

К. А. Костанян и Э. М. Аветисян

Исследование электропроводности стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляют большой теоретический и практический интерес. Они являются основой для многих промышленных боросиликатных стекол, имеющих важное значение в современной технике. Варка боросиликатных стекол в пламенных печах сопряжена с определенными трудностями, связанными с улетом боратов. Как показали работы в нашем институте, осуществление электроварки этих стекол значительно снижает улет боратов [1]. С этой точки зрения исследование электропроводности стекол вышеуказанной системы в расплавленном состоянии является практически важным вопросом. Кроме того, такое исследование дает возможность выявить структурные особенности расплавов этих стекол по сравнению с чисто боратыми и чисто силикатными расплавами.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию удельной электропроводности расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале температур 800–1200°C.

Данные по исследованию расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеются в работе [2], где по значениям удельной электропроводности с помощью соотношения $\chi \cdot \eta^n = \text{const}$ определялась вязкость этих стекол в расплавленном состоянии. Исследование двухкомпонентных стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [3] и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [4] при высоких температурах показало, что электропроводность их определяется содержанием иона натрия в единице объема стекла. Исследование некоторых промышленных стекол показывает, что, несмотря на значительное различие между составами этих стекол, электропроводность их пропорциональна содержанию щелочных окислов в стекле [5].

Экспериментальная часть

Описание варки стекла и их составы приведены в работе [6]. Некоторые стекла варились повторно в корундовых тиглях в лабораторной силитовой печи, при этом результаты измерений электропроводности стекол различных варок дали удовлетворительное совпадение. Измерения проводились с помощью моста переменного тока Р-38 при частоте тока 500–5000 герц, получаемой от звукового генератора ЗГ-10. В качестве нуль-инструмента служил осциллограф ЭО-4. Электролитические ячейки готовились в виде п-образных кварцевых сосудов с расширяющимися краями, постоянная которых составляла от 30 до 40 см⁻¹.

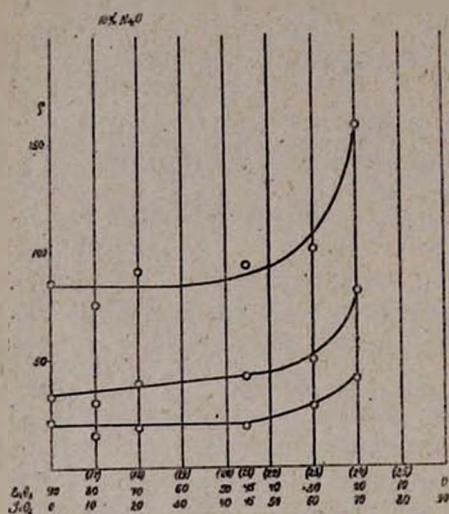


Рис. 1. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (10%). В скобках указаны номера стекол.

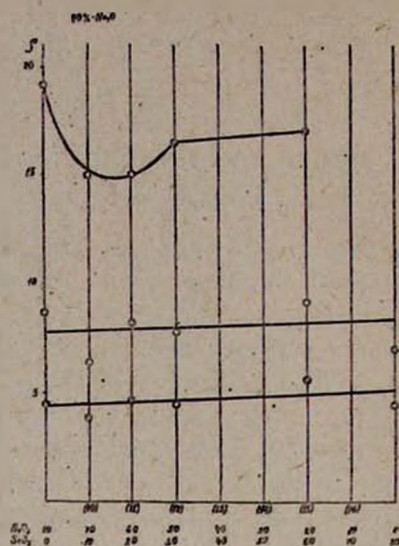


Рис. 2. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (20%). В скобках указаны номера стекол.

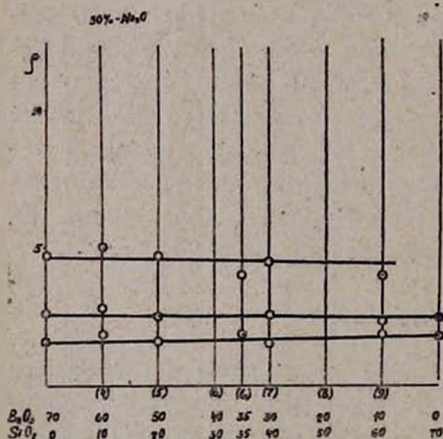


Рис. 3. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (30%). В скобках указаны номера стекол.

