

К. А. Костаян

## Электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии

С развитием и распространением в последние годы одного из прогрессивных методов варки стекла—электроварки, исследование электропроводности расплавленных стекол в зависимости от их состава и температуры приобретает большой практический интерес. Несмотря на это, электропроводность расплавленных стекол изучена слабо.

Систематическому исследованию электропроводности расплавленных стекол посвящено несколько работ. Настоящая работа проводилась с целью пополнить литературные данные по электропроводности промышленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии в зависимости от их состава и температуры.

Большая часть работ по исследованию электропроводности расплавленных стекол посвящена либо простейшим стеклам, либо стеклам случайного состава [1—5]. Систематическое исследование электропроводности промышленных натрий-кальций-силикатных стекол в расплавленном состоянии было выполнено Ботвинкиным и Охотиным [6]. Однако в этой работе не учтено изменение значения „постоянной ячейки“— $C$ . Факт изменения „постоянной ячейки“ при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол впервые был отмечен Евстропьевым, который исследовал электропроводность стекол системы  $Na_2O-PbO-SiO_2$  в расплавленном состоянии. На основании данных Ботвинкина и Охотина [6] Шелудяковым [7] была предложена эмпирическая формула для расчета электропроводности натрий-кальций-силикатных стекол. Им приводится также формула для расчета пятикомпонентных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол.

Данные по удельной электропроводности различных промышленных стекол имеются также и в других работах [8—9].

### Экспериментальная часть

Методика измерения, аппаратура, варка, а также составы исследованных стекол приведены нами ранее [10, 11]. Измерения проводились до температуры  $1200^{\circ}C$ , через каждые  $40-50^{\circ}$  при понижений и при повышении температуры. Охлаждение и нагревание производилось со скоростью  $3-5^{\circ}$  в минуту; при этом никаких расхождений между значениями удельных электропроводностей при повышении температуры и при ее понижении нами не наблюдалось.

### *Температурная зависимость электропроводности расплавленных стекол*

Измерение удельной электропроводности исследованных стекол в широком температурном интервале показывает три участка на графике

$\lg x - \frac{1}{T}$  [11]. В первом, низкотемпературном, участке зависимость  $\lg x - \frac{1}{T}$  прямолинейная. Начиная от температуры  $T_g$  на графике  $\lg x - \frac{1}{T}$  наблюдается постепенное отклонение от прямолинейной зависимости с увеличением температурного коэффициента  $\lg x$ . При температурах  $800-900^\circ$  температурный коэффициент электропроводности уменьшается, а выше  $900-950^\circ$  для исследованных стекол зависимость  $\lg x - \frac{1}{T}$  снова принимает прямолинейный характер.

Зависимость электропроводности расплавленных стекол от температуры подробно исследована Евстропьевым [4, 12]. Им же был предложен ряд формул:

$$\lg x = \alpha - \frac{\beta}{T} \quad (1)$$

$$\lg x = \alpha' - \frac{\beta'}{T^2} \quad (2)$$

$$\lg x = \alpha'' - \frac{\beta''}{T - T_0} \quad (3)$$

$$\lg x = \alpha''' - \frac{\beta''' e^{-\frac{\gamma}{T}}}{T} \quad (4)$$

$$\lg x = \alpha'''' - \frac{\beta''''}{T} - \frac{\gamma'}{T^2} \quad (5)$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha'''$ ,  $\alpha''''$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta'''$ ,  $\beta''''$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma'$  и  $T_0$  — константы, а  $T$  — абсолютная температура. По данным Евстропьева, уравнения (2), (3), (4) и (5) справедливы для более широкого температурного интервала. Результаты проверки этих формул для исследованных стекол приведены в таблицах 1 и 2. Вместе с приведенными формулами мы пользовались также формулой

$$\lg x = a - \frac{b}{T^p} \quad (6)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $p$  — постоянные.

