

Laboratorní a výpočetní technika

ZARIADENIE NA MERANIE FYZIKÁLNOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ KYSLIČNÍKOVÝCH TAVENÍN

VLADIMÍR DANĚK, TIBOR LIČKO

Ústav anorganické chémie SAV, Dúbravská cesta 5, 809 34 Bratislava

Došlo 7. 12. 1979

Skonštruovalo sa zariadenie na meranie hustoty, viskozity a povrchového napätia roztavených kysličníkových sústav použiteľné do teploty 1 700 °C. Pre meranie hustoty a viskozity sa použila metóda padajúceho telieska a pre meranie povrchového napätia metóda maximálneho tlaku bublinky. Správna funkcia zariadenia sa overila v širokej oblasti teplôt pomocou roztaveného B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$ a sodnovápenatého skla.

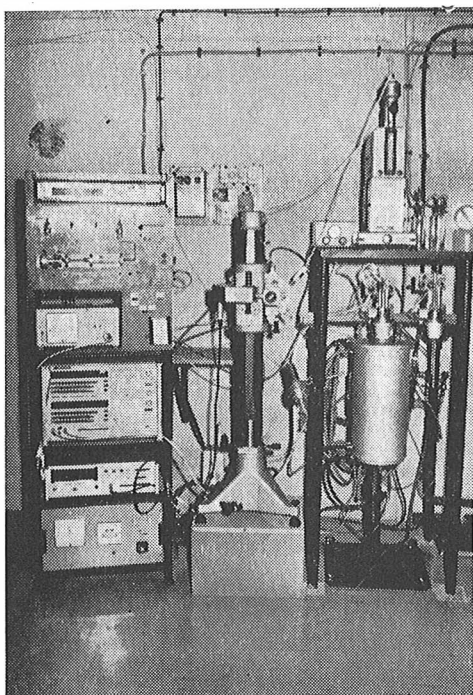
ÚVOD

Znalosť fyzikálnochemických vlastností roztavených kysličníkových sústav je potrebná v celom rade odvetví silikátovej technológie, najmä však tam, kde sa v technologickom procese stretávame s kvápalnou fázou, napríklad v sklárstve; ale aj napr. v metalurgickom procese je potrebná znalosť vlastností roztavených troskotvorných kysličníkových sústav. Potreba štúdia vlastností roztavených kysličníkových sústav na Ústave anorganické chémie SAV vyplynula najmä zo zamerania výskumu na proces spekania pri výrobe žiaruvzdorných materiálov a štúdium koróznej odolnosti žiaruvzdorných materiálov voči oceliarskym troskám. Spomedzi celého radu fyzikálnochemických vlastností kvapalnej fázy sa ako najpotrebnejšie javí štúdium hustoty, viskozity a povrchového napätia, ktoré podmieňujú hlbšie poznanie tak procesu spekania, ako aj korózie.

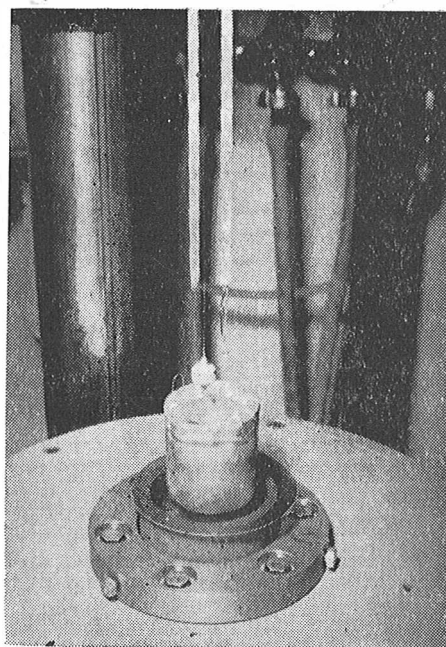
Experimentálne stanovenie fyzikálnochemických vlastností roztavených kysličníkových sústav je vzhľadom na vysokú teplotu primárnej kryštalizácie sledovaných vzoriek (nad 1 000 °C) a často aj ich chemickú reaktivitu značne náročné. Úspešné meranie za týchto podmienok vyžaduje výber takých metódik, ktoré umožňujú meranie jednotlivých vlastností s dostatočnou presnosťou a správnosťou. V literatúre sa často stretávame s nesúrodým experimentálnym materiálom, čo značne sťažuje teoretickú interpretáciu fyzikálnochemických meraní. Preto pri konštrukcii meracieho zariadenia vystupuje tiež požiadavka možnosti súčasného merania viacerých sledovaných vlastností, resp. nezávislého overovania nameraných hodnôt. Na základe týchto skutočností sa pre meranie hustoty a viskozity zvolila metóda padajúceho telieska a pre stanovenie povrchového napätia metóda maximálneho tlaku bublinky. Prvá z týchto metód umožňuje súčasné meranie hustoty a viskozity, zatiaľ čo druhá metóda umožňuje meranie hustoty a povrchového napätia. Teoreticky sú obidve metódy dobre rozpracované a ich aplikácia pri meraní v oblasti kysličníkových tavenín sa uvádza v početných prácach a monografiách [1]—[7]. V tejto práci sa skonštruovalo zariadenie na meranie vyššie uvedených fyzikálnochemických vlastností kysličníkových tavenín do teploty 1 700 °C a jeho funkcia sa overila testovaním v širokej oblasti teplôt.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Meranie fyzikálnochemických vlastností kyslíčnickových tavenín sa uskutočnilo na zariadení vlastnej konštrukcie (obrázok 1). Kefímok zhotovený zo zliatiny PtRh30 obsahujúci skúmanú taveninu bol umiestnený v strede vyhrievacieho priestoru odporovej pece na podložke zo slinutého korundu. Pec bola vyhrievaná molybdénovým drôtom priemeru 0,9 mm, navinutým na korundovej rúre, ktorá slúžila súčasne ako šachta pece. Pec bola vyplnená zásypom z guľčkového korundu a vybavená vodou chladeným plášťom. Na ochranu vinutia pece proti oxidácii sa použila atmosféra zo zmesi dusíka a vodíka. Na uzatvorenie šachty pece slúžili dve vymeniteľné vodou chladené hlavice, vybavené mikrometrickou skrutkou, ktorá umožňovala vertikálny posun meracích a indikačných zariadení. V jednej hlavici, slúžiacej na meranie hustoty a viskozity, sa viedol termočlánok, prívod pre spínanie okruhu indikácie výšky hladiny taveniny a závesné vlákno s meracím telieskom. V druhej hlavici, slúžiacej na meranie povrchového napätia, bola uchytená kapilára, termočlánok a prívod pre spínanie okruhu indikácie výšky hladiny taveniny. Na meranie teploty sa použil PtRh6/PtRh30 termočlánok, ktorého horúci spoj bol umiestnený priamo v skúmanej tavenine. Termočlánok sa kalibroval na body topenia zlata, niklu a paládia. Na vykurovanie pece sa použil tyristorový zdroj prúdu NOCONTA AC, regulácia teploty sa uskutočnila pomocou proporcionálneho elektronického regulátora TRS 97. Ako teplotný