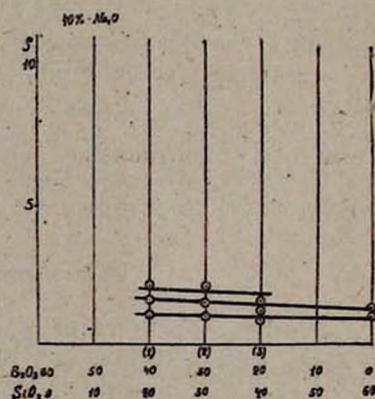


Рис. 4. Изотермы удельных сопротивлений натрий-боросиликатных стекол при 800, 900 и 1000°, при постоянном содержании окиси натрия (40%). В скобках указаны номера стекол.

Измерения удельного сопротивления стекол проводились при режиме нагревания и охлаждения. Некоторые из измеренных стекол показали расхождения между значениями удельных сопротивлений, полученными при режиме повышения и понижения температуры; данные удельных сопротивлений при охлаждении лежат выше данных, полученных при нагревании. С понижением температуры это расхождение увеличивается, а при более высоких температурах— 900° и выше—оно исчезает. В некоторых случаях это расхождение удалось устранить путем предварительного нагрева стекла выше 1000° .

Таблица 1

Синтетический состав исследованных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Стекло №	Весовые %			Молярные %		
	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	SiO_2
БС-1	40	40	20	41,6	36,8	21,4
БС-2	40	30	30	41,0	27,2	31,7
БС-3	40	20	40	40,4	17,8	41,7
БС-4	30	60	10	32,0	56,7	11,0
БС-5	30	50	20	31,5	46,3	21,7
БС-7	30	30	40	30,6	27,1	42,2
БС-9	30	20	60	29,7	8,7	61,5
БС-10	20	70	10	21,6	67,2	11,1
БС-11	20	60	20	21,2	56,6	22,0
БС-12	20	50	30	24,4	51,0	24,0
БС-15	20	20	60	20,8	18,1	61,6
БС-17	10	80	10	10,9	77,7	11,3
БС-18	10	70	20	10,7	66,9	22,2
БС-21	10	45	45	10,3	41,3	48,3
БС-23	10	30	60	10,1	27,5	62,9
БС-24	10	20	70	9,92	17,6	72,3

В таблице 1 приведены синтетические составы сваренных стекол. Контрольные анализы показали, что содержание окиси натрия может отклоняться от синтетического в пределах $\pm 1,5\%$. Для стекла 24 содержание окиси натрия, по данным анализа, составляло около $8,0\%$. В таблице 2 приведены значения удельных сопротивлений сваренных стекол, а на рисунках 1—4 изотермы их удельных сопротивлений при постоянном содержании окиси натрия в стекле (замена B_2O_3 на SiO_2). Заметное повышение удельного сопротивления наблюдается для стекла 24 в серии стекол с содержанием окиси натрия 10% , что объясняется пониженным содержанием щелочного окисла вследствие улета бората натрия при варке.

Обсуждение результатов

Электропроводность исследованных стекол находится в удовлетворительном согласии с уравнениями:

$$\lg x = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

и

$$\lg x = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

Значения постоянных A , B , a , b и c приведены в таблице 3. Отклонение экспериментальных данных от расчетных по формулам (1) и (2) составляет в среднем $\pm 4\%$.

Таблица 2

Значения удельных сопротивлений (ом. см) стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры

t, °C	BC-1	BC-2	BC-3	BC-4	BC-5	BC-7	BC-9	BC-10	BC-11	BC-12	BC-15	BC-17	BC-18	BC-21	BC-23	BC-24
800	2,1	2,1	1,4	5,0	4,7	4,5	4,0	15,0	15,0	16,5	17,0	78,0	90,0	93,0	100,0	164,0
850	1,9	1,8	1,3	3,5	3,3	3,2	3,0	9,7	11,0	11,0	12,3	47,0	56,0	63,0	68,0	116,0
900	1,6	1,5	1,2	2,8	2,5	2,6	2,3	6,4	8,2	7,8	9,2	30,0	39,0	42,0	50,0	80,0
950	1,3	1,2	1,0	2,2	2,0	2,0	2,0	4,9	6,2	5,9	7,0	21,0	26,0	28,0	37,0	58,0
1000	1,1	1,0	0,9	1,9	1,6	1,5	1,6	3,9	4,7	4,5	5,7	15,0	19,0	19,0	27,0	40,0
1050	0,9	—	—	1,4	—	—	—	—	3,9	—	4,8	12,0	—	15,0	20,0	32,0
1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,0	24,0
1150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,0	18,0
1200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,0

