

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ В
 РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

К. А. КОСТАНЫАН и Е. А. ЕРЗНКЯН

Исследована электропроводность расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в температурном интервале 1000—1400°C при содержании Li_2O от 24 до 41,5 мол. %. Показано, что в области составов, отвечающих бисиликату лития, изотермы $\lg \chi$ —состав показывают излом. Предложена эмпирическая формула для расчета удельного сопротивления исследованных расплавов.

Силикаты лития в последнее время нашли применение в изготовлении различных материалов и поэтому привлекают внимание многих исследователей [1]. Среди щелочно-силикатных стекол литиевые занимают особое место, ввиду их склонности к микроликвации, что вызывает заглушение ряда составов. Это обстоятельство связывается с большой силой электрического поля иона лития.

Имеющиеся в литературе данные по удельной электропроводности расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ отличаются друг от друга [2, 3]. Для твердых стекол этой системы также наблюдается разница между значениями удельной электропроводности у разных исследователей [4, 5]. По данным Кузнецова [4], изотермы логарифма удельной электропроводности стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ показывают излом, отвечающий бисиликату лития, в то время как, по данным Мазурина [5], такой излом отсутствует.

В настоящей работе приводятся результаты исследования электропроводности литиево-силикатных расплавов в области температур 1000—1400°C, составы которых даны в таблице 1.

Таблица 1

Стекло	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$				$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$			$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$				
	Li_2O		SiO_2		A	B	Na_2O мол. %	A	B	K_2O мол. %	A	B
	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %								
71	13,5	23,86	86,5	76,14	—	—	16,54	0,84	2180	12,18	0,72	2890
61	15	26,16	85	73,84	1,73	2720	20,24	0,93	1970	14,51	0,87	2780
72	18	30,59	82	69,41	1,44	2040	25,85	1,26	2190	17,00	0,96	2540
62	20	33,42	80	66,58	1,31	1810	29,73	1,12	1780	19,20	1,01	2390
73	22	36,16	78	63,84	1,15	1430	32,08	1,07	1470	21,48	1,00	2310
73а	23	37,49	77	62,51	1,20	1360	39,45	1,08	1420	24,66	1,23	2350
63	25	40,11	75	59,89	1,28	1630				26,00	1,06	2100
63а	26	41,43	74	58,57	—	—				27,08	1,25	2250
										29,00	0,90	1670

Варка стекол и методика измерения электропроводности приведены в работе [6].

На рисунке 1 приведены данные по удельной электропроводности некоторых из исследованных стекол в виде графика $\lg \kappa - 1/T$. Для этих стекол (также и для остальных, не показанных на рисунке) зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ прямолинейная, причем данные при режиме

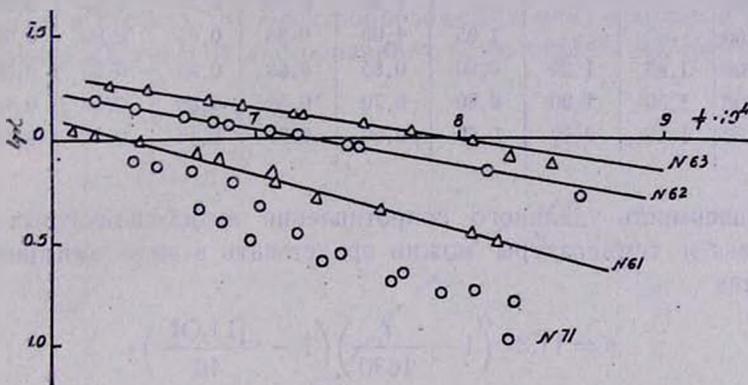


Рис. 1.