Проверка этой формулы приведена в таблице 3. Формула аналогичного вида была предложена Охотиним [13] для температурной зависимости вязкости стекол. Из приведенных данных таблиц 1, 2 и 3 видно, что формулы (3) и (4) справедливы в широком температурном интервале — выше и ниже температуры начала агрегации сте-

Таблица 1

Сопоставление опытных значений  $\chi$  стекол с вычисленными по формулам (1) и (2)

Темп. в °С	$\chi$ измеренная	$\chi$ расчетная по форм. (1)	Отклонение в %	$\chi$ расчетная по форм. (2)	Отклонение в %
<b>С т е к л о № 16</b>					
1180	0,245	0,245 <sup>1</sup>	0,0	0,210 <sup>2</sup>	16,0
1115	0,170	0,180 <sup>1</sup>	6,0	0,180 <sup>2</sup>	5,5
1040	0,125	0,130 <sup>1</sup>	4,0	0,145 <sup>2</sup>	14,0
962	0,082	0,085 <sup>1</sup>	3,6	0,105 <sup>2</sup>	16,0
<b>С т е к л о № 4</b>					
1175	0,110	0,095 <sup>3</sup>	15,7	0,120 <sup>4</sup>	8,3
1100	0,074	0,074 <sup>3</sup>	0,0	0,082 <sup>4</sup>	9,8
955	0,040	0,050 <sup>3</sup>	20,0	0,034 <sup>4</sup>	15,8
<b>С т е к л о № 42</b>					
1190	0,230	0,210 <sup>5</sup>	9,60	0,215 <sup>6</sup>	7,0
1100	0,150	0,140 <sup>5</sup>	7,2	0,140 <sup>6</sup>	6,3
1040	0,100	0,105 <sup>5</sup>	5,0	0,112 <sup>6</sup>	10,6
970	0,074	0,074 <sup>5</sup>	2,8	0,076 <sup>6</sup>	3,3

<sup>1</sup> Данные получены по формуле  $\lg \chi = 1,93 - \frac{0,37 \cdot 10^4}{T}$ .

<sup>2</sup> " " " "  $\lg \chi = 0,085 - \frac{0,153 \cdot 10^7}{T^2}$ .

<sup>3</sup> " " " "  $\lg \chi = 0,26 - \frac{0,191 \cdot 10^4}{T}$ .

<sup>4</sup> " " " "  $\lg \chi = 0,52 - \frac{0,30 \cdot 10^7}{T^2}$ .

<sup>5</sup> " " " "  $\lg \chi = 1,90 - \frac{0,378 \cdot 10^4}{T}$ .

<sup>6</sup> " " " "  $\lg \chi = 0,505 - \frac{0,252 \cdot 10^7}{T^2}$ .

кла, а формулы (1) и (2)—при температурах выше температуры начала агрегации стекла\*.

Формулы (1) и (2) следует рассматривать как частные случаи формулы (6), когда  $p$  соответственно равен 1 и 2. Следует отметить, что приведенные формулы—эмпирические, и величина постоянных в сильной степени зависит от точности измерений. В таблице 4 приведены результаты проверки более простой формулы.

$$\lg \chi = Bt - A. \tag{7}$$

Приведенные данные показывают, что формула (7) удовлетворительно описывает ход изменения  $\lg \chi$  в зависимости от температуры выше начала агрегации стекла.

\* Коэффициенты проверяемых формул рассчитывались по методам, описанным в работе Охотина [14].

Таблица 2

Сопоставление опытных значений  $\chi$  стекол с вычисленными по формулам (3) и (4)

Темп. в °С	$\chi$ измеренная	$\chi$ расчетная по форм. (3)	Отклонение в %	$\chi$ расчетная по форм. (4)	Отклонение в %
------------	----------------------	-------------------------------------	-------------------	-------------------------------------	-------------------

## С т е к л о № 42

1200	0,240	0,230 <sup>1</sup>	4,4	0,230 <sup>3</sup>	4,4
1100	0,144	0,150 <sup>1</sup>	4,2	0,175 <sup>3</sup>	21,5
1000	0,085	0,092 <sup>1</sup>	8,2	0,090 <sup>3</sup>	5,9
900	0,049	0,0515 <sup>1</sup>	5,1	0,043 <sup>3</sup>	14,0
800	0,025	0,0250 <sup>1</sup>	0,0	0,022 <sup>3</sup>	13,5
700	0,010	0,010 <sup>1</sup>	0,0	0,0034 <sup>4</sup>	19,0

