

К. А. Костанян и С. О. Налчаджян

О методике измерения удельной электропроводности расплавленных стекол

Электропроводность расплавленных стекол сравнительно мало изучена несмотря на то, что значение ее для производства (электроварка стекла) и для теории строения стекла общеизвестно [1, 2]. Причины этого заключаются, по-видимому, в трудностях, возникающих при измерении, поскольку данные, полученные для стекол одного и того же состава различными авторами, отличаются друг от друга в два и больше раза [3].

Измерение электропроводности расплавленных стекол обычно выполняется с помощью линейного моста переменного тока, причем предварительно, с помощью стандартных растворов, определяется значение постоянной сосуда C . Основным источником ошибок при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол коренится в определении постоянной C ; последняя меняется в зависимости от удельной электропроводности электролита, применяемого для градуировки. По Евстрольеву для постоянства C при измерении, между сопротивлением ячейки R и поверхностью электродов S необходимо иметь соотношение

$$R > \frac{250}{S} \quad (1)$$

Изменение значения постоянной сосуда в зависимости от удельной электропроводности измеряемого электролита связано с приэлектродными явлениями—образованием емкости на электродах за счет двойного электрического слоя и перенапряжения [4].

Для компенсации емкостного сопротивления, возникающего на электродах ячейки, обычно параллельно эталонному сопротивлению в плече моста включается емкость. Компенсация емкостного сопротивления ячейки осуществляется также включением емкости последовательно эталонному сопротивлению [5]. С целью устранения влияния емкостного сопротивления Пейшез выполнил измерение электропроводности с помощью тока высокой частоты— 10^6 герц [1]. Для ориентировочных измерений удельной электропроводности расплавленного стекла можно исходить из геометрических размеров ячейки [6].

Использование упомянутых выше методов для измерения удельной электропроводности расплавленных стекол связано с рядом затруднений или с новыми источниками ошибок. Настоящая работа была предпринята с целью изыскания новых методов измерения удельной электропроводности расплавленных стекол.

1. Для устранения влияния приэлектродных явлений на величину сопротивления стекла применяется зондовый метод измерения

удельной электропроводности электролитов [7]. В ячейке (рис. 1), наполненной испытуемой жидкостью, с помощью электродов Э создается определенное падение напряжения, которое между зондами Z_1 и Z_2 измеряется с помощью вольтметра V с высоким входным сопротивлением. Это обеспечивает прохождение ничтожного тока по цепи Z_1-V-Z_2 , вследствие чего не имеет места дополнительного падения напряжения на зондах Z_1 и Z_2 . Электропроводность при этом методе можно вычислить на основании закона Ома либо исходя из геометрических размеров сосуда между зондами Z_1 и Z_2 , либо предварительно градуировав ячейку с помощью стандартных растворов. Проверка этого метода производилась с помощью стандартных растворов электролитов в стеклянном H-образном сосуде* (рис. 1). Зонды были из платины, впаянные в стекло. В качестве вольтметра был использован катодный осциллограф ЭО-4, предварительно градуированный с помощью астатического вольтметра. Сила тока измерялась астатическим миллиамперметром. В таблице 1 приведены результаты измерения постоянной ячейки С с помощью различных электролитов. Как видно из таблицы, несмотря на большую разницу между электропроводностями измеренных электролитов, постоянная ячейки С практически остается неизменной. Для измерения удельной электропроводности расплавленного стекла была применена ячейка с погружающимися электродами (рис. 2). Зонды, с помощью фарфоровых трубок неподвижно закрепленные с держателями электродов, одновременно служили и для контроля одинакового погружения электродов в исследуемую жидкость как при градуировке, так и при измерении удельной электропроводности расплавленного стекла. Как показали измерения, изменение постоянной ячейки при этом не превышает 5%.

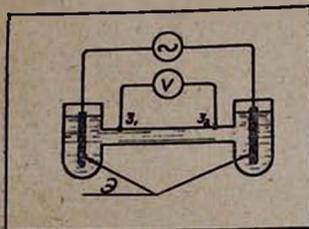


Рис. 1.