Obr. 1. Zariadenie na meranie fyzikálnochemických vlastností kyslíčnickových tavenín.



Obr. 2. Detail kefímku a telieska na meranie hustoty a viskozity.

indikátor sa použil druhý PtRh6/PtRh30 termočlánok, ktorý bol umiestnený pod korundovou podložkou v bezprostrednej blízkosti dna kelímka.

Pre stanovenie hustoty a viskozity kyslíčnickových tavenín sa zvolila metóda padajúceho telieska. Ako meracie teliesko sa alternatívne použila guľička zo zliatiny PtIr10 s priemerom 15 mm, alebo valček s kónickými koncami s priemerom 10 mm a s celkovou výškou 15 mm (obr. 2). Teliesko bolo zavesené pomocou PtRh40 drôtu priemeru 0,3 mm na miske analytických váh typu A3/200, Meopta. Rýchlosť pohybu telieska v skúmanej tavenine pri rôznom rozvážení sa merala na stupnici analytických váh, vybavenej dvomi posuvateľnými fototranzistormi, ktoré pri pohybe lúča optického zariadenia váh zapínali a vypínali elektronické stopky. Čas sa meral s presnosťou na 1 ms. Zmenou rozváżenia analytických váh sa menila rýchlosť pohybu telieska v tavenine. Ako vyplýva zo Stokesovho zákona, viskozitu skúmanej taveniny možno vypočítať zo smernice závislosti rýchlosti pohybu telieska od hodnoty rozváżenia podľa rovnice

$$\eta = k \frac{\Delta m}{\Delta v} \quad (\text{Pa s}), \quad (1)$$

kde $\frac{\Delta m}{\Delta v}$ je smernica tejto závislosti a k je konštanta prístroja, ktorá závisí od rozmerov telieska a kelímka a od teploty. Hodnota konštanty k sa stanovila pre každé teliesko kalibráciou pomocou taveniny so známou viskozitou. Pre meranie v oblasti teplôt 1 000—1 600 °C sa ako kalibračná látka použilo sodnovápenaté sklo NBS 710 [8], ktorého syntéza sa uskutočnila na pracovisku. Pre oblasť viskozít okolo 1 Pa s sa ako kalibračná látka použil glycerín. Rozsah merania viskozity na zariadení je 2—10³ Pa s.

Rýchlosť pohybu meracieho telieska sa stanovila tak pri jeho vynáraní, ako aj pri jeho ponáraní po dosiahnutí rovnovážnej rýchlosti. Výsledná viskozita sa vypočítala z aritmetického priemeru obidvoch hodnôt smerníc, čím sa eliminoval vplyv povrchového napätia na rozhraní tavenina/závesné vlákno.

Z priesečníku závislosti rýchlosti pohybu telieska od hodnoty rozváżenia pri vynáraní a ponáraní sa získala hodnota rovnovážnej hmotnosti telieska v skúmanej tavenine m_t (g), z ktorej možno vypočítať hodnotu hustoty podľa rovnice

$$\rho = \frac{m_0 - m_t + \delta_m}{V_0(1 + \alpha t)^3} \quad (\text{g cm}^{-3}) \quad (2)$$

kde m_0 je hmotnosť telieska na vzduchu (g), V_0 je objem telieska pri laboratórnej teplote a δ_m je korekcia na vplyv povrchového napätia [9], ktoré sa uplatňuje najmä u tavenín s vysokou hodnotou povrchového napätia. Koeficient dĺžkovej rozťažnosti telieska α (K⁻¹) sa určil dilatometricky.

