ROZPOUŠTĚNÍ SiO_2 A Al_2O_3 VE ČTYŘECH ZÁKLADNÍCH SKLOVINÁCH PŘI VISKOZITĚ $\log \eta = 2{,}5$

MARIE TRUHLÁŘOVÁ

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT, Praha 6, Suchbátarova 1905

Došlo dne 9. 1. 1973

Bylo studováno rozpouštění čirého křemenného skla, rubínu a polykrystalického Al_2O_3 *(Oxalu 995) ve sklovinách typu* Na_2O–SiO_2, Na_2O–CaO–SiO_2, CaO–Al_2O_3–SiO_2, K_2O–PbO–SiO_2 *při viskozitě* $\log \eta = 2{,}5$ *za podmínek volné konvence. Nalezené rychlosti rozpouštění* SiO_2 *i* Al_2O_3 *závisí jen málo na složení skloviny.*

ÚVOD

Celkový přehled rychlostí rozpouštění čirého křemenného skla ve sklovinách typu Na_2O—SiO_2, Na_2O—CaO—SiO_2, CaO—Al_2O_3—SiO_2, K_2O—PbO—SiO_2, Na_2O—B_2O_3—SiO_2 a různých druhů polykrystalického Al_2O_3 a rubínu ve

Tabulka II

Charakteristické vlastnosti použitých materiálů

Materiál	Čirý SiO_2	Rubín	Slinutý Oxal 995	Slinutý průsvitný Al_2O_3	Slinutý mléčný Al_2O_3
Složení	—	0,05 % Cr_2O_3	0,5 % MgO	0,13—0,15 % MgO	0,15—0,20 % MgO
Slinovací teplota	—	—	1700 °C	1850 °C	1480—1500 °C
Velikost zrn (převážně)	—	monokrystal	5—10 μ	10—40 μ	1—4 μ: ojedinčle 20—40 μ
Pórovitost (uzavřená)	—	—	8 %	0—0,2 %	3—5 %
Ostatní příměsi	—	—	~ 0,1 % Na_2O, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, CaO	~ 0,01 % SiO_2, Na_2O	~ 0,01 % SiO_2, Na_2O
Hustota 20° 1400° 1500° [g/cm³]	2,20*	3,99 3,85 3,83	3,70 3,57 —	3,99 3,85 3,83	3,85 3,71 3,69
Rozměr	⌀ 0,712 × 5 cm ⌀ 0,712 × 50 cm tyčinky	⌀ 0,814 × 5 cm tyčinky	⌀ 0,780 × 5 cm tyčinky	⌀ 0,696 × 5 cm tyčinky	⌀ 0,698 × 5 cm tyčinky
Výrobce	Severosklo, n. p., Svor	Monokrystaly, n. p., Turnov	Jiskra, n. p. Tábor	VÚEK, Hradec Králové	VÚEK, Hradec Králové
Koef. teplotní roztažnosti	—	$\alpha_{20-1400\,°C} = 9{,}1 \cdot 10^{-6}\ °C^{-1}$ $\alpha_{20-1500\,°C} = 9{,}3 \cdot 10^{-6}\ °C^{-1}$			

* Hustota čirého SiO_2 se prakticky s teplotou nemění podle Brücknera [5].

Tabulka 1

Přehled rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3

Sklovina [% váh.]	Rozpouštěný materiál	Druh konvekce	T[°C]	j [cm/s]	D_i [cm²/s]	E [kcal/mol]	$\eta\infty$ [g/cm . s]
34,1 Na_2O—65,9 SiO_2	SiO_2	volná hustotní	1100	$0{,}3 . 10^{-6}$	$0{,}35 . 10^{-7}$		355
			1200	$1{,}06 . 10^{-6}$	$0{,}95 . 10^{-7}$		138
			1300	$1{,}68 . 10^{-6}$	$1{,}63 . 10^{-7}$	28,9	59
			1400	$3{,}67 . 10^{-6}$	$1{,}85 . 10^{-7}$		29
			1500	$8{,}22 . 10^{-6}$	$2{,}29 . 10^{-7}$		16
16 Na_2O—10 CaO—74 SiO_2	SiO_2	volná hustotní	1200	$0{,}388 . 10^{-7}$	$2{,}11 . 10^{-8}$		577
			1300	$1{,}73 . 10^{-7}$	$4{,}48 . 10^{-8}$		252
			1400	$5{,}76 . 10^{-7}$	$10{,}75 . 10^{-8}$	39,4	110
			1500	$15{,}8 . 10^{-7}$	—		48
		nucená	1400	$6{,}94 . 10^{-6}$	$\omega = 80{,}6$		
				$7{,}85 . 10^{-6}$	$\omega = 107{,}3$	$D_i = 10{,}4 . 10^{-8}$ cm²/s	110
				$11{,}1 . 10^{-6}$	$\omega = 209{,}3$		
14 K_2O—20PbO—66 SiO_2	SiO_2	volná hustotní	1300	$0{,}335 . 10^{-7}$	—		—
			1400	$1{,}56 . 10^{-7}$	—		452
			1500	$5{,}36 . 10^{-7}$	—		251
5 Na_2O—13 B_2O_3—82 SiO_2	SiO_2	volná hustotní	1400	$1{,}07 . 10^{-7}$			
			1500	$1{,}45 . 10^{-7}$			
23 CaO—15 Al_2O_3—62 SiO_2	SiO_2	volná hustotní	1500	$0{,}884 . 10^{-7}$			185
34,1 Na_2O—65,9 SiO_2	rubín	volná hustotní	1400	$2{,}08 . 10^{-7}$	$2{,}03 . 10^{-8}$		29
			1500	$3{,}24 . 10^{-7}$	$3{,}45 . 10^{-8}$	30,8	16
	průsvitný Al_2O_3		1500	$3{,}47 . 10^{-7}$	$3{,}88 . 10^{-8}$		16
	OXAL 995		1400	$2{,}12 . 10^{-7}$	$1{,}92 . 10^{-8}$		29
	mléčný* Al_2O_3		1500	$3{,}26 . 10^{-7}$	—		16
40 CaO—40 SiO_2—20 Al_2O_3	rubín	volná hustotní	1550	$2{,}39 . 10^{-6}$	$2{,}72 . 10^{-7}$		6
		povrchová	1550	$2{,}92 . 10^{-6}$	B = 0,064+		6

