8
$\text{SiO}_2$ , мол.%	43,9	121,9	11,0	29,4	59,7
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , мол.%	1,27	0,314	0,56	0,5	2,0
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , $\text{K}^{-1}$	105,8	229,5	15,1	80	130

Таблиця 3

Коефіцієнти адитивності ( $\bar{\alpha}_i$ ) та їх середньоквадратичні відхилення ( $S_{\alpha}$ )

Компоненти скла	$\bar{\alpha}_i$	$S_{\alpha}$
Na <sub>2</sub> O	2,587	0,047
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,444	0,057
SiO <sub>2</sub>	0,353	0,015
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,905	0,493

дити за наступною адитивною формулою

$$\alpha \cdot 10^7 = 2,587[\text{Na}_2\text{O}] + 0,444[\text{B}_2\text{O}_3] + 0,353[\text{SiO}_2] + 0,905[\text{Cr}_2\text{O}_3]$$

де [Na<sub>2</sub>O], [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [SiO<sub>2</sub>], [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] – вміст відповідних оксидів у склі (мол.%).

У результаті здійсненої роботи встановлено ступінь впливу оксидів Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ТКЛР дослідних стекел: Na<sub>2</sub>O > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. Дана інформація про вплив Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ТКЛР стекел є важливою при розробці та подальшому виробництві хромових авантюринових покриттів, так як ця властивість хромвмісних оксидних стекел є малодослідженою, а коефіцієнти адитивності впливу Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ТКЛР стекел в «класичних» теоретичних розрахунках не використовуються через їх відсутність.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рижова О.П., Маценко С.В., Науменко С.Ю. Дослідження сумісного впливу глушників і барвників на забарвлення емалевих покриттів // Питання хімії та хім. технол. – 2023. – № 5. – С.106-113.
2. *Стеклокристаллические покрытия по керамике* : монографія / Лисачук Г.В., Рыщенко М.И., Белостоцкая Л.А. и др. – Х. : НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.
3. *Забарвлені покриття по кераміці з застосуванням хромвмісної вторинної сировини* / Чиркіна М.А., Пітак Я.М., Пітак О.Я., Бондарь А.І., Віховська Т.І. // Збірник наук. праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2014. – № 114. – С.145-161.
4. Брагина Л.Л., Зубехин А., Белый Я.И. Технология эмали и защитных покрытий. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
5. Голуев В.И. Свойства боросиликатных стеклофритт как основы для получения стеклоэмалевых покрытий // Вопросы химии и хім. технол. – 2017. – № 3. – С.47-52.

6. Кривоносова Н.Т., Чеберко А.И. Совершенствование производства санитарных керамических изделий. – Запорожье: Дикое Поле, 2008. – 346 с.

7. Голуев В.И., Салей Ан.А. Властивості борно-силікатного скла та покриттів на його основі: монографія. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 139 с.

Надійшла до редакції 28.05.2024

## THE INFLUENCE OF Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION OF GLASS IN THE OXIDE Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> SYSTEM

S. Matsenko \*, V. Goleus, O. Ryzhova  
Ukrainian State University of Science and Technologies,  
Dnipro, Ukraine

\* e-mail: sermats.dcb@gmail.com

In this study, the coefficients of linear temperature expansion (CLTE) of glasses were experimentally determined in the Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system with the following component contents (mol.%): 19.6–41.8 Na<sub>2</sub>O; 15.7–34.8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 29.4–59.7 SiO<sub>2</sub>; and 0.5–2.0 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The CLTE ( $\alpha$ , K<sup>-1</sup>) of the investigated glasses in the temperature range of 20–400°C mainly depends on the content of Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> oxides and can be quite accurately calculated by the following additive formula:  $\alpha \cdot 10^7 = 2.587[\text{Na}_2\text{O}] + 0.444[\text{B}_2\text{O}_3] + 0.353[\text{SiO}_2] + 0.905[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ , where [Na<sub>2</sub>O], [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [SiO<sub>2</sub>], and [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] are the contents of respective oxides in the glass (mol.%). The accuracy of the calculations based on this formula is confirmed by a correlation coefficient of 0.995 between the calculated and experimental CLTE values of the studied glasses. Based on the additive coefficients, the degree of influence of the oxide components on the CLTE of the studied glasses was established in the following sequence: Na<sub>2</sub>O > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. Despite the relatively high additive coefficient of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the partial influence of chromium (III) oxide on the CLTE of the studied glasses is small due to its relatively low content being within the range of 0.5–2.0 mol.%. The suggested calculation method can be used in the development of new compositions of synthetic chrome aventurine glasses, crystalline ceramic glazes and enamel coatings.

**Keywords:** borosilicate glass; chromium (III) oxide; coefficient of linear temperature expansion; additive formula; aventurine effect.

## REFERENCES

1. Ryzhova O, Matsenko S, Naumenko S. Doslidzhennya sumisnogo vplyvu hlushnykiv i barvnykiv na zabarvlennya emalevykh pokryttiv [Research on the combined effect of silencers and dyes on the coloring of enamel coatings]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (5): 106-113. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-106-113.
2. Lisachuk GV, Ryshchenko MI, Belostotskaya LA. *Steklokrystalicheskiye pokrytiya po keramike* [Glass ceramic coating on ceramic]. Kharkiv: NTU KhPI; 2008. 480 p. (in Russian).

---

3. Chirkina MA, Pitak YaM, Pitak OYa, Bondar AI, Vihovska TI. Zabarvleni pokryttya po keramitsi z zastosuvannyam khromvymisnoyi vtorynnoyi syrovyny [Colored ceramic coatings using chromium-containing secondary raw materials]. *Collection of Scientific Papers of PJSC «The URIR named after A.S. Berezhnogo»*. 2014; 114: 145-161. (in Ukrainian).

4. Bragina LL, Zubehin AP, Belyj YaI. *Tekhnologiya emali i zashhitnyh pokrytii* [Technology of enamel and protective coatings]. Kharkiv: NTU KhPI; 2003. 484 p. (in Russian).

5. Goleus VI. Svoistva borosilikatnykh steklofritt kak osnovy dlia polucheniya stekloemalevykh pokrytii [Properties of borosilicate glass frit as a basis for obtaining glass-enamel coating]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2017; (3): 47-52. (in Russian).

6. Krivonosova NT, Cheberko AI. Sovershenstvovanie proizvodstva sanitarnykh keramicheskikh izdelii [Improvement of manufacturing the sanitary ceramic products]. Zaporizhzhia: Dikoe Pole; 2008. 346 p. (in Russian).

7. Goleus VI, Saley AnA. *Vlastivosti borosilikatnogo skla ta pokryttiv na yogo osnovi* [Properties of borosilicate glass and coatings based on it]. Dnipro: DVNZ UDKhTU; 2023. 139 p. (in Ukrainian).