Pre meranie povrchového napätia roztavených kyslíčnickových sústav sa zvolila metóda maximálneho tlaku bublinky, najmä pre jej ľahkú aplikovateľnosť pri vysokých teplotách a možnosť overovania výsledkov merania hustoty touto metódou. Ďalšou výhodou tejto metódy je skutočnosť, že pri meraní nie je potrebná znalosť uhla zmáčania použitej kapiláry skúmanou taveninou.

Pri meraní sa použila kapilára zo zlatiny PtRh20 s vnútorným priemerom 2 mm, s hrúbkou steny 0,5 mm, uchytená v ochrannej korundovej trubici. Koniec kapiláry bol presne opracovaný do ostrého okraja steny kapiláry s úkosom cca 30°. Kruhovitosť zakončenia kapiláry, ako aj jej priemer sa stanovili fotografovaním pomocou mikroskopu. Kapilára s ochrannou rúrkou bola pevne uchytená v hlavici pece spolu s termočlánkom a platinovým prívodom prúdu na indikáciu dotyku kapiláry

s hladinou taveniny. Ponor kapiláry v tavenine sa nastavoval pomocou mikrometrickej skrutky s presnosťou $\pm 0,01$ mm.

Ako merací plyn sa použil vzduch, ktorý sa do kapiláry čerpal pomocou injekčnej striekačky, spojenej s elektromotorčekom s regulovateľnými otáčkami. Rýchlosť tvorby bublinky bolo možné meniť v širokom rozmedzí, bežne sa používala 3—5 za minútu. Tlak vzduchu v bublinke sa meral pomocou vodného manometra, vybaveného vodným plášťom. Manometer sa termostatoval na teplotu 25°C . Výška hladiny v manometri sa merala pomocou katetometra KM - 8, ZSSR, s presnosťou $\pm 0,05$ mm.

Hodnota povrchového napätia skúmanej taveniny sa vypočítala podľa rovnice [2]

$$\gamma = \frac{rg}{2} (h\varrho_1 - l\varrho_2) - \frac{1}{3} \varrho_2 r^2 g \quad (\text{mN m}^{-1}), \quad (3)$$

kde r je polomer kapiláry pri pracovnej teplote (cm), g je gravitačná konštanta (981 cm s^{-2}), h je rozdiel výšok hladín vo vodnom manometri (cm), ϱ_1 je hustota vody pri 25°C , l je hĺbka ponoru kapiláry v tavenine (cm) a ϱ_2 je hustota skúmanej taveniny (g cm^{-3}).

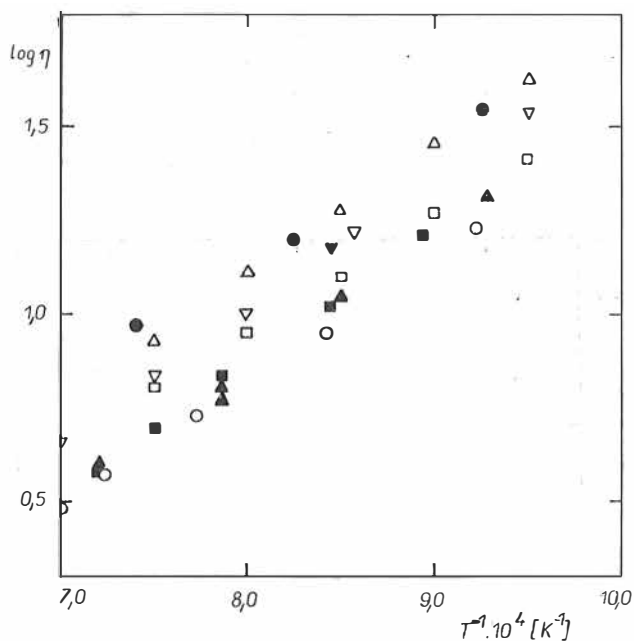
V práci sa použili nasledovné chemikálie. B_2O_3 , pripravený dehydratáciou H_3BO_3 , p. a., Lachema, pri $1\,000^\circ\text{C}$ počas 24 hodín v Pt miske, nasledovným preliatím taveniny do pracovného kelímka a opätovnou dehydratáciou pri teplote $1\,200^\circ\text{C}$ počas 10 hodín. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pripravený dehydratáciou $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ p. a., Lachema, pri $1\,000^\circ\text{C}$ počas 10 hodín. Sodnovápenaté sklo zloženia 17 hmot. % $\text{Na}_2\text{O} + 10\% \text{ CaO} + 73\% \text{ SiO}_2$ sa pripravilo kalcináciou Na_2CO_3 p. a. a CaCO_3 p. a., Lachema, a stavením s SiO_2 v príslušnom pomere. Alkalickovápenaté sklo NBS 710 [8] sa pripravilo podobným spôsobom. Zloženie tejto taveniny podľa navážky bolo nasledovné: 70,5 hmot. % SiO_2 , 8,7 % Na_2O , 7,7 % K_2O , 11,6 % CaO , 1,1 % Sb_2O_3 . Prítomnosť SO_3 a R_2O_3 , uvádzaná podľa chemickej analýzy v práci [8] sa zanedbala.

