

К. А. Костанян и К. С. Саакян

Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ в расплавленном состоянии

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ служит основой для многих промышленных стекол и представляет большой теоретический интерес, т. к. дает возможность выявить основные закономерности изменения свойств стекла в зависимости от соотношения стеклообразующего окисла— SiO_2 и окиси иона-модификатора— Na_2O .

Исследование электропроводности расплавленных стекол позволяет выявить не только характер их электропроводности, но и в некоторой степени структуру расплавленного стекла, степень закрепленности иона-модификатора с кремнекислородными комплексами.

Значительная часть имеющихся в литературе немногочисленных данных по исследованию электропроводности расплавленных стекол относится к стеклам системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$. Работами ряда авторов показано, что в щелочных стеклах в твердом и расплавленном состояниях проводником электричества являются ионы натрия, сравнительно непрочно связанные с кремнекислородным основанием [1]. По данным Мюллера, нет разницы между механизмами прохождения щелочного иона в твердом и в расплавленном стекле [2]. Для количественной проверки существующих теорий электропроводности стекол в расплавленном состоянии необходимы точные данные как по своему абсолютному значению, так и по температурному ходу. Анализ имеющихся литературных данных по электропроводности стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ показывает большие расхождения между значениями электропроводностей расплавленных стекол этой системы, полученными разными авторами. Данные рисунка 1 показывают, что для расплавленных стекол почти одного и того же состава имеет место значительное расхождение между значениями удельных электропроводностей, объясняемое неправильным определением постоянной ячейки [3].

Из авторов (см. данные рис. 1) лишь немногие обратили внимание на точность определения постоянной сосуда. Так, Крогер и Вейсбергер [4] измерения проводили в ячейке, состоящей из коаксоальных сферических тиглей. Ввиду невысокого сопротивления такой ячейки, в особенности при измерении стекол с большим содержанием окиси натрия, эти авторы применили двойной мост Томсона, приспособленный для переменного тока включением реактивных сопротивлений в эталонные печи моста. При этом, как отмечают авторы, емкостное сопротивление ячейки бывает больше активного сопротивления. В из-

мерениях Евстропьева [3] изменение постоянной ячейки учитывалось с помощью растворов электролитов при сравнительно небольшом значении постоянной ячейки. Такой учет измерения постоянной (градуировка) не дает ее действительного изменения при наполнении ячейки расплавленным стеклом.

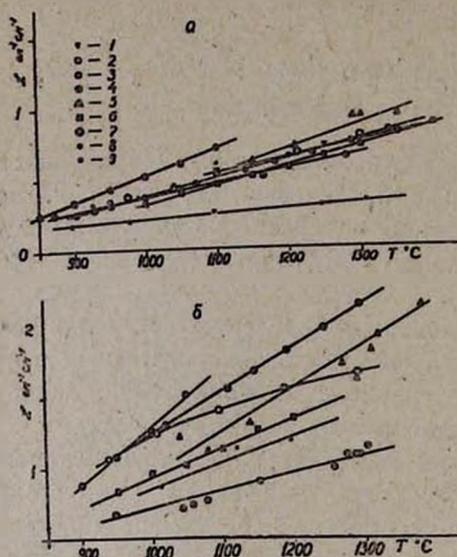


Рис. 1. Результаты измерения удельной электропроводности натрий-силикатных стекол по данным разных авторов: а) 1. Борель [6] (Na_2O —24%), 2. Бебкок [7] (Na_2O —26,5%), 3. Евстропьев [3] (Na_2O —27%), 4. Крогер и Вейсбергер [4] (Na_2O —25%), 5. Урнс [8] (Na_2O —25%), 6. Наши данные (Na_2O —26,5%), 7. Евстропьев [9] (Na_2O —27%), 8. Ботвинкин и Охотин [10] (Na_2O —26%), 9. Боричева [5] (Na_2O —27%). б) 2. Бебкок [7] (Na_2O —39,2%), Евстропьев [3] (Na_2O —37,5%), 4. Крогер и Вейсбергер [4] (Na_2O —40%), 5. Урнс [8] (Na_2O —35%), 6. Наши данные (Na_2O —40,26%), 7. Евстропьев [9] (Na_2O —37,5), 9. Боричева [5] (Na_2O —37,5%).