* Po dvaceti hodinách se tvoří vrstva

\+ Povrchová hustotní konvekce neprobíhá

sklovině Na_2O—SiO_2 a CaO—Al_2O_3—SiO_2 v teplotním intervalu 1100—1550 °C za podmínek volné a nucené konvekce je v tab. I [1—4]. Tabulka obsahuje změřené rychlosti rozpouštění, vypočtené difúzní koeficienty, popř. aktivační energie a viskozity výchozích sklovin. Charakteristické vlastnosti rozpouštěných materiálů jsou v tab. II; složení, hustoty a viskozity sklovin v tab. III. Jak je vidět, je možné srovnat rychlost rozpouštění SiO_2 ve všech uvedených sklovinách a Al_2O_3 v disilikátu při 1400 a 1500 °C (tab. I). Řádové disproporce v nalezených rychlostech rozpouštění při stejné teplotě kromě složení skloviny souvisí zřejmě s viskozitou výchozí taveniny. Její vliv je eliminován v případě srovnání rychlosti rozpouštění Al_2O_3 a SiO_2 při 1400 a 1500 °C v 34,1 Na_2O—65,9 SiO_2 (% váh.) Nalezené rychlosti rozpouštění jsou tady mírou odolnosti rozpouštěné pevné látky vůči dané sklovině (SiO_2 se rozpouští o jeden řád rychleji než Al_2O_3). Zdálo se proto účelné, změřit rychlost rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3 ve všech sklovinách při stejné viskozitě.

Tabulka III

Složení, hustoty a viskozity sklovin

Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	T [°C]	ϱ_i [g/cm³]	ϱ_∞ [g/cm³]	η_i [g/cm . s]	η_∞ [g/cm . s]
	[%váh.]							
34,1	—	—	65,9	1100	—	2,273	—	355
34,1	—	—	65,9	1200	—	2,248	—	138
34,1	—	—	65,9	1300	—	2,226	—	59
34,1	—	—	65,9	1400	—	2,204	—	29
34,1	—	—	65,9	1500	—	2,184	—	16
21,0	—	—	79,0	1100	2,253	—	2163	—
19,1	—	—	80,9	1200	2,216	—	1000	—
16,3	—	—	83,7	1300	2,230	—	776	—
13,3	—	—	86,7	1400	2,219	—	616	—
9,7	—	—	90,3	1500	2,211	—	501	—
16,0	10,0	—	74,0	1200	—	2,297	—	577
16,0	10,0	—	74,0	1300	—	2,284	—	252
16,0	10,0	—	74,0	1400	—	2,272	—	110
16,0	10,0	—	74,0	1500	—	2,261	—	48
14,3	9,1	—	76,6	1200	2,287	—	1109	—
12,5	8,2	—	79,3	1300	2,275	—	670	—
10,9	6,9	—	82,2	1400	2,277	—	576	—
8,5	5,6	—	85,9	1500	2,281	—	455	—
24,2	—	28,8	47,0	1400	2,365	—	1120	—
22,8	—	33,0	44,2	1500	2,364	—	627	—
—	40,0	20,0	40,0	1550	—	2,758	—	5,9
—		45,8		1550	2,731	—	10	—

Pro sklovinu 34,1 Na_2O—65,9 SiO_2 [% váh.] hodnoty hustot podle Bockrise [6], viskozit podle Shartise [7]; ostatní změřeno v laboratoři Ing. O. Vepřekem [8].