VÝSLEDKY MERANIA A DISKUSIA

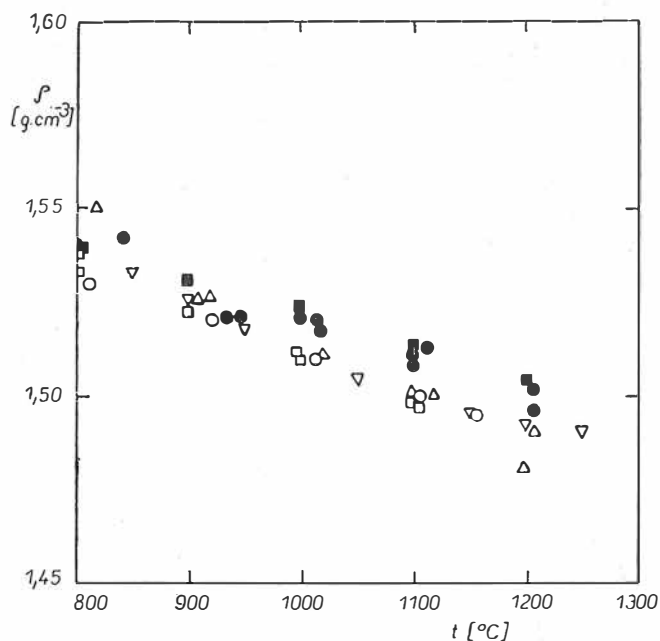
Správna funkcia celého zariadenia sa overila v širokej oblasti teplôt od laboratórnej teploty do $1\,600^\circ\text{C}$ pomocou testovacích kvapalín. V práci sa merala hustota, viskozita a povrchové napätie glicerínu a povrchové napätie destilovanej vody a 96 % etylalkoholu pri laboratórnej teplote. Výsledky merania sú v rámci presnosti použitého zariadenia v súlade s literatúrnymi údajmi [10].

V oblasti teplôt $700\text{—}1\,200^\circ\text{C}$ sa ako testovacie látky použili kysličník boritý a tetraboritan dvojsodný. Na obrázku 3 je znázornená závislosť logaritmu viskozity od prevrátenej hodnoty teploty pre kysličník boritý podľa rôznych autorov [11]—[16] a porovnaná s výsledkami tejto práce. Je zrejmé, že výsledky merania viskozity kysličníka boritého podľa rôznych autorov sa pomerne značne líšia, čo je možné vysvetliť jednak nedostatkom vhodných referenčných hodnôt pre kalibráciu meracieho zariadenia, jednak obtiažnou dehydratáciou kysličníka boritého.

Podstatne lepšia zhoda sa dosiahla pri meraní hustoty roztaveného kysličníka boritého. Na obrázku 4 sú výsledky merania v tejto práci porovnané s výsledkami práce iných autorov [11], [12], [17]—[19]. Rozptyl výsledkov merania je v rámci experimentálnych chýb. Nedostatočná dehydratácia kysličníka boritého má zrejme markantnejší vplyv na viskozitu, ako na hustotu.

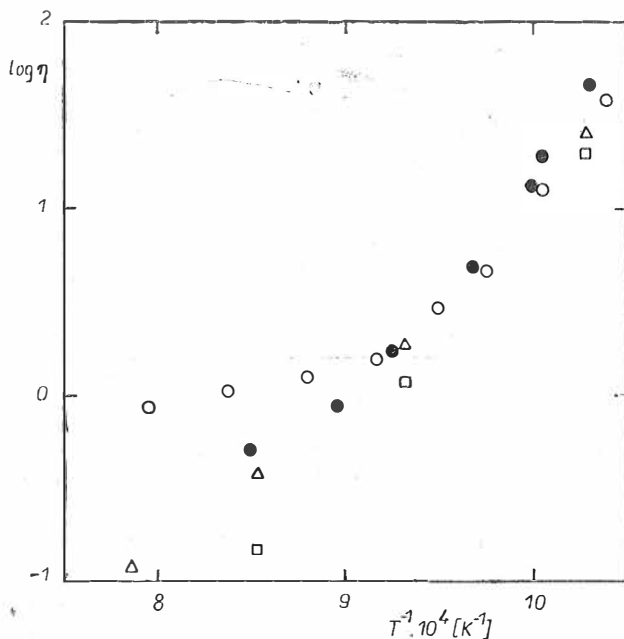


Obr. 3. Viskozita roztaveného B_2O_3 podľa rôznych autorov, Δ — 11, $\square$ — 12, Δ — 13, $\square$ — 14, ∇ — 15, $\bullet$ — 16, $\circ$ — táto práca.



Obr. 4. Hustota roztaveného B_2O_3 podľa rôznych autorov; $\square$ — 11, ∇ — 12, Δ — 17, $\square$ — 18, $\bullet$ — 19, $\circ$ — táto práca.

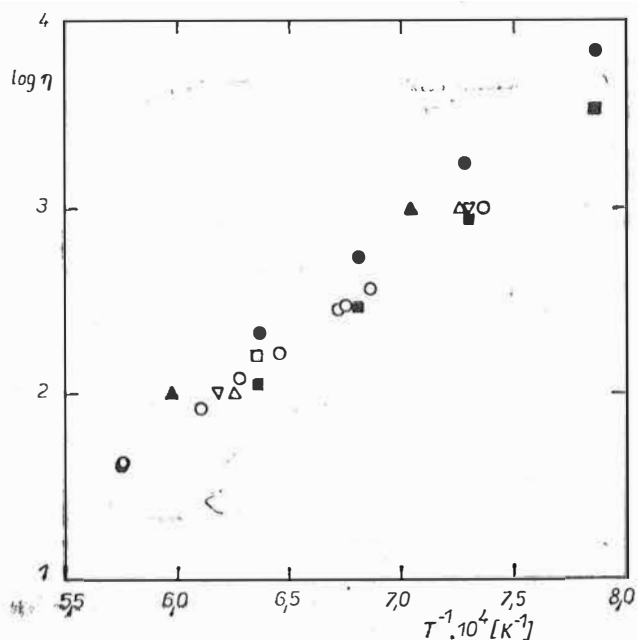
Na obrázku 5 sú uvedené výsledky merania viskozity tetraboritanu dvojsodného spolu s výsledkami merania iných autorov [13], [15], [16]. Dobrá zhoda sa dosiahla v oblasti od cca 1,5 Pa s vyššie. Pri nižšej viskozite sa pri použitej metóde prejavuje zreteľne vplyv trenia a momentu hybnosti analytických váh, takže dané zariadenie neumožňuje meranie viskozity kvapalín, ktorých viskozita je nižšia ako uvedená hodnota.