Рис. 2. 1—платиновые электроды, 2—тигель, 3—платиновые зонды и 4—фарфоровая трубка

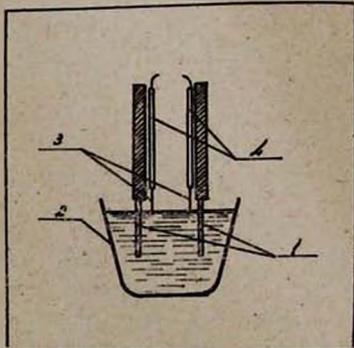


Рис. 2. 1—платиновые электроды, 2—тигель, 3—платиновые зонды и 4—фарфоровая трубка

Таблица 1

Раствор	Удельная электропроводность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Постоянная ячейки С
KCl 0,01N	0,00144	5,70
KCl 0,1N	0,01188	5,76
KCl 1N	0,10771	5,80
NaCl, насыщ.	0,24416	5,76

Измерение удельной электропроводности расплавленных стекол выполнялось в фарфоровых тиглях. С помощью этого метода можно получить вполне надежные данные при использовании соответствующих приборов (вольтметра высокого входного сопротивления и амперметра).

* Можно применять сосуды также любой другой формы.

2. Для облегчения измерений с помощью зондов была применена схема, представленная на рисунке 3. Переменный ток с помощью автотрансформатора АТр и разделительного трансформатора РТр подается в электрическую ячейку Я. Переменное сопротивление R служит для регулирования силы тока, подаваемого в ячейку. При прохождении тока создается определенное падение напряжения в электролите между зондами Z_1 и Z_2 и между точками a и b переменного сопротивления R_c . С помощью последнего выбирается такое сопротивление, при котором падение напряжения между точками a и b равно падению напряжения между зондами Z_1 и Z_2 (если коэффициент трансформации трансформатора $T_r=1$). При этом, так как точки a и b и зонды соединены противоположными полюсами, то осциллограф O покажет отсутствие тока. В этом случае сопротивление между зондами

$$R_{вч} = \frac{R_c}{n} \quad (2)$$

где n — коэффициент трансформатора T_r . Сопротивление высокой стороны трансформатора T_r , соединенное параллельно с сопротивлением, составляло 2500 Ω при измерении постоянным током*. Необходимо отметить, что в приведенной схеме имеет место некоторое расхождение фаз между силой тока и напряжением, вызываемое трансформатором T_r , наличием емкости на поверхности электрода Z_2 , в результате чего очень часто не удается добиться полной компенсации. В этом случае луч осциллографа показывает минимум длины. Однако с помощью этой схемы удается измерять малые сопротивления ячейки. Использование этого метода с помощью специальной ячейки дало возможность производить измерение удельной электропроводности расплавленного стекла в стекловаренной электрической печи [8].

Первоначально проверка этого метода производилась с помощью расплавленных солей. В H-образной ячейке (рис. 1) были измерены удельные электропроводности нескольких легкоплавких солей — KNO_3 , $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$. В таблицах 2, 3 и 4 сопоставлены результаты наших измерений с литературными данными.

* Так как сопротивление нашей ячейки при измерении этим методом не превышало 25 Ω , а сопротивление высокой стороны трансформатора T_r при переменном токе всегда больше 2500 Ω , то погрешность измерения сопротивления не превышала 1%.

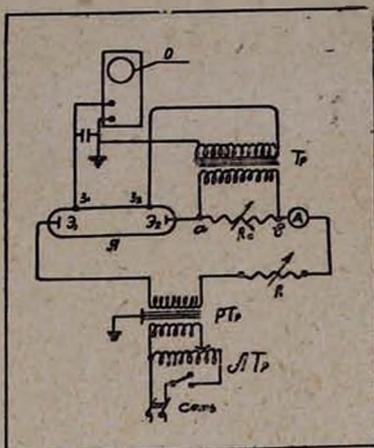


Рис. 3. АТр—автотрансформатор, РТр—разделительный трансформатор, R и R_c —переменные сопротивления, A —амперметр, T_r —трансформатор, Z_1 и Z_2 —электроды, Я—электролитическая ячейка, Z_1 и Z_2 —зонды и O —катодный осциллограф.