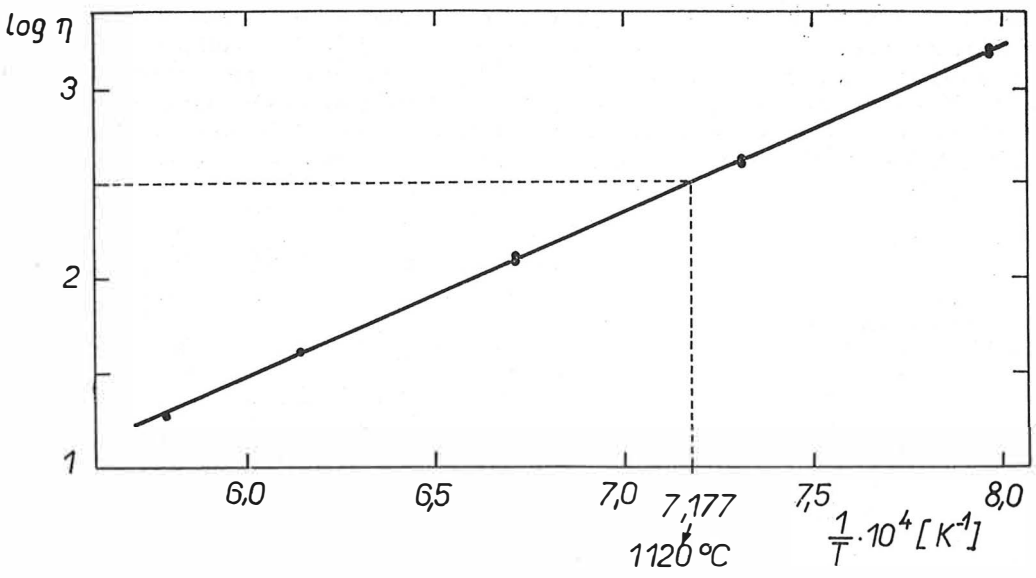
EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

Jako rozpouštějící se pevná fáze byly použity tyčinky válcovitého tvaru z těchto materiálů:

a) z čirého křemenného skla čs. výroby,
b) monokrystaly rubínu pro lasery,
c) z běžné korundové hmoty Oxal 995.

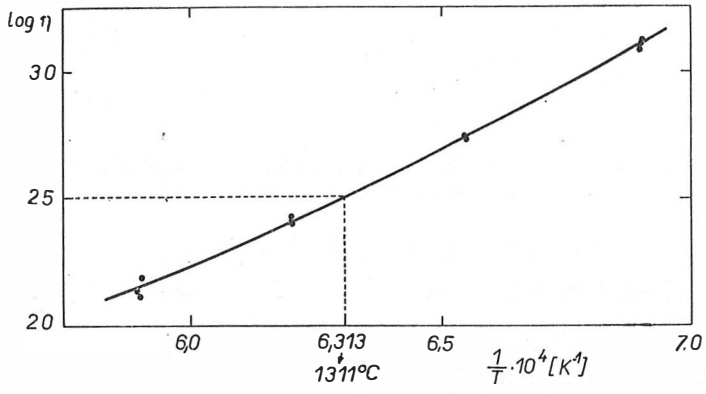
Charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v tab. II.

Skloviny byly utaveny z čistého hohenbockého písku a p. a. surovin v platině. Jejich složení, hustoty a viskozity jsou uvedeny v tab. III. Viskozitní křivky byly změřeny v laboratoři na kuličkovém viskozimetru a jsou uvedeny na obr. 1, 2, 3, 4, [8]. Tabulka IV obsahuje hodnoty teplot příslušné viskozitě

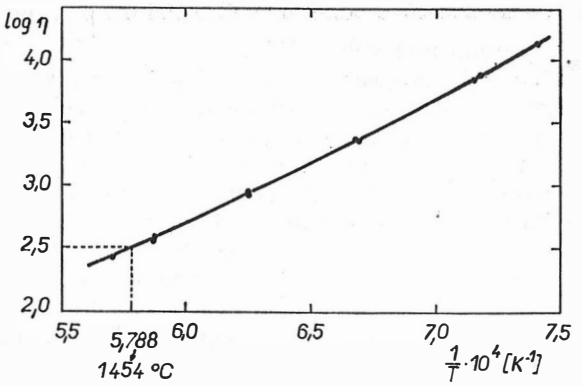


Obr. 1. Viskozitní křivka skloviny 34,1 Na_2O—*65,9* SiO_2 (% *váh.*).

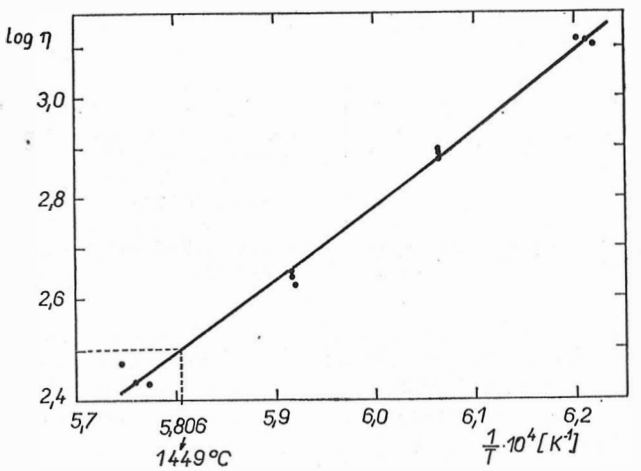
log η = 2,5. Tato hodnota byla zvolena vzhledem k pecím, pro které maximální únosná teplota je 1500 °C (v případě vhodnější viskozity log η = 2 by byla tato hodnota překročena cca o 60 °C). Od sledování rozpouštění ve sklovině borité bylo upuštěno, protože se pro silné povrchové odskelnění nepodařilo změřit viskozitní křivku.



Obr. 2. Viskozitní křivka skloviny 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (% *váh.*).



Obr. 3. Viskozitní křivka skloviny 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (*% váh.*).



Obr. 4. Viskozitní křivka skloviny 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62*— SiO_2 (*% váh.*).