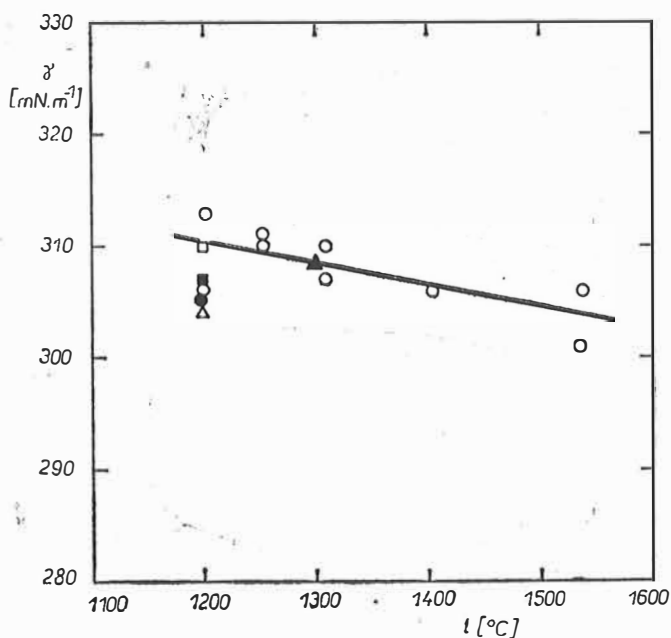
Obr. 5. Viskozita roztaveného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ podľa rôznych autorov;
□ — 13, Δ — 15, ● — 16, ○ — táto práca.

V oblasti teplôt 1 200—1 600 °C sa ako testovacia látka použilo sodnovápenaté sklo zloženia 17 hmot. % Na_2O , 10 % CaO a 73 % SiO_2 . V literatúre možno nájsť hodnoty viskozity tavenín približne rovnakého zloženia (obsah Na_2O a CaO kolíše v rozmedzí $\pm 2\%$). Na obrázku 6 sú porovnané výsledky merania viskozity tejto taveniny s výsledkami prác [3], [20]—[24], pričom sa zistila dobrá zhoda. Rozptyl výsledkov merania rôznych autorov možno pripísať skôr rozdielu v zložení taveniny, ako nesprávnej funkcii meracieho zariadenia.

Tavenina vyššie uvedeného zloženia sa v práci [6] odporúča najmä ako štandard pri meraní povrchového napätia, nakoľko bol tento parameter meraný šiestimi autormi tromi rôznymi metódami. Stredná hodnota povrchového napätia pri týchto meraniach pri teplote 1 200 °C je $307 \pm 3 \text{ mN m}^{-1}$. V tejto práci sa namerali hodnoty povrchového napätia tejto taveniny v oblasti teplôt od 1 200 do 1 550 °C. Výsledky merania sú uvedené na obrázku 7 spolu s výsledkami prác iných autorov [25]—[31]. Pri teplote 1 200 °C sa získala hodnota $310,5 \pm 3 \text{ mN m}^{-1}$, ktorá je v plnom súlade s výsledkami práce Pietenpola [25] a Keppelera [26]. Podobný súhlas sa získal aj s výsledkom merania Appena a spol. [27] pri teplote 1 300 °C.



Obr. 6. Viskozita sodnovápenatého skla zloženia 17 hmot. % Na_2O , 10 % CaO , 73 % SiO_2 ;
● — 3, ▲ — 20, △ — 21, □ — 22, ▽ — 23, ■ — 24, ○ — táto práca.



Obr. 7. Povrchové napätie sodnovápenatého skla zloženia 17 hmot. % Na_2O , 10 % CaO , 73 % SiO_2 ;
□ — [25, 26], ▲ — [27], △ — [28], [29], ● — [30], ■ — [31], ○ — táto práca.