Проверка метода при погружающихся электродах (рис. 2) производилась с помощью расплавленного KCl. В таблице 5 приведены полученные нами данные по удельной электропроводности расплавленного KCl, а на рисунке 4 эти данные сопоставлены с литературными данными.

Таблица 2

Удельная электропроводность расплавленного KNO_3		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ом-1.см-1	ом-1.см-1 по [9]
435	0,913	0,926
420	0,880	0,882
406	0,831	0,840
400	0,822	0,821
380	0,752	0,760
375	0,740	0,744
347	0,657	0,658

Таблица 3

Удельная электропроводность расплавленного $NaNO_3$		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ом-1.см-1	ом-1.см-1 по [9]
465	1,61	1,61
445	1,56	1,50
400	1,37	1,38
395	1,36	1,36
388	1,34	1,31
382	1,32	1,31

Таблица 4

Удельная электропроводность расплавленного $K_2Cr_2O_7$		
Температура в °C	Удельная электропроводность	
	ом-1.см-1	ом-1.см-1 по [10]
460	0,332	0,316
451	0,315	0,299
444	0,303	0,287
437	0,289	0,275
428	0,274	0,258
418	0,257	0,240
415	0,251	0,235

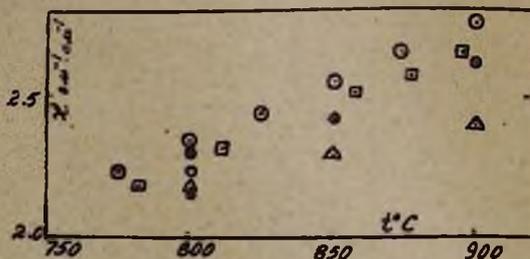


Рис. 4. Удельная электропроводность расплавленного KCl по различным данным: ○ — [11]; □ — наши данные; ● — Справочник химика [9]; △ — [12].

Таблица 5

Температура °C	890	877	858	810	782
Удельная электропроводность ом-1.см-1	2,65	2,56	2,51	2,43	2,18

Метод 2 особенно следует рекомендовать при измерении малых сопротивлений.

3. Если приэлектродное падение напряжения рассматривать как результат образования емкостного сопротивления, то величина последнего будет зависеть от частоты применяемого тока. Как показали опыты, повышение частоты тока значительно устраняет расхождения между значениями постоянной ячейки, полученными при различных растворах электролитов без применения зондов. Эти опыты проводились с помощью линейного моста переменного тока, состоящего из генера-

тора ЗГ—10, нуль-инструмента—осциллографа ЭО—4, реохорда и магазина сопротивлений. Была употреблена ячейка с погружающимися электродами, с поверхностью электродов— $S=2,3 \text{ см}^2$. В таблице 6 приведены результаты измерения постоянной ячейки с помощью ра-

Таблица 6

Раствор	Уд. электропроводность $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Постоянная ячейки С, при				
		500 герц	1000 герц	5000 герц	10000 герц	21000 герц
0,01 н. КСl	0,091199	0,348	0,348	0,344	0,344	0,344
0,1 н. КСl	0,01095	0,360	0,356	0,350	0,347	0,346
1 н. КСl	0,09631	0,466	0,427	0,375	0,371	0,370
NaCl насыщенный	0,2111	0,485	0,464	0,411	0,411	0,38

створов электролитов различной удельной электропроводности при различных частотах. Из данных таблицы видно, что при низких значениях удельной электропроводности измеряемого электролита (и высоких значениях сопротивления ячейки) постоянная ячейки С практически не зависит от частоты применяемого тока; однако с повышением удельной электропроводности измеряемого электролита зависимость С от частоты значительно увеличивается. С другой стороны, повышенная частота тока уменьшает расхождения между значениями постоянной ячейки, полученными с помощью электролитов различной удельной электропроводности. Необходимо отметить, что данные таблицы 6 получены без применения емкости в эталонном плече моста переменного тока. На рисунке 5 приведена кривая изменения постоянной