лизировались на содержание кремнезема ($\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$), а окись натрия определялась по разности. В таблице 1 приведены аналитические составы сваренных стекол. В указанном содержании кремнезема сумма полуторных окислов не превышала 0,8% от содержания SiO_2 .

Измерения удельной электропроводности стекол проводились методом моста переменного тока в U-образных кварцевых ячейках с расширенными концами. Величина постоянной их около 40 см^{-1} . Для растворов электролитов при гладких платиновых электродах

более надежные данные получают при применении ячеек большого сопротивления. С этой точки зрения наиболее надежными следует признать данные Боричевой [5], выполнившей измерения в U-образных сосудах с большим сопротивлением. К сожалению, эти измерения проведены до 1200°C .

Данные разных авторов (рис. 1) отличаются также по своему температурному ходу. Между тем для выяснения механизма продвижения щелочного иона в расплавленном стекле температурный коэффициент электропроводности имеет большое значение, т. к. характеризует энергию активации процесса проводимости и степень диссоциации электропроводящего иона. Кроме того, наличие таких разнородных данных затрудняет определение влияния других окислов на электропроводность стекол в расплавленном состоянии.

Экспериментальная часть

Стекла варились из промытого и обработанного соляной кислотой люберецкого песка и химически чистой соды в кварцевых литровых тиглях в керосиновой печи до полного осветления. Все стекла ана-

такая ячейка обеспечивает необходимую точность до значений удельной электропроводности $0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (поверхность примененных электродов около $1,2 \text{ см}^2$). Однако при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол указанная ячейка дает правильные результаты до $1,5-2,0 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это обстоятельство нами было проверено измерением удельной электропроводности нескольких стекол

Таблица 1

№/№ стекло	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	59,74	67,20	69,51	73,50	79,20	83,00	84,84
Na_2O (по разн.)	40,26	32,80	30,49	26,50	20,80	17,00	15,16

зондовым методом с погружающимися электродами [11]. На рисунке 2 приведены результаты сравнения данных по удельному сопротивлению стекла № 3 (таб. 1), полученных мостовым и зондовым методами. Получение одних и тех же значений проводимости стекла двумя независимыми методами является свидетельством правильности проведенных измерений.

Измерения электропроводности производились в платиновой и силитовой печи как при режиме охлаждения, так и при нагревании. Вследствие кристаллизации стекло № 7 измерялось при температурах выше 1150° . В качестве моста переменного тока применялся реохордный мост Р-38. Измерения велись при частотах $1000-3000 \text{ Hz}$, получаемых генератором звуковой частоты ЗГ-10. Нуль-инструментом служил осциллограф ЭО-4. Методика измерения удельной электропроводности расплавленных стекол зондовым методом приведена в работе [11]. Следует отметить, что вследствие высокой проводимости некоторых из указанных стекол сопротивления зондовых ячеек давали значения порядка 1 ом . Частота тока при измерении зондовым методом была $500-1000 \text{ Hz}$. Значения удельных сопротивлений измеренных стекол приведены в таблице 2. Сравнение полученных данных с данными других исследователей приведено на рисунке 1.

Обсуждение результатов

Расплавленные стекла являются электролитами, где основным проводником электричества являются катионы металлов. Анионы, как более крупные комплексы, состоящие из различных комбинаций SiO_4^{4-} -тетраэдров (в зависимости от состава стекла), не участвуют в процессе переноса электричества. В щелочных стеклах электричество целиком переносится щелочными ионами.