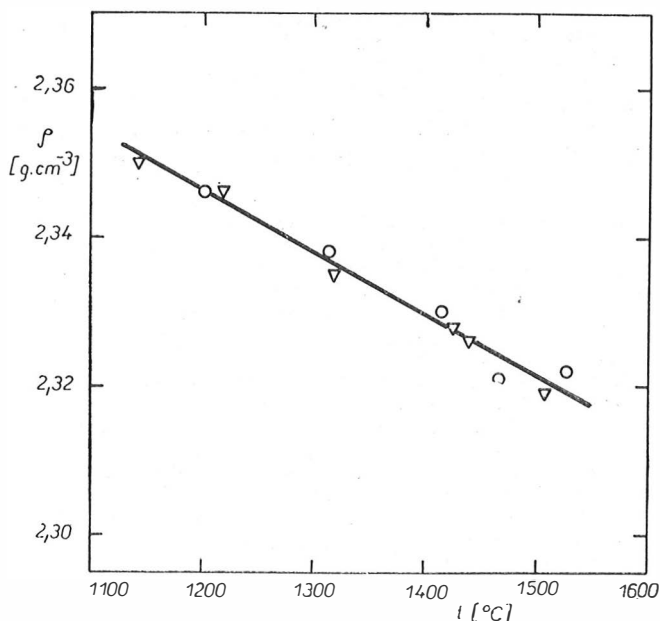
Pri meraní hustoty a viskozity metódou padajúceho telieska vystupuje do popredia niekoľko javov, ktoré ovplyvňujú presnosť meraných veličín. V prvom rade je to veľkosť a hmotnosť meracieho telieska, prípadne jeho tvar. Pri najnižšom možnom použiteľnom rozvážení 10 mg, kedy lúč optického systému váh ešte prejde z nulovej polohy do krajnej sa pri meraní nízkoviskózných kvapalín prejavuje vplyv momentu hybnosti ramien váh. Tento brzdiaci účinok váh možno čiastočne kompenzovať použitím telieska väčších rozmerov. Ako sa však zistilo pri meraní viskozity tetraboritanu dvojsodného, chyba merania sa pri meraní viskozít nižších ako 1,5 Pa s rýchlo zvyšuje (viď obr. 5). Vplyv tvaru meracieho telieska sa uplatňuje len pri realizácii absolútnych meraní viskozity pomocou Stokesovho vzťahu, ktorý však bol odvodený pre pád guľovej častice v nekonečnom prostredí a preto vzťahy pre výpočet viskozity nemožno použiť v prípade aplikácie telieska s kónickými koncami. V tejto súvislosti treba tiež zohľadniť vplyv rozmerov kelímka a výšky hladiny taveniny. Ako vplývajú tieto faktory na presnosť meranej veličiny sa sledovalo najmä v prácach [3], [32]—[34]. V tejto práci sa použila kalibrácia meracieho zariadenia pomocou taveniny NBS 710. Celková chyba merania pri stanovení viskozity pri teplotách do 1 600 °C v logaritmickú stupnicu bola $\pm 0,015$. Táto chyba sa vypočítala ako stredná kvadratická odchýlka pri určení konštanty prístroja v rovnici (1) pomocou kalibrácie pri rôznych teplotách.

Ďalším zdrojom chýb je vplyv účinku povrchového napätia na rozhraní závesné vlákno—tavenina, ktorý sa prejavuje najmä pri meraní hustoty. Podľa výsledkov prác [5], [9] možno tento vplyv eliminovať zavedením korekcie δ_m (viď rovnica 2), ktorá sa vypočítala zo vzťahu

$$\delta_m = \frac{0,46\pi d\gamma}{g} \quad (g), \quad (4)$$

kde d je priemer použitého závesného drôtu (cm), γ je povrchové napätie skúmanej kvapaliny (mN m^{-1}), g je gravitačná konštanta a konštanta 0,46 je Wilhelmyho korekčný faktor pri efekte povrchového napätia na tenké vlákna [35]. Veľkosť tohto faktoru sa v tejto práci overila pri meraní hustoty taveniny NBS 710 použitím teliesok s rôznou veľkosťou (PtIr10 guľové teliesko s objemom 1,766 cm^3 a PtRh40 teliesko s kónickými koncami s objemom 0,654 cm^3). Zistila sa prakticky rovnaká hodnota korekčného faktoru ako v práci [35]; možno však predpokladať, že jeho hodnota bude závislá od uhla zmáčania závesného drôtu taveninou. Na obrázku 8 sú uvedené výsledky merania hustoty taveniny NBS 710 pomocou obidvoch teliesok. Pri výpočte sa zohľadnil vplyv povrchového napätia, pre ktoré sa prijala hodnota 340 mN m^{-1} v celej oblasti teplôt [36]. Pri práci s guľovým telieskom s objemom 1,766 cm^3 a s vláknom s priemerom 0,04 cm je rozdiel medzi korigovanou a nekorigovanou hodnotou hustoty až 1 %. Táto chyba samozrejme rastie pri použití menších teliesok a hrubších závesných drôtov. Celková chyba pri meraní hustoty vypočítaná ako stredná kvadratická odchýlka od regresnej priamky, vypočítanej metódou najmenších štvorcov je $\pm 0,005 \text{ g cm}^{-3}$.

Pri meraní povrchového napätia metódou maximálneho tlaku bublinky je najväčším zdrojom chýb nepresné opracovanie a odchýlky od kruhovitosti ústia kapiláry. Odchýlka od kruhovitosti sa stanovila ako odchýlka od aritmetického priemeru merania polomeru ústia kapiláry, ktorá v prípade použitej kapiláry bola $\pm 0,3\%$. Táto odchýlka od kruhovitosti zapríčiňuje chybu pri meraní povrchového napätia $\pm 0,4\%$. Pri meraní pri vysokých teplotách sa zohľadnila korekcia na rozťažnosť materiálu kapiláry, nameraná dilatometricky. Ďalším zdrojom chýb je nastavenie presného ponoru kapiláry. Pri použití mikrometrickej



obr. 8. Hustota štandardného klas NBS 710. Zloženie viď text.
 o — meranie PtIr10 telieskom, ▽ — meranie PtRh40 telieskom.