## С т е к л о № 16

1200	0,27	0,230 <sup>3</sup>	17,8	0,240 <sup>4</sup>	12,0
1100	0,162	0,165 <sup>3</sup>	1,9	0,168 <sup>4</sup>	2,5
1000	0,103	0,107 <sup>3</sup>	3,9	0,10 <sup>4</sup>	3,9
900	0,057	0,0695 <sup>3</sup>	22,0	0,0585 <sup>4</sup>	2,6
800	0,0255	0,026 <sup>3</sup>	2,0	0,0235 <sup>4</sup>	8,5
700	0,0063	0,0073 <sup>3</sup>	16,0	0,00305 <sup>4</sup>	4,1

$$^1 \text{ Данные получены по формуле } \lg \chi = 1,442 - \frac{2605,4}{T-219}$$

$$^2 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 1,86 - \frac{3270,1}{T} - \frac{158}{T^2}$$

$$^3 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 0,362 - \frac{955,8}{T-605}$$

$$^4 \text{ " " " " " " } \lg \chi = 0,267 - \frac{396,2}{T} - \frac{1760}{T^2}$$

### Зависимость электропроводности расплавленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол от их состава

Исследование электропроводности натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в температурном интервале 500—650° показывает значительную зависимость удельной электропроводности от состава [10]. При этом наиболее сильное влияние на проводимость оказывают Na<sub>2</sub>O и CaO. Первая из них увеличивает, а вторая уменьшает электропроводность.

На рисунках 1—5 приведены результаты измерений электропроводности исследованных стекол при различных температурах в зависимости от замены одного окисла другим. Высокотемпературные данные по электропроводности сопоставлены с таковыми при 500—650° [10].

Как видно из рисунков 1—4, при температурах 900° и выше происходит изменение влияния окислов CaO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на электропроводность стекла. Выше этих температур влияние упомянутых окислов на проводимость стекла лежит в пределах ошибок опыта. Здесь необходимо остановиться на влиянии окиси алюминия на электропроводность расплавленных стекол. Как видно из рисунков 1 и 2, замена

Таблица 3

Сопоставление опытных значений  $\chi$  стекол с вычисленными по формуле (6)

Темп. в °С	$\chi$ расчтн.	$\chi$ измерен.	Отклонение в %	Темп. в °С	$\chi$ расчтн.	$\chi$ измерен.	Отклонение в %
С т е к л о „С“							
1100	0,28	0,255	9,8	800	0,044	0,041	7,4
1000	0,15	0,160	6,3	700	0,024	0,0255	6,0
900	0,083	0,084	1,2				
С т е к л о № 42							
1200	0,235	0,240	2,1	900	0,0505	0,049	3,1
1100	0,155	0,144	7,6	800	0,025	0,025	0,0
1000	0,092	0,085	8,3	700	0,010	0,010	0,0
С т е к л о № 16							
1200	0,230	0,270	17,5	900	0,058	0,057	1,75
1100	0,167	0,162	2,5	800	0,024	0,225	6,7
1000	0,105	0,103	1,9	700	0,0063	0,0063	0,0

Примечание: расчеты производились:

для стекла „С“ по формуле  $\lg \chi = 4,235 - \frac{0,00281}{T - 0,9334}$

для стекла № 42 по формуле  $\lg \chi = 1,487 - \frac{13915}{T - 1,308}$

для стекла № 16 по формуле  $\lg \chi = 0,080 - \frac{10^{0,9678}}{T - 3,2267}$

Таблица 4

Сопоставление опытных значений удельных электропроводностей стекол с расчетными по формуле (7)

Темп. в °С	Стекло № 4			Стекло № 50			Стекло № 51			Стекло № 16			Стекло № 37		
	$\chi$ расч.	$\chi$ измер.	отклон. в %	$\chi$ расч.	$\chi$ измер.	отклон. в %	$\chi$ расч.	$\chi$ измер.	отклон. в %	$\chi$ расч.	$\chi$ измер.	отклон. в %	$\chi$ расч.	$\chi$ измер.	отклон. в %
1150	0,11	0,030	22,0	0,135	0,140	3,6	0,175	0,180	2,8	0,220	0,190	15,7	0,27	0,27	0,0
1100	0,080	0,072	11,0	0,105	0,110	4,5	0,135	0,155	13,3	0,165	0,155	6,5	0,21	0,22	4,5
1000	0,047	0,047	0,0	0,060	0,057	5,3	0,075	0,079	5,0	0,095	0,100	5,0	0,12	0,12	0,0
900	0,027	0,027	10,0	0,035	0,037	5,4	0,044	0,046	4,3	0,055	0,063	12,5	0,069	0,66	4,5

окиси кальция глиноземом при температурах выше 900° не приводит к заметному изменению проводимости стекол; проводимость стекла практически определяется содержанием: в нем окиси натрия (в стекле А—13%, Na<sub>2</sub>O, а в стекле В—16%). Полученные данные могут служить опровержением тех оговорок, которые имеются в литературе по поводу влияния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на электропроводность стекол [9]. Из Известия Х, № 4—2