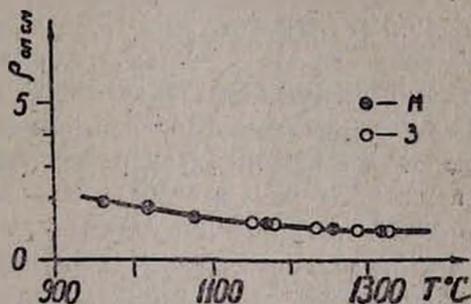


Рис. 2. Данные удельного сопротивления стекла № 3, полученные мостовым (м) и зондовым (з) методами.

Таблица 2

Удельные сопротивления стекол системы
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ в ом. см

Т. в °С	№ стекол						
	1	2	3	4	5	6	7
900	1,35	1,55	2,50	—	—	10,50	—
950	1,20	1,40	2,10	—	—	8,60	—
1000	1,05	1,20	1,85	3,15	4,25	7,25	—
1050	1,00	1,10	1,60	2,55	3,55	6,40	—
1100	0,90	1,00	1,40	2,25	3,10	5,65	—
1150	0,80	0,95	1,30	2,00	2,75	5,00	—
1200	0,75	0,90	1,25	1,80	2,50	4,40	6,50
1250	—	0,80	1,15	1,60	2,10	3,90	5,40
1300	—	0,75	1,05	1,45	1,90	3,40	4,50
1350	—	0,65	1,00	1,30	1,85	3,10	3,85
1400	—	—	0,95	1,20	1,75	2,85	3,40

В твердом состоянии стекла движение щелочного иона происходит в среде неподвижного кремне-кислородного неправильного каркаса. Исходя из низкого значения электролитической диссоциации щелочного иона в стеклах и выражая константу диссоциации через степень диссоциации $k=a^2$, Мюллер вывел выражение для теоретической электропроводности [2], согласно которому произведение степени диссоциации α на абсолютную подвижность W_T

$$(W_T \cdot \alpha)_T = \frac{\delta^2 \nu \cdot e}{9kT \cdot 100} \exp\left(\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек. в} = W_{\text{от}} \exp\left(-\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right) \quad (1)$$

где δ —расстояние между вакансиями, ν —частота колебаний иона, k —константа Больцмана, T —абсолютная температура. В первом приближении $\exp\left(-\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right)$ выражает величину степени диссоциации, а предэкспоненциальный множитель есть фактор подвижности, и с точностью до порядка величины равен

$$W_{\text{от}} = \frac{\delta^2 \cdot \nu \cdot e}{9kT \cdot 100} 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек. в} \quad (2)$$

Из экспериментальных значений

$$(W\alpha)_0 = \frac{x}{[M]F} = \exp\left(A - \ln[M]F - \frac{B}{T}\right) \quad (3)$$

или

$$(W\alpha)_0 = 10^{P_0 - 4,98} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (4)$$

где $[M]$ концентрация одноэлектровалентного катиона в моль/мл, F —число Фарадея, а $P_0 = 0,4343 A - \lg [M]$.

Логарифмирование (4) и (1) уравнений дает

$$\lg(Wa)_T = \lg(W)_{от} - \frac{\Psi_\phi}{4,6 RT} \quad (5)$$

и

$$\lg(Wa)_s = Pэ - 4,98 - \frac{B}{2,3T} \quad (6)$$

Из равенства $(Wa)_T = (Wa)_s$ вытекает, что $\Psi_\phi = 2RB$ и для стекол в твердом состоянии $Pэ = 4,98 - 1,25 = 3,7$ ($\lg(W)_{от} = -1,25$) с точностью ± 1 .

Экспериментальные значения $Pэ$ для многих силикатных, боросиликатных и боратных стекол в твердом состоянии дают хорошее совпадение с теоретически выведенным. По Мюллеру, значение $Pэ$ для стекла в жидком состоянии должно быть близким к 3.3. Для стекол в жидком состоянии значение Ψ_ϕ уменьшается с повышением концентрации иона и лежит в пределах 26—38 ккал/моль. Для расплавов, по данным Бокриса и сотрудников [12], значение Ψ_ϕ для расплавленных щелочных силикатов имеет величину от 16 до 26 ккал/моль. Высокое значение Ψ_ϕ для твердых и расплавленных стекол, а также неизменность величины $Pэ$, характеризующей фактор подвижности, говорят о низкой степени диссоциации щелочных ионов в стекле и, с другой стороны, о неизменности механизма подвижности щелочных ионов в твердом и расплавленном стекле.