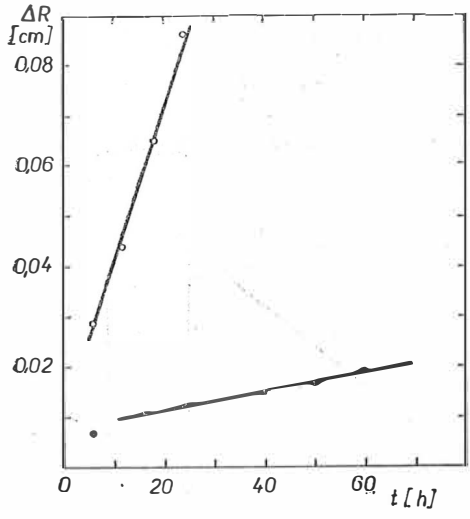
Tabulka IV

Přehled teplot příslušných viskozitě $\log \eta = 2{,}5$ základních sklovin

Složení [% váh.]	Teplota [°C]
34,1 Na_2O—65,9 SiO_2	1120
16 Na_2O—10 CaO—74 SiO_2	1311
14 K_2O—20 PbO—66 SiO_2	1454
23 CaO—15 Al_2O_3—62 SiO_2	1449

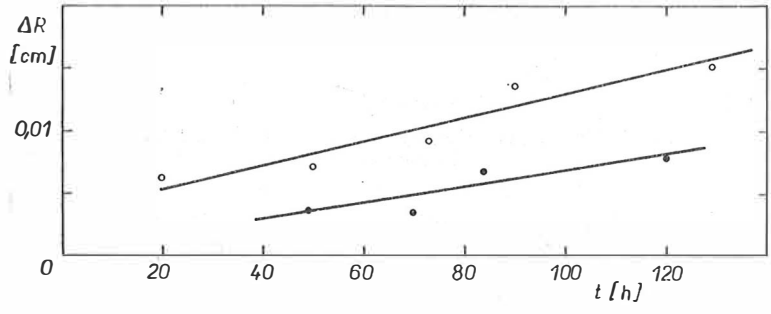
VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

Již známou a popsanou metodikou [1], a to rozpouštěním tyčinky ve sklovině za podmínek volné konvekce a měřením jejího průměru v polovině ponořené části na kolmém řezu pod mikroskopem, byla z takto nalezené časové závislosti úbytků vypočtena rychlost rozpouštění. Časové závislosti jsou uvedeny na obr. 5, 6, 7, 8 a 9; vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. V. Rychlosti rozpouštění obou forem Al_2O_3 (Oxalu 995 a rubínu) byly změřeny (obr. 6, 7, 8, 9); totéž se týká rychlosti rozpouštění SiO_2 ve sklovinách K_2O—PbO—SiO_2 a CaO—Al_2O_3—SiO_2 (obr. 5). Rychlost rozpouštění SiO_2 v Na_2O—SiO_2 a Na_2O—CaO—SiO_2 byla extrapolována z teplotní závislosti (obr. 10), která byla k disposici z předchozích měření [1].

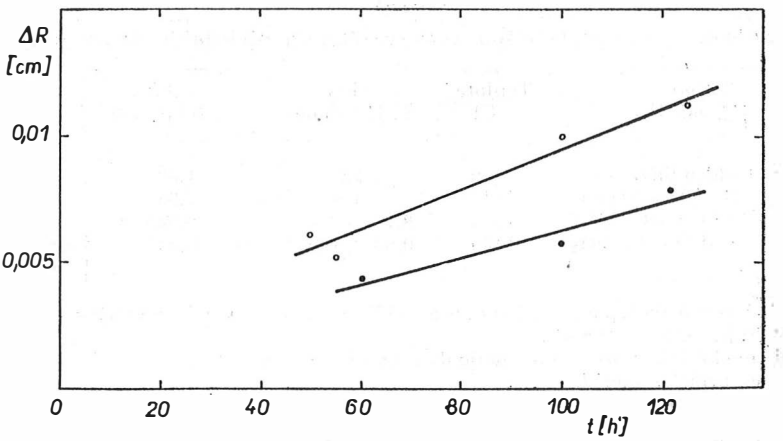


Obr. 5. Časová závislost rozpouštění čirého SiO_2 *ve sklovině 14* K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 *(% váh.) o* $\log \eta = 2{,}5$ *při 1454 °C a ve sklovině 23* CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 *(váh.) o* $\log \eta = 2{,}5$ *při 1449 °C;*
○ SiO_2 *v* K_2O—PbO—SiO_2 *1454 °C,*
v ● SiO_2 Ca—Al_2O_3—SiO_2 *1449* °C.

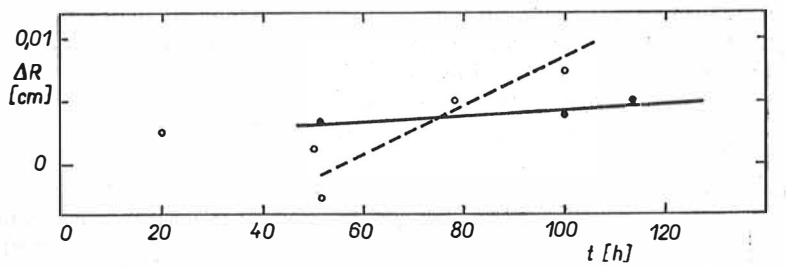
O rozpouštění čirého SiO_2 v alkalických sklovinách (kromě hlinité) platí, že se na vzorcích vytváří dvě vrstvy [9], z nichž vnitřní cristobalitová, vzniklá přeměnou čirého SiO_2, se do velikosti rozpouštění nezapočítává. Vnější obsahuje produkty krystalizace difúzní vrstvy.