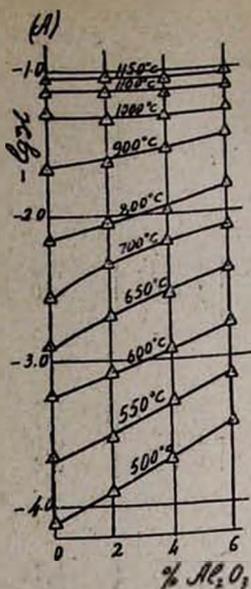


Рис. 1. Влияние замены окиси кальция (глиноземом) на  $lg n$  в стекле А.

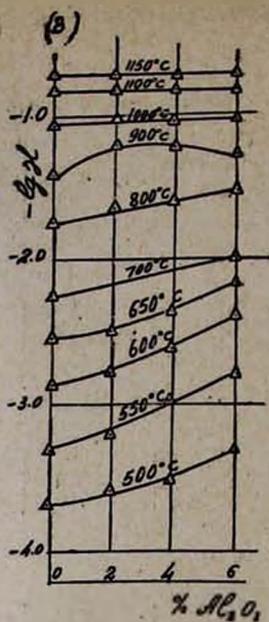


Рис. 2. Влияние замены окиси кальция глиноземом на  $lg n$  в стекле В.

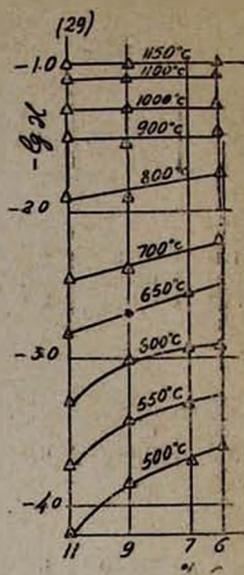


Рис. 3. Влияние замены окиси кальция кремнеземом на  $lg n$  в стекле № 29.

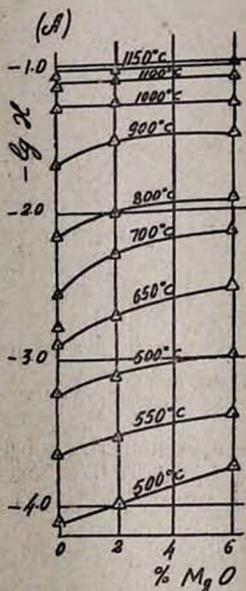


Рис. 4. Влияние замены окиси кальция окисью магния на  $lg n$  в стекле А.

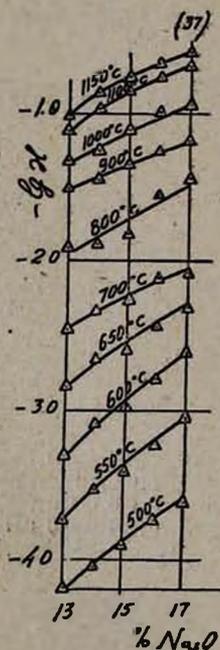


Рис. 5. Влияние замены окиси кальция окисью натрия на  $lg n$  стекла № 37.

сунка 5 видно, что влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  на электропроводность стекла по своему характеру отличается от влияния других окислов тем, что изменение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  оказывает одинаковое влияние на проводимость стекла ниже и выше температуры  $900^\circ$ . Такое отличие в поведении щелочного окисла от других окислов выше температуры начала агрегации стекла можно объяснить следующим образом. В твердых стеклах энергия, необходимая для продвижения иона под действием электрического поля, складывается из двух членов: 1—энергии, необходимой для вырывания иона из узла неправильной решетки в междуузельное пространство, и 2—энергии продвижения иона в этом пространстве в направлении поля. Окислы  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , войдя в пространственную решетку кремне-кислородного каркаса, в зависимости от структуры последнего, усиливают или ослабляют его, тем самым меняя силу закрепления электропроводящего иона с кремне-кислородным каркасом. При температурах выше начала агрегации стекла, вследствие разрушения кремне-кислородного каркаса, стекло состоит из комплексных кремне-кислородных и металлических ионов. Таким образом, следует полагать, что структура расплавленного стекла выше температуры начала его агрегации сходна со структурой солеобразных систем. В этом случае щелочной ион оказывается вне сферы удерживающего влияния кремне-кислородных комплексов, и энергия проводимости определяется энергией продвижения щелочного иона в расплаве. Некоторые изменения в составе кремне-кислородных ионов, вызванные введением окислов  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, не влияют на силу межионного взаимодействия вследствие нивелирующего действия теплового движения частиц.