Полученные в настоящей работе данные позволяют дать новую количественную характеристику выведенных Мюллером величин $Pэ$ и Ψ_ϕ для расплавленных натрий-силикатных стекол. В таблице 3 при-

Таблица 3
Значения $Pэ$ и Ψ_ϕ для натрий-силикатных стекол при 1400°

№/№ стекла	(M ₂ O) вес. %	г/см ³	(M)×100 моль/мл	A ₁₀	Pэ	Ψ _φ ккал/моль
1	40,26	2,175	2,82	1,085	2,02	5,68
2	32,80	2,177	2,30	1,07	2,10	5,87
3	30,49	2,178	2,14	1,12	2,16	7,07
4	26,50	2,179	1,86	1,26	2,28	8,88
5	20,80	2,180	1,46	0,935	2,24	7,84
6	17,00	2,181	1,20	0,84	2,29	8,65
7	15,16	2,182	1,07	1,53	2,63	13,69

ведены экспериментальные значения $Pэ$ и Ψ_ϕ для исследованных натрий-силикатных стекол при 1400°. Плотность этих стекол определялась на основании данных Шартсиса и сотрудников [13]. Приведенные в пятом столбце таблицы 3 значения A₁₀, определенные графическим способом, взяты из уравнения

$$\lg x = A_{10} - \frac{B}{T} \quad (7)$$

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что для расплавленных натрий-силикатных стекол величина Ψ_f значительно отличается от таковой для твердых стекол и колеблется в пределах от 5 до 14 ккал/моль. Такое низкое значение Ψ_f свидетельствует о сравнительно высокой степени диссоциации ионов натрия в расплавленном стекле. С повышением содержания окиси натрия в стекле имеет место снижение Ψ_f , что свидетельствует о расслаблении взаимодействия ионов натрия с окружающими кремне-кислородными комплексами и приближении структуры стекла к структуре расплавленных солей (например для расплавленного NaCl $\Psi_f \approx 1,9$ ккал/моль).

Аналогичные результаты получаются и для расплавленных борных стекол. В таблице 4 приведены значения R_9 и Ψ_f для борных стекол

Таблица 4
Значения R_9 и Ψ_f для борных стекол при 900°

Стекла	Содержание (M ₂ O) вес. %	Уд. вес. г/см ³	(M) × 100 моль/мл	A ₁₀	R ₉	Ψ _f
калий-боратные	38,88	1,945	1,61	2,1	2,71	12,5
	24,98	1,916	1,02	2,1	2,91	15,4
	20,36	1,876	0,81	2,1	3,12	16,4
	10,47	1,710	0,38	2,1	3,34	18,2
	5,52	1,623	0,19	2,1	3,64	20,2
натрий-боратные	30,26	2,042	2,00	2,38	2,75	12,9
	22,43	1,994	1,44	2,35	2,86	14,7
	15,70	1,914	0,97	2,375	3,05	16,7
	10,91	1,82	0,64	2,35	3,21	18,0
литий-боратные	12,55	1,930	1,62	2,46	2,86	14,9
	7,07	1,816	0,86	2,2	3,02	15,95
	4,25	1,673	0,49	2,2	3,27	18,30
	3,05	1,620	0,33	2,0	3,35	18,10

при 900°, вычисленные на основе наших прежних данных [14].

Как видно из таблицы 4, значения Ψ_f для расплавленных щелочных боратов колеблются от 12,5 до 20,2 ккал/моль и во всех случаях с повышением концентрации щелочного иона Ψ_f снижается. Величина R_9 во всех случаях обратно пропорциональна концентрации щелочного иона, что имеет место также и для расплавленных натрий-силикатных стекол.