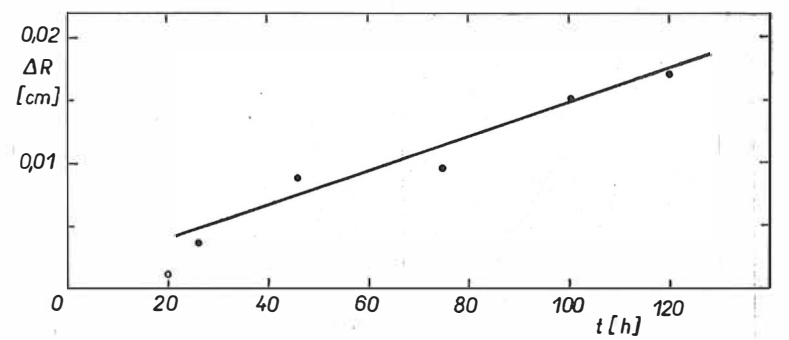
Obr. 6. Časová závislost rozpouštění rubínu a Oxalu 995 ve sklovině 34,1 Na_2O—*65,9* SiO_2 *(% váh.) při 1120 °C;*
○ *Oxal 995,* ● *rubín*



Obr. 7. Časová závislost rozpouštění rubínu a Oxalu 995 ve sklovině 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (% *váh.*) *při 1311 °C;*
○ *Oxal 995,* ● *rubín.*



Obr. 8. Časová závislost rozpouštění rubínu a Oxalu 995 ve sklovině 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (% *váh.*) *při 1454 °C;*
○ *Oxal 995,* ● *rubín.*



Obr. 9. Časová závislost rozpouštění rubínu a Oxalu 995 ve sklovině 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (% *váh.*) *při 1449 °C,*
○ *Oxal 995,* ↓ *nárůst 0,013 cm,* ● *rubín.*

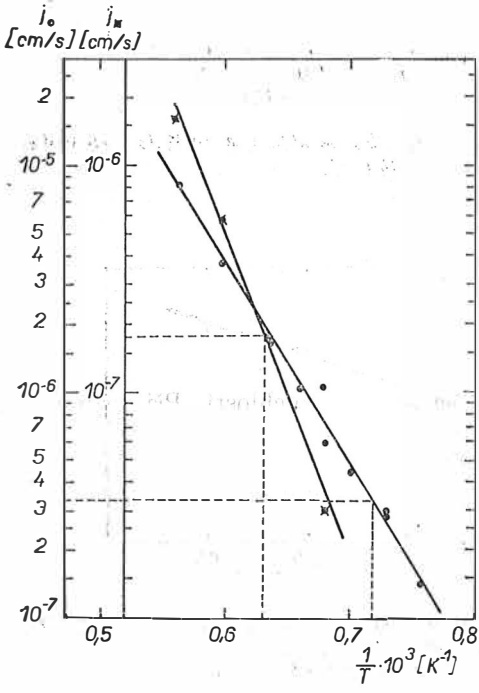
Tabulka V

Přehled rychlosti rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3 ve čtyřech základních sklovinách, $\log \eta = 2{,}5$

Složení [% váh.]	Teplota [°C]	SiO_2 $j \cdot 10^7$ [cm/s]	Rubín $j \cdot 10^8$ [cm/s]	Oxal 995 $j \cdot 10^8$ [cm/s]
34,1 Na_2O—65,9 SiO_2	1120	3,3	1,505	2,195
16 Na_2O—10 CaO—74 SiO_2	1311	1,8	1,93	2,655
14 K_2O—20 PbO—66 SiO_2	1454	8,78 ± 1,70	0,649	**
23 CaO—15 Al_2O_3—62 SiO_2	1449	0,53 ± 0,05	3,73*	***

* Bobtná; nemá ale typický vzhled bobtnavých vzorků; po padesáti hodinách vykazují vzorky úbytek; $j \cong 5{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm/s.
** U dlouhodobých vzorků se objevuje dvojitá krystalická vrstva.
*** Bobtná; typický vzhled.

Časové závislosti rozpouštění rubínu a Oxalu 995 ve všech sklovinách vykazují jistý, poměrně velký rozptyl, který je způsoben velmi malým úbytkem průměru tyčinky i po dlouhodobých expozicích (120-130 hod.), takže přesnost odčítání se značně snižuje. To charakterizuje i poměrně velká směrodatná odchylka uvedená v tab. VI. Při rozpouštění Oxalu 995 ve sklovinách hlinité a olovnaté vzorky bobtnají. Přitom se ve sklovině hlinité objevuje typická bobtnavá vrstva, ale ve sklovině olovnaté je rychlost tvorby vrstvy a rozpouštění souměřitelná, takže asi po padesátihodinové expozici (zřetelný nárůst) rychlost rozpouštění převládá a charakter bobtnání mizí. Kromě toho při rozpouštění rubínu ve sklovině hlinité se na vzorcích objevuje dvojitá krystalická vrstva. Vzniká zřejmě přeměnou hraniční vrstvy a počítá se do velikosti rozpouštění [10]. Mimo diskutované skloviny se při rozpouštění rubínu ani Oxalu 995 vrstvy netvoří.