нагрева (темные точки) и охлаждения лежат на одной прямой. Исключение составляет стекло № 71, для которого имеет место отклонение от прямолинейной зависимости, а значения удельной электропроводности, полученные при режиме охлаждения, выше, чем при режиме нагревания. Соответствие этих данных достигается лишь при высоких температурах (1300—1400°C). Как выяснилось при измерении проводимости, стекло № 71 при температурах ниже 850°C кристаллизуется, что выражается в скачкообразном повышении сопротивления; поэтому следует полагать, что пониженная проводимость этого стекла является результатом происходящих предкристаллизационных процессов (в данном случае влияние самой кристаллизации исключается, так как наименьшая температура расплава при измерении была 950°C, то есть на 100° выше температуры кристаллизации). На существование предкристаллизационных процессов указывается в ряде работ [7].

В таблице 2 приведены значения удельного сопротивления измеренных стекол. Некоторый интерес представляет сопоставление постоянных A и B (табл. 1) уравнения

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

для литий-силикатных стекол с натрий-силикатными [8] и калий силикатными [6]. Из таблицы 1 видно, что постоянная A наибольшие значения имеет для литий-силикатных стекол, а наименьшие — для калий-силикатных. Четкой связи между содержанием щелочного окисла и величинами A и B нет, хотя и наблюдается снижение B с повышением концентрации щелочного окисла.

Таблица 2

t°С	Значения ρ в ом·см							
	С т е к л о							
	71	61	72	62	73	73а	63	63а
1000	—	—	—	1,30	0,90	0,75	1,00	0,75
1100	—	—	1,05	1,00	0,80	0,65	0,80	0,60
1200	1,45	1,20	0,90	0,85	0,65	0,55	0,70	0,50
1300	1,30	1,00	0,80	0,70	0,55	0,50	0,50	0,40
1400	1,25	0,90	0,60	0,60	0,50	0,40	0,45	0,40

Зависимость удельного сопротивления литий-силикатных стекол от состава и температуры можно представить в виде эмпирического уравнения

$$\rho = 11,37 \left(1 - \frac{t}{1630}\right) \left(1 - \frac{[Li_2O]}{46}\right), \quad (2)$$

где t — температура в °С, а $[Li_2O]$ — содержание окиси лития в стекле в мол. %. Это уравнение справедливо в температурном интервале 1100—1400°С при содержании Li_2O от 25 до 37 мол. %. Среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных по уравнению (2) не превышает 8%.

На рисунке 2 показана изотерма (при 1300°С) эквивалентной электропроводности в зависимости от концентрации щелочного иона для щелочно-силикатных стекол. Из рисунка видно, что данные для литиевых, натриевых и калиевых стекол составляют одну общую кривую с некоторым разбросом, увеличивающимся с повышением концентрации щелочных ионов. Для приведенной зависимости характерно повышение эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации щелочного иона. Аналогичное повышение λ для щелочно-боратных стекол Шартсис с сотрудниками объясняют наличием гротгусовского механизма проводимости, молчаливо допуская 100%-ную диссоциацию [9]. Не исключая возможности продвижения ионов в расплавленных стеклах по механизму Гротгуса, следует полагать, что в щелочно-силикатных стеклах повышение эквивалентной электропроводности с концентрацией щелочного иона происходит как за счет увеличения подвижности ионов, так и за счет возрастания степени диссоциации.

Исходя из имеющегося экспериментального материала по физико-химическому исследованию расплавленных силикатов и стекол, а также ряда теоретических воззрений на природу этих расплавов, можно представить три крайних случая состояния электропроводящей частицы в расплаве. 1) Связь электропроводящего атома с кислородом носит ковалентный характер — это эквивалентно образованию молекулярных групп. Для щелочно-силикатных расплавов молекулярные обра-

зования не являются характерными, хотя и не исключено наличие небольшого количества таких образований, которые увеличиваются с возрастанием температуры. 2) Связь электропроводящего атома с окружающими кислородными атомами носит ионный характер; при этом щелочной ион находится в глубокой энергетической яме. Это состояние электропроводящих частиц наиболее характерно для щелочных ионов в стеклах. 3) Электропроводящий ион находится в состоянии электролитической диссоциации, т. е. колебательная энергия иона