skrutky sa ponor nastavoval s presnosťou $\pm 0,01$ mm, čo pri meraní povrchového napätia dáva chybu $\pm 0,3\%$. Meranie výšky hladiny v manometri pomocou katetometra s presnosťou $\pm 0,05$ mm dáva ďalšiu chybu v hodnote povrchového napätia $\pm 0,3\%$. Ďalšia chyba sa zavádza pri výpočte použitím nedostatočne presne nameranej hodnoty hustoty. Pri meraní hustoty s presnosťou $\pm 0,005$ g cm⁻³, ktorá sa dosiahla v tejto práci, sa zavádza chyba v hodnote povrchového napätia $\pm 0,2\%$. Súčet všetkých týchto chýb, ktorý zrejme nie je úplný, je $\pm 1,2\%$. Stredná kvadratická chyba pri meraní povrchového napätia taveniny sodnovápenatého skla, vypočítaná metódou najmenších štvorcov bola $\pm 1,5\%$, čo dobre súhlasí s vyššie uvedeným rozborom presnosti merania.

ZÁVER

Výsledky merania hustoty, viskozity a povrchového napätia všetkých testovaných kvapalín potvrdili správnu funkciu skonštruovaného zariadenia a dobrú zhodu nameraných a literatúrnych údajov.

Autori článku ďakujú Ing. Z. Pánkovi, CSc. a Ing. M. Longauerovi z Ústavu anorganickej chémie SAV v Bratislave za cennú pomoc pri konštrukcii zariadenia.

Literatúra

- [1] Bockris J. O'M., White J. L., Mackenzie J. D.: *Physicochemical Measurements at High Temperatures*. Academic Press, New York 1959.
- [2] Adamson A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 2. vyd. John Wiley and Sons, London 1967.

- [3] Hunter R. G.: J. Amer. Ceram. Soc. 17, 121 (1934).
- [4] Mackenzie J. D.: Rev. Sci. Instr. 27, 297 (1956).
- [5] Riebling E. F.: Rev. Sci. Instr. 34, 568 (1963).
- [6] Boni R. E., Dergo G.: J. Metals N. Y. 53—64 (1956).
- [7] Daněk V.: Silikáty 22, 271 (1979).
- [8] Napolitano A., Hawkins K. G.: J. Res. Nat. Bur. Stand 68A, 439 (1964).
- [9] Shartsis L., Spinner S.: J. Res. Nat. Bur. Stand 46, 176 (1951).
- [10] Landolt—Börnstein, 2. svazok, 5. diel. Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1969.
- [11] Riebling E. F.: J. Amer. Ceram. Soc. 47, 478 (1964).
- [12] Mackenzie J. D.: Trans. Faraday Soc. 52, 1564 (1956).
- [13] Shartsis L., Capps W., Spinner S.: J. Amer. Ceram. Soc. 36, 319 (1953).
- [14] Arndt K.: Z. Chem. Apparatenkunde 3, 549 (1908).
- [15] Li P., Ghose A. C., Su G.: J. Amer. Ceram. Soc. 45, 83 (1962).
- [16] Leonteva A. A.: Ž. fiz. chim. 13, 1020 (1939).
- [17] Leonteva A. A.: Ž. fiz. chim. 27, 264 (1943).
- [18] Shartsis L., Capps W., Spinner S.: J. Amer. Ceram. Soc. 36, 35 (1954).
- [19] Li P., Ghose A. C., Su G.: J. Amer. Ceram. Soc.: 45, 89 (1962).
- [20] Owens-Illinois Glass Company General Research Laboratory: J. Amer. Ceram. Soc. 27 221 (1944); 31, 1 (1948).
- [21] Švajko-Švajkovskaja T. P., Gusakova N. K., Mazurin O. V.: VINITI 483 — 71 dep. 1971.
- [22] Švajko-Švajkovskaja T. P.: Steklo [3] 93 (1968).
- [23] Ivanov O. G., Treťjakova N. I., Mazurin D. V.: Steklo i keramika [7], 42 (1969).
- [24] Saringjuljan R. S., Kostanjan K. A.: VINITI 902 — 69 dep. 1969.
- [25] Pietenpol W.: Physics 7, 26 (1936).
- [26] Keppeler G.: J. Soc. Glass Technol. 21, 53 (1937).
- [27] Appen A. A., Šišov K. A., Kajalov S. S.: Ž. fiz. chim. 26, 1131 (1952).
- [28] Parmelee C. E., Badger A. E., Williams A. E.: J. Amer. Ceram. Soc. 20, 325 (1937).
- [29] Babcock C. L.: J. Amer. Ceram. Soc. 23, 12 (1940).
- [30] Williams R. M., Simpson H. K.: J. Amer. Ceram. Soc. 34, 74 (1951).
- [31] Parmelee C. W., Harmon C. O.: J. Amer. Ceram. Soc. 20, 224 (1937).
- [32] Ladenburg: Ann. Physik 20, 287; 23, 447 (1907).
- [33] Francis A. W.: Physics 4, 403 (1933).
- [34] Faxén: Ann. Physik 63, 89 (1922).
- [35] Wilhelmy L.: Pogg. Ann. 119, 177 (1863).
- [36] Akhtar S., Cable M.: Glass Techn. 9, 145 (1968).