Obr. 10. Extrapolace rychlosti rozpouštění čirého SiO_2 ve sklovinách 34,1 Na_2O—65,9 SiO_2 (% váh.) a 10 CaO—16 Na_2O—74 SiO_2 (% váh.) pro $\log \eta = 2{,}5$ z teplotní závislosti.
● SiO_2 *v* Na_2O—SiO_2 *1120 °C,*
● SiO_2 *v* Na_2O—CaO—SiO_2 *1311 °C.*

V tab. V je uveden přehled rychlostí rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3 ve výše uvedených sklovinách o stejné viskozitě $\log \eta = 2{,}5$. Nalezené rychlosti rozpouštění SiO_2 a Al_2O_3 závisí málo na složení sklovin, SiO_2 se rozpouští ve všech sklovinách o řád rychleji než Al_2O_3, kromě skloviny hlinité, kde je rychlost rozpouštění SiO_2 oproti ostatním sklovinám o řád nižší, a tedy řádově shodná s Al_2O_3. Pro sklovinu olovnatou je dokonce rychlost rozpouštění Al_2O_3 ještě o řád nižší než pro Al_2O_3 v ostatních sklovinách. Hodnoty rychlostí rozpouštění pro Oxal 995 jsou o něco vyšší než pro rubín. Přihlédneme-li však k příslušným směrodatným odchylkám v tab. VI, příslušné intervaly rychlostí se

Tabulka VI

Přehled rychlosti rozpouštění Al_2O_3 a příslušných směrodatných odchylek ve čtyřech základních sklovinách, o $\log \eta = 2{,}5$

Složení [% váh.]	Rubín $j \cdot 10^8$ [cm/s]	Oxal $j \cdot 10^8$ [cm/s]	Rubín $j \cdot 10^8$ [cm/s]	Oxal $j \cdot 10^8$ [cm/s]
34,1 Na_2O—65,9 SiO_2	1,50 ± 0,44	2,19 ± 0,34	1,06—1,94	1,85—2,53
16 Na_2O—10 CaO— 74 SiO_2	1,93 ± 0,67	2,65 ± 0,52	1,26—2,60	2,13—3,17
14 K_2O—20 PbO—66 SiO_2	0,65 ± 0,29	*	0,36—0,94	**
23 CaO—15 Al_2O_3—62 SiO_2	3,73 ± 0,49*	*	3,24—4,22	***

Význam značek je týž jako v tab. V.

překrývají, takže lze konstatovat hrubou shodu rychlostí rozpouštění obou druhů Al_2O_3. Odlišné počáteční stadium a poněkud vyšší hodnota souvisí zřejmě s celkovým povrchem u polykrystalického Al_2O_3, který je při rozpouštění k dispozici.

ZÁVĚR

Byly nalezeny rychlosti rozpouštění křemenného skla, rubínu a Oxalu 995 ve sklovinách Na_2O—SiO_2, Na_2O—CaO—SiO_2, CaO—Al_2O_3—SiO_2 a K_2O—PbO—SiO_2 při stejné viskozitě $\log \eta = 2{,}5$ za podmínek volné hustotní konvekce. Nalezené rychlosti rozpouštění SiO_2 i Al_2O_3 závisí málo na složení sklovin. SiO_2 se rozpouští ve všech sklovinách o řád rychleji než Al_2O_3, kromě skloviny hlinité, kde je rychlost rozpouštění SiO_2 oproti ostatním sklovinám o řád nižší a tedy řádově shodná s Al_2O_3; pro sklovinu olovnatou je dokonce rychlost rozpouštění Al_2O_3 ještě o řád nižší než pro Al_2O_3 v ostatních sklovinách. Rubín i Oxal se rozpouští zhruba stejnou rychlostí. Při rozpouštění Oxalu 995 ve sklovině hlinité a olovnaté se objevuje bobtnavá vrstva; při rozpouštění rubínu ve sklovině hlinité vzniká dvojitá krystalická vrstva. Rozpouštění SiO_2 v alkalických sklovinách (kromě hlinité) probíhá přes tvorbu a rozpouštění cristobalitu, jak bylo již konstatováno dříve. Hlubší a podrobnější interpretace výsledků není možná pro nedostatek příslušných dat (týká se fázových diagramů, složení, hustot, rozpustností atd.).

SEZNAM SYMBOLŮ

D — difúzní koeficient,
E — aktivační energie,
j — difúzní tok rozpouštěné látky, který je roven rychlosti rozpouštění,
ΔR — úbytek původního poloměru; rozdíl poloměru tyčinky před rozpouštěním a po něm,
t — čas,
T — teplota,
η — dynamická viskozita,
ω — úhlová rychlost,
ϱ — měrná hmotnost,

Index i se vztahuje k nasycené hraniční vrstvě, ∞ k základní sklovině.