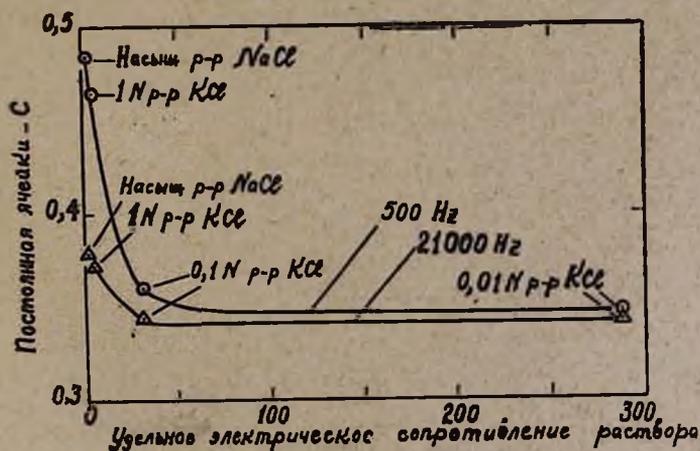


Рис. 5. Зависимость постоянной ячейки С от ее сопротивления

ячейки в зависимости от ее сопротивления при частотах 500 и 21000 гц. Как видно из рисунка, при использовании частоты 21000 гц значение постоянной нашей ячейки остается неизменным до сопротивления ячейки 25—30 ом, что значительно меньше, чем должно быть по

уравнению (1) — $\frac{250}{2,3}$. Опыты показали, что при измерении удельной

электропроводности расплавленных стекол постоянная ячейки С остается неизменной для значений сопротивления ячейки значительно меньших, чем это показывает измерение растворов электролитов (рис. 5). Это было подтверждено получением одинакового значения удельной электропроводности расплавленного стекла в двух разных ячейках в области сопротивлений ячеек ниже 1 ом.

Последнее обстоятельство показывает, что при одинаковых значениях величины удельной электропроводности приэлектродное падение напряжения у расплавленных стекол значительно меньше, чем у растворов. Этим и можно объяснить тот факт, что простое определение постоянной ячейки, исходя из геометрических размеров, приводит к правильным значениям удельной электропроводности расплавленного стекла [6]. С помощью метода 3 наиболее надежными следует считать измерения в ячейках со сравнительно высокими сопротивлениями (в нашем случае—больше 10 ом при частоте 100 + 21000 герц).

Очень часто, при измерении с помощью погружающихся электродов по методу 3, мы производили измерения сопротивления ячейки с удовлетворительной точностью и ниже 10 ом; при этом мы пользовались схемой, изображенной на рисунке 6, являющейся измененной схемой, приведенной на рисунке 3. Здесь, как это видно из рисунка, зонды отсутствуют, и непосредственно измеряется сопротивление между электродами.

4. Нами было использовано также определение постоянной ячейки, исходя из ее геометрических размеров. На рисунке 7 приведена

схема ячейки, в которой производилось измерение удельной электропроводности расплавленного стекла.

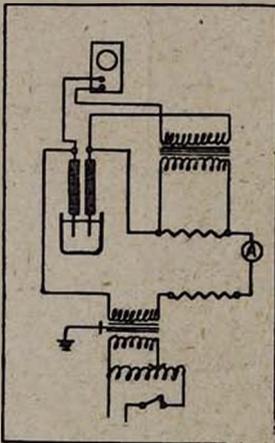


Рис. 6. Схема для измерения небольших сопротивлений ячейки.