В заключение автор выражает свою искреннюю благодарность К. С. Евстропьеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа.

### В ы в о д ы

1. Исследована электропроводность промышленных натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в интервале температур  $700$ — $1200^\circ$  в зависимости от состава.

2. Произведена проверка формул для температурной зависимости электропроводности, предложенных ранее Евстропьевым. Предложена формула  $\lg \kappa = a - \frac{b}{T^n}$ , которая справедлива в температурном интервале выше и ниже начала агрегации стекла ( $700$ — $1200^\circ$ ). Для температурного интервала  $900$ — $1200^\circ$  предложена формула  $\lg \kappa = Bt - A$ .

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 3 IX 1956

Химический институт АН АрмССР

## Կ. Ս. Կոստանյան

ՀԱԼՎԱԾ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂ ՈՐԴՉՈՒՅՑՈՒՆԸ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ապակու էլեկտրահալման զարգացման կապակցությամբ հալված ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրությունը դործնական մեծ հետաքրքրություն է ստանում: Սակայն մինչև օրս այդ ուղղությամբ շատ քիչ հետազոտություններ են կատարված, իսկ դրանք էլ մեծ մասամբ պատահական բնույթ են կրում:

Ներկա հոդվածում շարադրված են  $700-1200^{\circ}\text{C}$  ինտերվալում արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության ուսումնասիրության արդյունքները: Այդ ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը շեղմաստիճանային կախման համար ստուգել ենք տարբեր հեղինակների առաջարկած բոլոր բանաձևերը, պարզել ենք նրանց ճշտությունը և օգտագործելիության շեղմաստիճանային ինտերվալը:  $700-1200^{\circ}$ -ի համար առաջարկել ենք  $\lg \sigma = a + \frac{b}{T}$  բանաձևը, որտեղ  $a$ ,  $b$  և

$n$ -ը հաստատուններ են:

Ներկա հետազոտության արդյունքները ցույց են տալիս, որ էլեկտրահաղորդչության վրա ունեցած ազդեցությամբ  $\text{Na}_2\text{O}$  խիստ տարբերվում է ապակու բաղադրության մեջ մտնող մյուս օքսիդներից՝  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  և  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ից: Ապակու էլեկտրահաղորդչության վրա այս օքսիդների ազդեցությունը, ինչպես այդ երևում է 1—4 նկարներից, տեղի ունի մինչև  $900^{\circ}$ , որից բարձր այդ օքսիդները ապակու էլեկտրահաղորդչության վրա գործնականորեն չեն ազդում: Դրան հակառակ,  $\text{Na}_2\text{O}$ -ի ազդեցությունը տարածվում է ինչպես  $900^{\circ}$ -ից ցածր, այնպես էլ նրանից վեր ընկած շեղմաստիճանային ինտերվալում, և այսպիսով հալված ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը փաստորեն որոշվում է նրա մեջ եղած  $\text{Na}_2\text{O}$ -ի քանակով (նկ. 5):  $900^{\circ}$ -ը, երբ տեղի է ունենում էլեկտրահաղորդչության վրա  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  և  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ի ունեցած ազդեցության փոփոխությունը, համընկնում է ապակու ազդեցացման սկզբի շեղմաստիճանի հետ, որը քննարկած է մեր նախորդ աշխատանքում [9]:

Առաջարկել ենք երկու բանաձև, որոնց օգնությամբ կարելի է որոշել արդյունաբերական նատրիում-կալցիում-մագնեզիում-ալյումասիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչությունը  $900-1200^{\circ}$  ինտերվալում, ելնելով նատրիումի օքսիդի բաղադրությունից:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. F. S. Bryson, J. Soc. Glass Technol., 11, 331 (1927).
2. W. I. Sutton, A. Silverman, J. Am. Ceram. Soc., 7, 86 (1924).
3. C. L. Babcock, J. Am. Ceram. Soc., 17, 329 (1934).
4. К. С. Евсеев, ЖФХ, 6, 454 (1935).
5. F. Halla A. Maschka, I. Probst, L. Koller, M. Pflü, Monats. f. Chemie, 81, 1092 (1950).