Как показал Мюллер [7], постоянные A и B уравнения (1) связаны с концентрацией щелочного иона $[M]$ и энергетической величиной следующими соотношениями:

$$P_s = A - \lg [M] \quad (3)$$

$$\Psi_\phi = 4,6 BR \quad (4)$$

Величины P_s и Ψ_ϕ для расплавленных натрий-силикатных и натрий-боратных стекол сильно отличаются. Если для первых характерны наибольшие значения P_s и Ψ_ϕ , то для вторых значения P_s составляют 4,0—4,5, а величина Ψ_ϕ — от 29,0 до 41,0.

Такое отличие величин P_s и Ψ_ϕ , как было показано [8], обуславливается значением энтропийного члена. В уравнении эквивалентной электропроводности, полученном по теории переходного состояния:

$$\lambda = 3,62 \cdot 10^{18} z d^2 \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (5)$$

для борных стекол ΔS^* имеет положительное значение, а для силикатных — отрицательное, в результате этого свободная энергия активации электропроводности ΔZ^* , рассчитанная по формуле:

$$\Delta Z^* = \Delta H^* - T\Delta S^*. \quad (6)$$

для натрий-борных стекол при одинаковом объемном содержании иона натрия оказывается меньше, чем для натрий-силикатных стекол. Этим и объясняется сравнительно высокое значение удельной электропроводности натрий-борных стекол по сравнению с натрий-силикатными (см. рис. 5) стеклами при одинаковой объемной концентрации щелочного иона.

Как видно из рисунка 5, значения удельных сопротивлений стекол исследованной системы лежат между данными натрий-силикатных

и натрий-борных стекол, за исключением удельного сопротивления стекла 15.

В таблице 4 приведены значения R , и Ψ_f для натрий-боросиликатных стекол. Из таблицы видно, что значения R , для исследованных стекол изменяются в широких пределах от 2,82 до 4,77.

Данные таблицы показывают также, что существует зависимость между концентрацией щелочного иона и величиной Ψ_f . Как правило, со снижением концентрации щелочного иона Ψ_f увеличивается.

В таблице 4 приведены также значения ΔS^* и ΔZ^* для исследованных боросиликатных стекол при 1000°. Из данных этой таблицы

Таблица 3

№ ст.	A	B	a	b	c
БС-1	1,64	2000	-5,60933	0,0075386	-2486.10 ⁻⁹
БС-2	1,82	2200	2,52354	-0,0061592	3281.10 ⁻⁹
БС-3	1,045	1291	0,54908	-0,00205	13.10 ⁻⁷
БС-4	2,29	3239	-6,02091	0,007615	-24439.10 ⁻¹⁰
БС-5	2,22	3094	-7,66727	0,010132	-3354.10 ⁻⁹
БС-7	2,35	3241	-3,117787	0,003207	2385.10 ⁻¹⁰
БС-9	1,78	2544	-2,05625	0,00104	3253.10 ⁻¹⁰
БС-10	2,49	3908	-16,27551	0,023298	-8623.10 ⁻⁹
БС-11	2,00	3417	-6,74461	0,007387	-2056.10 ⁻⁹
БС-12	2,31	3771	-7,66766	0,0088226	-2602.10 ⁻⁹
БС-15	1,73	3176	-3,8803	0,002761	-272.10 ⁻⁹
БС-17	2,46	4655	-7,83511	0,00741	-1713.10 ⁻⁹
БС-18	2,39	4664	-3,99193	0,0009988	8897.10 ⁻¹⁰
БС-21	2,42	4738	-4,43786	0,0013434	8888.10 ⁻¹⁰
БС-23	1,72	4005	-5,116052	0,003085	-169.10 ⁻⁹
БС-24	1,61	4111	-5,67753	0,003336	-1057.10 ⁻¹⁰