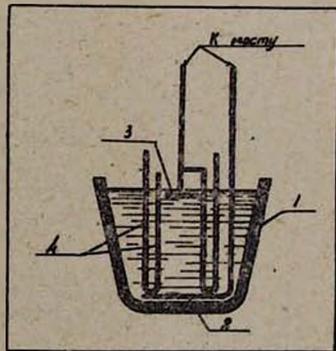


Рис. 7. Схема ячейки, где постоянная сосуда определялась из геометрических размеров. 1—шамотный тигель, 2 и 3—электроды и 4—двойная кварцевая трубка.

На дно шамотного тигля (1), наполненного расплавленным стеклом, опускается электрод (2) из жароупорной стали или платины. В

расплавленное стекло опускается двойная кварцевая трубка (4), в которую сверху опускается другой электрод (3). Сопротивление измеряется с помощью моста переменного тока. Этот метод выгодно отличается от подобного ему метода [6] тем, что здесь геометрические размеры ячейки строго ограничены кварцевой трубкой. С помощью последнего метода нам удалось произвести измерения удельной электропроводности расплавленного стекла в стекловаренной электрической печи № 3 Химического института. Сопротивление между электродами печи составляло 0,2 ома. Схема измерения приведена на рисунке 8. Из отверстия в расплавленную стекломассу опускается двойная кварцевая трубка К с электродом Э, которая вместе с электродом печи соединяется в измерительную схему. Измеренное сопротивление между электродом печи и электродом Э складывается из двух сопротивлений: сопротивления стекломассы в ванне печи и сопротивления стекла в кварцевой трубке К. Так как измеренное сопротивление было порядка 10 ом, то сопротивлением стекломассы в ванне (0,2 ома) можно было пренебречь. Измерения проводились при частоте 21000 герц.

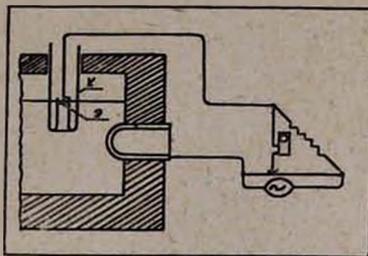


Рис. 8. Схема измерения удельной электропроводности стекла в стекловаренной электрической печи.

На рисунках 9, 10 и 11 приведены результаты измерения электропроводности трех стекол с помощью вышеописанных методов. Как видно из рисунков, данные, полученные разными методами, лежат на одной кривой, что говорит о правильности примененных ме-

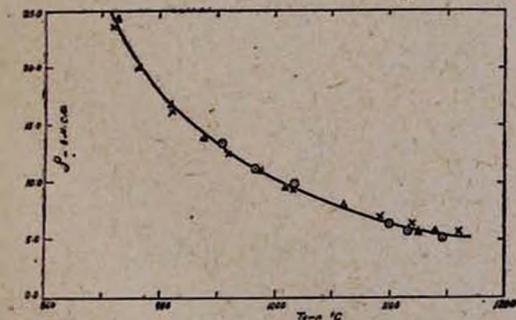


Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления стекла „E“ от температуры, полученная по разным методам. Состав стекла: SiO_2 —67,06%; Al_2O_3 —3,0%; BaO —2,0%; CaO —7,0%; MgO —4,3%; Na_2O —16%.

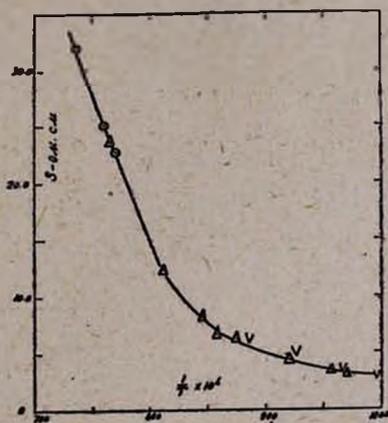


Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления стекла 2—28—NaK от температуры, полученная по разным методам. Состав стекла: Na_2O —21,0 мол. %; K_2O —7, мол. %; B_2O_3 —7,2 мол. %.

тодов. Данные по измерению удельной электропроводности буры в широком температурном интервале сопоставлены с данными Шукарева и Мюллера [13] для твердой стеклообразной буры.