В ы в о д ы

1. Критический обзор данных по удельной электропроводности стекол системы Na₂SiO₃ - SiO₂ показывает наличие больших расхождений между значениями удельных электропроводностей одинакового состава, полученными разными авторами, что объясняется неправильным учетом изменения постоянной ячейки.

2. Измерены удельные электропроводности 7 стекол из системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ в U-образных кварцевых ячейках, где не имеет место изменение постоянной ячейки, методом моста переменного тока, а также зондовым методом.

3. На основании полученных данных рассчитаны значения $P\alpha$ и Ψ_ϕ для исследованных стекол. Показано, что $P\alpha$ обратно пропорционален содержанию щелочного окисла в расплавленном стекле, а Ψ_ϕ с повышением концентрации щелочного иона снижается.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 17 VII 1961

Կ. Ս. Կոստանյան և Կ. Ս. Սահակյան

ՀԱԼՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը չափել են բաղմամբով հետազոտողներ: Այդ տվյալների համեմատությունը, որը բերված է 1 նկարում, ցույց է տալիս, որ ըստ բաղադրության միենույն ապակու էլեկտրահաղորդականության նշանակությունները, ըստ տարբեր հեղինակների, իրարից կարող են տարբերվել երկու և ավելի անգամ: Այդ տարբերությունը արդյունք է էլեկտրալիտիկ բջջի հաստատունի ոչ ճիշտ որոշման: Ներկա աշխատանքում $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ 7 ապակիների էլեկտրահաղորդականությունները (աղյուսակ 1) չափված են կվարցե U-աձև անոթներում փոփոխական հոսանքի կամրջակի օգնությամբ և զոնդային եղանակով: Երկու եղանակներով ստացված տվյալները շատ լավ համակնում են (նկ. 2): Չափման արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Ստացված տվյալներով հաշված են $P\alpha = 0,4343 A - \lg[M]$ և $\Psi_\phi = 2 RB$ մեծությունները, որտեղ A և B-ն

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

հավասարման գործակիցներն են, $[M]$ -ը հիմնային իոնի ծավալային կոնցենտրացիան է մոլ/լի-երով, իսկ R-ը՝ գազային հաստատունը:

Ինչպես ցույց են տալիս այդ հաշվումները, հաշված ապակիների դեղքում Ψ_ϕ մեծությունը կազմում է 5,7-ից մինչև 14,9 կկալ/մոլ: Համեմատաբար փոքր է նաև բորային ապակիների Ψ_ϕ -ը: Ցույց է տված, որ $P\alpha$ մեծությունը հակադարձ համեմատական է ապակիներում հիմնային կոնցենտրացիային:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Остроумов, ЖОХ 19, 407 (1949); Г. А. Павлова, Труды Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета 48, 56 (1958); В. И. Малкин, Усп. химии 27, 306 (1958).
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 1333 (1960).

3. *К. С. Евстропьев*, Физ.-хим. свойства тройной системы окись натрия—окись кремнезема. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949; *К. А. Костянян*, Канд. диссертация, Ленинград, 1952.
4. *C. Kroger, P. Welsberger*, Z. Phys. Chem., Neue Folge B—18, n. 1/2, 90 (1958).
5. *В. Н. Боричева*, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
6. *E. Borel*, J. Soc. Glass. Techn. 34, 160, 238 (1950).
7. *C. L. Babcock*, J. Am. Ceram. Soc. 17, 329 (1934).
8. *S. Urnes*, Glass. Ind. 5, 237 (1959).
9. *К. С. Евстропьев*, ЖФХ 6, 454 (1935).
10. *О. К. Ботвинкин, М. В. Охотин*, Новейшие работы по физ.-хим. стекла. Гизлегпром, Москва—Ленинград, 1936.
11. *К. А. Костянян, С. О. Налчаджян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958).
12. *Bockris, Ritchener, Ignatowits, Tomlinson*, Trans. Farad. Soc. 48, 75 (1952).
13. *Shartsis, Spinner, Capps*, J. Am. Ceram. Soc. 35, 155 (1952).
14. *К. А. Костянян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).