видно, что ΔS^* имеет разные значения, при этом, как правило, для стекол с большим содержанием Na_2O значения ΔS^* отрицательны и, наоборот, для стекол, богатых B_2O_3 , со сравнительно меньшим содержанием Na_2O и SiO_2 , характерны положительные значения ΔS^* . При сравнении полученных данных ΔS^* с таковыми для натрий-силикатных стекол, для которых ΔS^* отрицателен, и натрий-борных стекол, для которых ΔS^* положителен, становится ясным, что различные значения ΔS^* боросиликатных стекол обусловлены наличием двух структурных группировок в этих стеклах. Примечательным является то обстоятельство, что положительные значения ΔS^* , характерные для натрий-боратной структуры, обнаруживаются для тех составов, которые лежат в области расслоения боросиликатных стекол [9].

Таблица 4

Значения некоторых энергетических величин для $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекол при 1000°

№ № стекла	Na_2O вес. %	Удельный вес г/см^3	Удельн. электро-проводность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$[\text{M}] \times 100$ моль/мл	ρ_9	η° ф ккал/моль	ΔH° ккал/моль	Δ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ΔS° ккал/моль	ΔZ° ккал/моль
1	40,0	2,106	0,909	2,717	3,28	19,4	9700	33,4	-3,33	13950
2	40,0	2,129	1,00	2,750	3,75	25,5	12750	36,4	-0,779	13750
3	40,0	2,199	1,11	2,835	2,82	14,5	7160	39,2	-5,00	13500
4	30,0	2,044	0,526	1,978	3,804	27,4	13750	26,6	-0,62	14550
5	30,0	2,131	0,625	2,062	3,946	28,7	14400	30,3	0,14	14200
7	30,0	2,309	0,666	2,234	4,021	29,5	14800	29,8	0,43	14250
9	30,0	2,315	0,625	2,240	3,74	26,3	13150	27,9	-0,99	14500
10	20,0	2,290	0,256	1,478	4,44	37,0	18550	17,3	2,28	15650
11	20,0	2,140	0,212	1,380	3,93	32,0	16100	15,4	0,12	15950
12	20,0	2,165	0,222	1,396	4,56	36,5	18300	15,9	1,93	15850
15	20,0	2,300	0,175	1,483	4,21	35,2	17650	11,8	0,87	16550
17	10,0	1,944	0,0666	0,627	4,73	43,2	21600	10,6	3,73	16850
18	10,0	2,240	0,526	0,722	4,47	41,7	20900	7,3	2,42	17800
24	10,0	2,340	0,025	0,754	3,81	38,4	19200	3,3	-0,46	19800

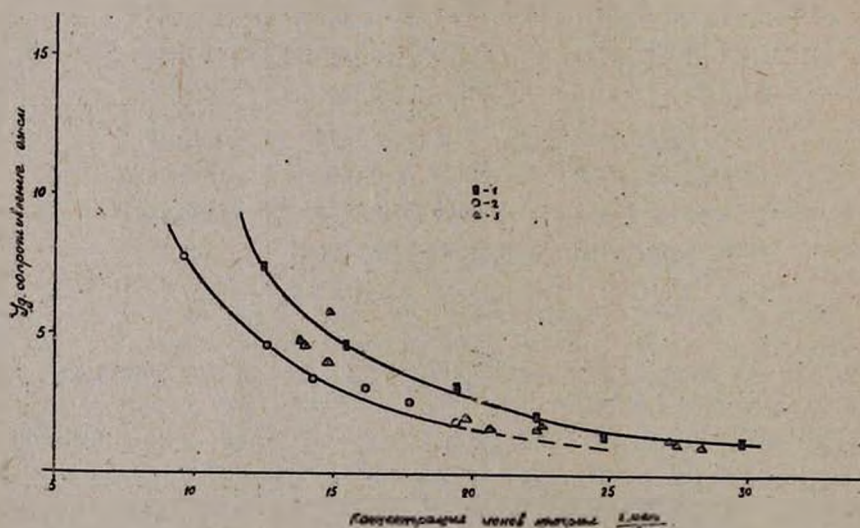


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления стекол от концентрации ионов натрия: 1 — натрий-силикатные стекла, 2 — натрий-боратные стекла, 3 — натрий-боросиликатные стекла.