վում է նրանում չափվող էլեկտրոլիտի էլեկտրահաղորդչությունից կախված: Բջիջի հաստատունի փոփոխումը մերձէլեկտրոդային ունակության առաջացման և գերլարվածության հետևանք է, որոնցից խոսափելու համար հողվածում առաջարկվում է զոնդային մեթոդը: Այդ մեթոդն օգտագործելիս (նկար 1) անհրաժեշտ է, որպեսզի զոնդի շղթայում պոտենցիալների տարբերությունը ցույց տվող գործիքը մեծ մուտքային դիմադրություն ունենա:

Վերջին պայմանին բավարարում են էլեկտրոնային վոլտմետրը և կաթոդային օսցիլոգրաֆը: Մեծ մուտքային դիմադրությունը զոնդի շղթայում անհրաժեշտ է՝ վերջինով անցնող հոսանքի ուժը նվազագույնի հասցնելու համար, որի հետևանքով զոնդերի վրա դիմադրության լրացուցիչ անկում չի առաջանում:

Նկար 3-ում բերված է զոնդային մեթոդի կատարելագործված սխեմը, որը հնարավորություն է տալիս անմիջապես ստանալ բջիջի դիմադրության արժեքը: Առաջարկված զոնդային մեթոդները ստուգվել են մի քանի այնպիսի դլուերահալ աղերի օգնությամբ, որոնց տեսակարար էլեկտրահաղորդչության արժեքները գրականության մեջ լավ հայտնի են (աղյուսակներ 2—5): Աջխատանքում փորձարկման է ենթարկվել նաև ապակիների տեսակարար էլեկտրահաղորդչության որոշման կամրջային եղանակը՝ ընկղմվող էլեկտրոդների օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ այս դեպքում կարելի է ստանալ բավարար, արդյունքներ, եթե բջիջի դիմադրության արժեքը մեծ է:

Հողվածում քննարկված է նաև հալված ապակիների տեսակարար էլեկտրահաղորդչության չափման այն մեթոդը, ըստ որի բջիջի հաստատունը որոշվում է իր երկրաչափական չափսերից: Ցույց է տրված, որ այդ դեպքում կարելի է ստանալ բավարար արդյունքներ: Վերջին մեթոդը փորձարկված է ապակու հալման էլեկտրոլիտի վառարաններում՝ ապակու տեսակարար էլեկտրահաղորդչությունը չափելու համար (նկար 8): Հողվածում բերված են նաև մի քանի բորային և սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդչության չափման արդյունքները:

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Peuches, J. Soc. Glass Techn. 148, 399 (1949).
2. О. К. Ботвинкин, Сборник по физике и физико-химии стекла, Гизлегпром, Москва, 1933.
3. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы, Сб., АН СССР, Москва—Ленинград, 1949; О. К. Ботвинкин и М. В. Охотин, Новейшие работы по физико-химии стекла, Гизлегпром, Москва, 1936; С. L. Vabeock, J. Am. Cer. Soc. 7, 329 (1934).
4. M. Shaw, A. E. Remick, J. Electrochem. Soc. 97, 324, (1950).
5. Э. С. Вержховская, Диссертация, Москва, 1953; J. K. Grierson, Electronic Eng. 25, 110 (1953). Современный катодный осциллограф, ч. 3, ИЛ, Москва, 1954.
6. Н. А. Шелудяков, Научно-информационный бюллетень ВНИИС 8—9, 44 (1952).
7. W. Wien, F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik, В. XII, Teil, 1, 16 (1932).
8. С. О. Налчаджян, К. А. Костянян, А. Ф. Мелик-Ахназаров, Стекло и керамика, 3, 7 (1956).
9. Справочник химика, т. III, 461, 1951.
10. С. Lorentz, A. Kalmus, Z. phys. Chem. 59, 244 (1907).
11. Int. Crit. Tables V, 6.
12. K. Biltz, В. Klemm, Z. phys. Chem. 110, 318 (1924).
13. С. А. Щукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 629 (1930).