Literatura

[1] Truhlářová M., Vepřek O.: Silikáty *14*, 1 (1970).
[2] Truhlářová M., Vepřek O.: Glastechn. Ber. *43*, 191 (1970).
[3] Truhlářová M.: Silikáty *16*, 267, (1972).
[4] Truhlářová M.: Silikáty *16*, 319, (1972).
[5] Brückner R.: Glastech. Ber. *37*, 459, 500, 536 (1964).
[6] Bockris J. O. M., Tomlinson J. W., White J. L.: Trans. Far. Soc. *52*, 303 (1956).
[7] Shartsis L., Spinner S., Capps W.: J. Am. Cer. Soc., *35*, 155 (1952).
[8] Vepřek O., nepublikovaná data.
[9] Matěj J., Truhlářová M.: Silikáty *13*, 291, (1969).
[10] Matěj J.: III. dílčí zpráva úkolu IV-6-3/3 (1972).

РАСТВОРЕНИЕ SiO_2 И Al_2O_3 В ЧЕТЫРЕХ ОСНОВНЫХ СТЕКЛОМАССАХ ВЯЗКОСТЬЮ $\log \eta = 2{,}5$

Марие Тругларжова

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага

Исследуется растворение чистого кварцевого стекла, рубина и поликристаллической Al_2O_3 (Oxal 995) в приведенных стекломассах вязкостью $\log \eta = 2{,}5$ в условиях свободной конвекции плотности:

	вязкость $\log \eta = 2{,}5$, соответствующая температура
a) 34,1 Na_2O—65,9 SiO_2 (вес. %)	1120 °C
b) 16 Na_2O—10 CaO—74 SiO_2 (вес. %)	1311 °C
c) 23 CaO — 15 Al_2O_3 — 62 SiO_2 (вес. %)	1449 °C
d) 14 K_2O — 20 PbO — 66 SiO_2 (вес. %)	1454 °C

В качестве растворяющейся твердой фазы применялись штабики:

a) из чистого кварцевого стекла чехословацкого производства,
b) из монокристалла рубина для лазеров,
c) из обычной корундовой массы Oxal 995.

Характеристические свойства приводятся в таблице II, плотности и вязкости стекломасс в таблице III.

На основании линейного понижения параметра штабика в половине погруженной части (рис. 5, 6, 7, 8 и 9) были рассчитаны скорости растворения (табл. V). Найденные скорости растворения SiO_2 и Al_2O_3 зависят только незначительно от состава стекломасс. SiO_2 растворяется на порядок быстрее по сравнению с Al_2O_3, т. е. скоростью 10^{-7} см/сек за исключением глинистых стекломасс, где скорость растворения SiO_2 на порядок ниже по сравнению с остальными стекломассами, т. е. по порядку совпадает с Al_2O_3

(порядка 10^{-8} см/сек.); скорость растворения Al_2O_3 для свинцовой стекломассы еще на порядок ниже, чем для Al_2O_3 в остальных стекломассах (порядка 10^{-9} см/сек.). Рубин и оксал растворяется приблизительно той же скоростью.

При растворении оксала 995 в алюминиевой и свинцовой стекломассах пробы набухают: причем в алюминиевой стекломассе появляется типично набухающий слой, но в свинцовой стекломассе скорость образования слоя и растворения соотносительны, так что приблизительно после 50 часов выдержки (заметное нарастание) скорость растворения преобладает и характер набухания исчезает. Кроме того при растворении рубина в алюминиевой стекломассе на пробах появляется двойной кристаллический слой, образовавшийся превращением предельного диффузионного слоя и его зачисляют к величине растворения. Кроме рассматриваемой стекломассы при растворении рубина ни оксала 995 слои не образуются. Растворение SiO_2 в щелочных стекломассах (за исключением алюминиевых стекломасс) протекает при образовании и растворении кристобалита и это было уже установлено.

Рис. 1. Кривая вязкости стекломассы 34,1 Na_2O—*65,9* SiO_2 (*вес.* %).

Рис. 2. Кривая вязкости стекломассы 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (*вес.* %).

Рис. 3. Кривая вязкости стекломассы 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (*вес.* %).

Рис. 4. Кривая вязкости стекломассы 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (*вес.* %).

Рис. 5. Временная зависимость растворения чистой SiO_2 *в стекломассе 14* K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (*вес.* %) *с* $\log \eta = 2{,}5$ *при температуре 1449 °C: о —* SiO_2 *в* K_2O—PbO—SiO_2, *температура 1454 °C,* • — SiO_2 *в* CaO—Al_2O_3—SiO_2, *температура 1449 °C.*

Рис. 6. Временная зависимость растворения рубина и оксала 995 в стекломассе 34,1 Na_2O—*65,9* SiO_2 (*вес.* %) *при температуре 1120 °C,* ○ — *оксал 995,* • — *рубин.*

Рис. 7. Временная зависимость растворения рубина и оксала 995 в стекломассе 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (*вес.* %) *при температуре 1311 °C;* ○ — *оксал,* • — *рубин.*

Рис. 8. Временная зависимость растворения рубина и оксала 995 в стекломассе 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (*вес.* %) *при температуре 1454 ° C,* ○ — *оксал 995,* • — *рубин.*

Рис. 9. Временная зависимость растворения рубина и оксала 995 в стекломассе 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (*вес.* %) *при температуре 1449 °C,* ○ — *оксал 995,* ↓ — *нарастание 0,013 см,* • — *рубин.*

Рис. 10. Экстраполяция скорости растворения чистой SiO_2 *в стекломассах 34,1* Na_2O — *65,9* SiO_2 (*вес.* %) *и 10* CaO—*16* Na_2O—*74* SiO_2 (*вес.* %) *для* $\log \eta = 2{,}5$ *из температурной зависимости,* • — SiO_2 *в* Na_2O—CaO—SiO_2, *температура 1311 °C,* • — SiO_2 *в* Na_2O—CaO—SiO_2, *температура 1311 °C.*

DISSOLUTION OF SiO_2 AND Al_2O_3 IN FOUR BASIC GLASS MELTS AT VISCOSITY $\log \eta = 2.5$

Marie Truhlářová

Joint Laboratory for Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague

Dissolution was studied of clear quartz glass, ruby and polycrystalline alumina (Oxal 995) in the glass melts mentioned below at a viscosity of $\log \eta = 2.5$ under conditions of free density convection.