Величина ΔZ^* , как видно из таблицы 4, имеет значение от 13500 до 19800 ккал/моль и увеличивается со снижением концентрации щелочного иона. Исследование электропроводности бинарных щелочных силикатных систем показывает, что ΔZ^* не зависит от радиуса ще-

щелочного катиона и при заданном составе расплава (например, $\text{R}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:2$) остается почти постоянным [10, 11]. Для величины ΔZ^* большое значение имеет число разрывов связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. С уменьшением концентрации щелочного иона число разрывов этих связей уменьшается, чем и объясняется увеличение ΔZ^* .

Таким образом, анализ полученных результатов указывает на микрогетерогенное строение боросиликатных расплавов, которое наиболее четко проявляется для составов, содержащих 10—20% Na_2O .

Однако при высоких содержаниях окиси натрия (40%) вряд ли следует полагать наличие общего боросиликатного каркаса. По-видимому, при этом вследствие увеличения числа разрывов ковалентных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ имеет место образование смеси борных и силикатных комплексных анионов.

Таким образом, значение ΔS^* может служить своеобразным индикатором, который указывает, какой из механизмов передвижения щелочного иона превалирует в данном расплавленном стекле — боратный или силикатный.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 3 XII 1962

Կ. Ա. Կոստանյան և Է. Մ. Ավետիսյան

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՀԱԼԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նատրիում-բորատիլիատային ապակիները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ինչպես գործնական, այնպես էլ տեսական տեսակետից: Ներկա աշխատանքում հետազոտված է այդ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը 800—1000°C ջերմաստիճանային ինտերվալում: Այդ հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ հալված վիճակում նատրիում-բորատիլիատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը դերագնացապես կախված է ապակիում եղած նատրիումի քանակից (տես նկ. 1—4): Այս ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը կարելի է արտահայտել (1) և (2) հավասարումների միջոցով, որոնց ճշտությունը տվյալ ապակիների համար գրիթի նույնն է՝ $4-5\%$: Ուսումնասիրվող ապակիների տեսակարար էլեկտրական դիմադրության և նատրիումի կոնցենտրացիայի միջև եղած կախումն արտահայտվում է մի ընդհանուր կորով, որն ընկած է նատրիում-սիլիկատային ապակիների և նատրիում-բորատային ապակիների համապատասխան կորերի միջև: Կիրառելով Բոդրիսի և Նրա աշխատակիցների բանաձևը, որը արտածվել է անցման վիճակի տեսության հիման վրա, ցույց է տրված, որ ուսումնասիրվող ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը էնտրոպիան ΔS^* , կարող է ընդունել ինչպես դրական, այնպես էլ բացասական

արժեքները: Մեր նախորդ աշխատանքում ցույց է տրված, որ էնտրոպիայի դրական արժեքները բնորոշ են նատրիում-բորատային ապակիների, իսկ բացասական արժեքները նատրիում-սիլիկատային ապակիների համար: Հետաքրքիրական է, որ էնտրոպիայի դրական արժեքներ ունեն այն ապակիները, որոնք ընկած են $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ սխեմայի միկրոանհամաստեղ ապակիների տիրույթում: Այսպիսով սույն աշխատանքում ստացված արդյունքները կողմնակիորեն ցույց են տալիս, որ նատրիում-բորատիկատային ապակիների հալույթներում ևս գոյություն ունի միկրոանհամաստեղություն, որի դեպքում, ըստ երևույթին ապակու էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորվում է նատրիում-բորատային մասով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Зализняк, Стекло и керамика 1958, 1; М. Г. Манвелян, А. Ф. Мелик-Ахназаров, К. А. Костанян, С. О. Налчаджян, Е. А. Ерзинкян, К. М. Татевосян, Стекло и керамика 2, 5 (1960).
2. J. Iatamoto, Journ. Soc. Glass Techn. 38, 141 A (1954); Journ. Ceram. Ass. Japan 80, 675 (1952).
3. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
4. Կ. Ա. Կոստանյան, К. С. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 409 (1961).
5. Կ. Ա. Կոստանյան, К. С. Саакян, Стекло и керамика 8, 7 (1960).
6. Կ. Ա. Կոստանյան, С. А. Камалян, С. А. Бежанян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 3 (1961).
7. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 1333 (1960).
8. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 3 (1963).
9. Г. А. Коляков, Строение стекла. АН СССР, Москва, 1955, 234.
10. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48, 349, 75 (1952).
11. О. А. Есин, Усп. химии 28, 12, 1374 (1957).