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ ОКСИДОВ

Владимир Данек, Тибор Личко

Институт неорганической химии САН, Братислава

Была собрана установка для измерения плотности, вязкости и поверхностного натяжения расплавов оксидов, которую можно применять до температуры 1700 °C. Для измерения плотности и вязкости пользовались методом падающего шарика. Применяли PtRh 40 тело в виде цилиндра с коническими концами объемом 0,654 см³ и шарообразное тело из PtIr 10 с силой объемом 1,766 см³. Калибровку установки при измерении вязкости проводили с помощью стандартного натрийкальциевого стекла NBS 710 [8]. Для измерения поверхностного натяжения был подобран метод максимального давления пузыря. Применяли PtRh20 капилляр внутренним диаметром в 2 мм. В качестве измерительного газа использовали воздух. Правильную функцию установки проверяли в широкой области температур с помощью расплавленной B₂O₃, Na₂B₄O₇ и натрийкальциевого стекла составом 17 % по весу Na₂O, 10 % CaO, 73 % SiO₂. На основании результатов измерения исследуемых физико-химических свойств всех тестируемых расплавов был доказан правильный ход собранной установки и было получено хорошее согласие измеренных величин с литературными данными.

- Рис. 1. Установка для измерения физико-химических свойств расплавов окислов.
 Рис. 2. Деталь тигля и тела, служащих для измерения плотности и вязкости.
 Рис. 3. Вязкость расплавленной B_2O_3 по разным авторам; Δ — 11, $\square$ — 12, $\blacktriangle$ — 13, $\blacksquare$ — 14, ∇ — 15, $\bullet$ — 16, $\circ$ — по предлагаемой работе.
 Рис. 4. Плотность расплавленной B_2O_3 по разным авторам; $\blacksquare$ — 11, ∇ — 12, Δ — 17, $\square$ — 18, $\bullet$ — 19, $\circ$ — по предлагаемой работе.
 Рис. 5. Вязкость расплавленной $Na_2B_4O_7$ по разным авторам; $\square$ — 13, Δ — 15, $\bullet$ — 16, $\circ$ — по предлагаемой работе.
 Рис. 6. Вязкость натрийкальцевого стекла составом 17 % по весу Na_2O , 10 % CaO , 73 % SiO_2 ; $\bullet$ — 3, $\blacktriangle$ — 20, Δ — 21, $\square$ — 22, ∇ — 23, $\blacksquare$ — 24, $\circ$ — по предлагаемой работе.
 Рис. 7. Поверхностное натяжение натрийкальцевого стекла составом 17 % по весу Na_2O , 10 % CaO , 73 % SiO_2 ; $\square$ — [25, 26], $\blacktriangle$ — [27], Δ — [28, 29], $\bullet$ — [30], $\blacksquare$ — [31], $\circ$ — по предлагаемой работе.
 Рис. 8. Плотность стандартного стекла NBS 710 (состав см. текст): $\circ$ — измерение с помощью PtIr 10 тела, ∇ — измерение с помощью PtRh 40 тела.

APPARATUS FOR THE MEASUREMENT OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE MELTS

Vladimír Daněk, Tibor Ličko

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

An apparatus has been designed for measuring density, viscosity and surface tension of oxide melts at temperatures up to 1700 °C. Density and viscosity are measured by the falling body method. Use is made of a PtRh40 cylinder with conical ends 0.654 cm³ in volume, and a spherical element of PtIr10 alloy 1.766 cm³ in volume. The viscometer was calibrated by means of standard soda-lime glass NBS 710 [8]. Surface tension was measured by the maximum bubble pressure method using a PtRh20 capillary of 2 mm ID and air as measuring gas. The correct function of the apparatus was verified within a wide temperature range by means of melted B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$ and a soda-lime glass containing 17% by wt. Na_2O , 10% CaO , 73% SiO_2 . The results of measurements of the physico-chemical properties of all the melts tested have borne out the correct function of the apparatus and a satisfactory agreement between the measured and literary data.

- Fig. 1. The apparatus for the measurement of physico-chemical properties of oxide melts.
 Fig. 2. A detailed view of the crucible and of the densimetric and viscometric element.
 Fig. 3. The viscosity of melted B_2O_3 according to various authors;
 Δ — 11, $\square$ — 12, $\blacktriangle$ — 13, $\blacksquare$ — 14, ∇ — 15, $\bullet$ — 16, $\circ$ — the present study.
 Fig. 4. The density of melted B_2O_3 according to various authors;
 $\blacksquare$ — 11, ∇ — 12, Δ — 17, $\square$ — 18, $\bullet$ — 19, $\circ$ — the present study.
 Fig. 5. The viscosity of melted $Na_2B_4O_7$ according to various authors;
 $\square$ — 13, Δ — 15, $\bullet$ — 16, $\circ$ — the present study.
 Fig. 6. Viscosity of soda-lime glass containing 17% by wt. Na_2O , 10% CaO , 73% SiO_2 ;
 $\bullet$ — 3, $\blacktriangle$ — 20, Δ — 21, $\square$ — 22, ∇ — 23, $\blacksquare$ — 24, $\circ$ — the present study.
 Fig. 7. Surface tension of soda-lime glass containing 17% by wt. Na_2O , 10% CaO , 73% SiO_2 ;
 $\square$ — [25, 26], $\blacktriangle$ — [27], Δ — [28, 29], $\bullet$ — [30], $\blacksquare$ — [31], $\circ$ — the present study.
 Fig. 8. The density of standard glass NBS 710. Its composition is given in the text;
 $\circ$ — measured with the PtIr10 element, ∇ — measured with the PtRh40 element.