	Temperatures corresponding to viscosity $\log \eta = 2.5$
a) 34.1 Na_2O—65.9 SiO_2 (% by wt.)	1120 °C
b) 16 Na_2O—10 CaO—74 SiO_2 (% by wt.)	1311 °C
c) 23 CaO—15 Al_2O_3—62 SiO_2 (% by wt.)	1449 °C
d) 14 K_2O—20 PbO—66 SiO_2 (% by wt.)	1543 °C

Rods of the following materials were used as the dissolving phase:

a) clear quartz glass of Czechoslovak manufacture,
b) ruby monocrystal for lasers,
c) standard corundum Oxal 995.

The characteristic properties are listed in Table II, the densities and viscosities of the respective glass melts being specified in Table III.

The time dependence of the linear loss in rod diameter at one half of the submerged part (Figs. 5, 6, 7, 8 and 9) was used for computing the rate of dissolution (Table V). The rates of dissolution established for SiO_2 and Al_2O_3 were found to depend little on the glass melt composition. SiO_2 was found to dissolved at a rate of the order 10^{-7} cm/sec which is higher by one order than that of Al_2O_3 with the exception of alumina glass melts where the rate of SiO_2 dissolution is lower by one order as compared with the other glass melts, and thus of same order as that of Al_2O_3 (10^{-8} cm/sec); in the case of the lead glass melt the rate of alumina dissolution is even by one order lower than with Al_2O_3 in the other glass melts (10^{-9} cm/sec). Both ruby and Oxal are dissolved at a roughly identical rate.

When dissolving Oxal 995 in alumina and lead glass melts the specimens show certain swelling; in the alumina melt there appears a typical swelling layer but in the lead melt the rates of layer formation and dissolution are commensurable so that after about 50 hours of exposure (visible growth) the rate of dissolution prevails and the character of dissolution disappears. In addition to this, when dissolving ruby in alumina glass melts a double crystalline layer appears on the samples obviously due to transformation of the boundary diffusion layer, and is included in the rate of dissolution. Apart from the glass melts discussed above, no other layers are formed when dissolving ruby or Oxal 995. The dissolution of silica in alkaline glass melts (with the exception of alumina ones) involves formation and dissolution of cristobalite as has already been reported earlier.

Fig. 1. Viscosity curve of glass melt 34.1 Na_2O—*65.9* SiO_2 (% *by wt.*).

Fig. 2. Viscosity curve of glass melt 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (% *by wt.*).

Fig. 3. Viscosity curve of glass melt 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (% *by wt.*).

Fig. 4. Viscosity curve of glass melt 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (% *by wt.*).

Fig. 5. Time dependence of dissolving clear SiO_2 *in glass melt 14* K_2O—20 PbO—*66* SiO_2 (% *by wt.*) *having* $\log \eta = 2.5$ *at 1454 °C, and in glass melt 23* CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (% *by wt.*) *having* $\log \eta = 2.5$ *at 1449 °C;*
○ SiO_2 *in* K_2O—PbO—SiO_2 *at 1454 °C,*
● SiO_2 *in* CaO—Al_2O_3—SiO_2 *at 1449 °C.*

Fig. 6. Time dependence of dissolving ruby and Oxal 995 in glass melt 34.1 Na_2O—*65.9* SiO_2 (% *by wt.*) *ar 1120 °C;* ○ *Oxal 995,* ● *ruby.*

Fig. 7. Time dependence of dissolving ruby and Oxal 995 in glass melt 16 Na_2O—*10* CaO—*74* SiO_2 (% *by wt.*) *at 1311 °C;* ○ *Oxal 995,* ○ *ruby.*

Fig. 8. Time dependence of dissolving ruby and Oxal 995 in glass melt 14 K_2O—*20* PbO—*66* SiO_2 (% *by wt.*) at *1454* °C; ● *Oxal 995,* ● *ruby*

Fig. 9. Time dependence of dissolving ruby and Oxal 995 in glass melt 23 CaO—*15* Al_2O_3—*62* SiO_2 (% *by wt.*) *at 1449 °C;* ○ *Oxal 995,* ↓ *growth by 0.013 cm,* ● *ruby.*

Fig. 10. Extrapolating the rate of dissolution of clear SiO_2 *glass melts 34.1* Na_2O—*65.9* SiO_2 (% *by wt.*) *and 10* CaO—*16* Na_2O—*74* SiO_2 (% *by wt.*) *for* $\log \eta = 2.5$ *from temperature dependence;* ○ SiO_2 *in* Na_2O—SiO_2 *1120 °C* ● SiO_2 *in* Na_2O—CaO—SiO_2 *1311 °C.*