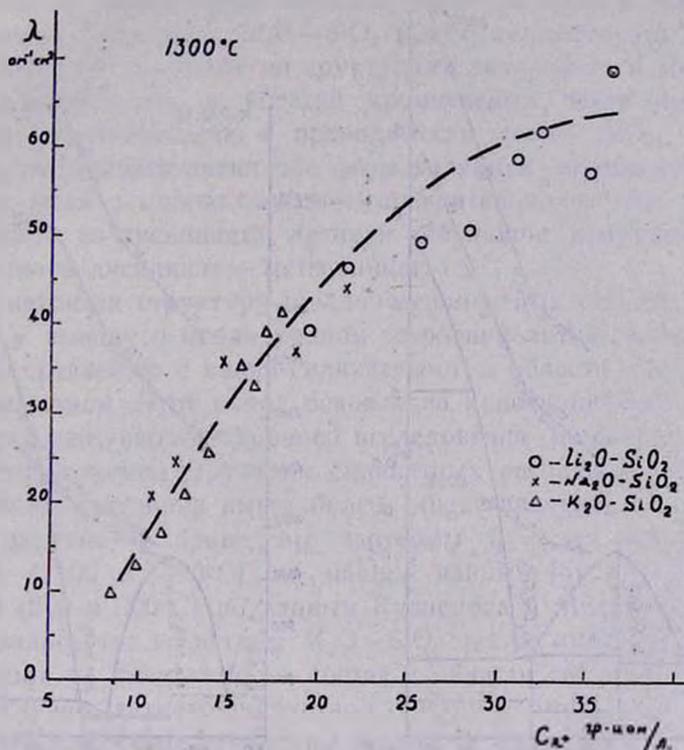


Рис. 2.

достаточна для преодоления сил взаимодействия с окружающими атомами. Это состояние, если исходить из наших представлений о механизме продвижения иона в твердом стекле, аналогично нахождению иона в междуузлии. Следует указать, что отсутствие четкого разграничения состояний электропроводящего иона иногда приводит к ошибочным представлениям о 100%-ной диссоциации расплавленных стекол. Кроме того, необходимо помнить, что понятие эквивалентной электропроводности взято из электрохимии водных растворов, где, имея в виду механизм электролитической диссоциации, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении имеет реальный физический смысл. Перенесение этого понятия из электрохимии водных растворов в электрохимию боратов и силикатов может привести к ошибочным выводам.

На рисунке 3 приведены изотермы $\lg \kappa$ для расплавленного состояния (1300°C) по нашим данным и для твердого состояния (200 и 300°) по данным Кузнецова [4]. Как видно из рисунка, общая закономерность изменения изотермы $\lg \kappa$ в зависимости от состава, выражающаяся в изломе прямых $\lg \kappa$ —состав в области дисиликата лития, сохраняется как для твердого, так и для расплавленного состояний.

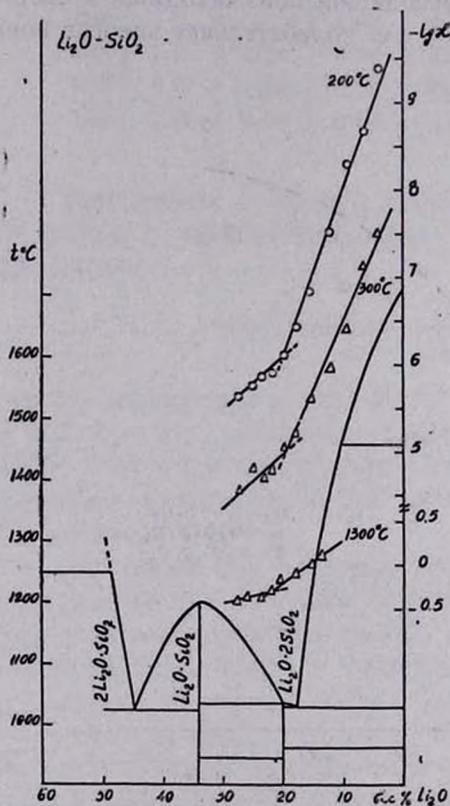


Рис. 3.

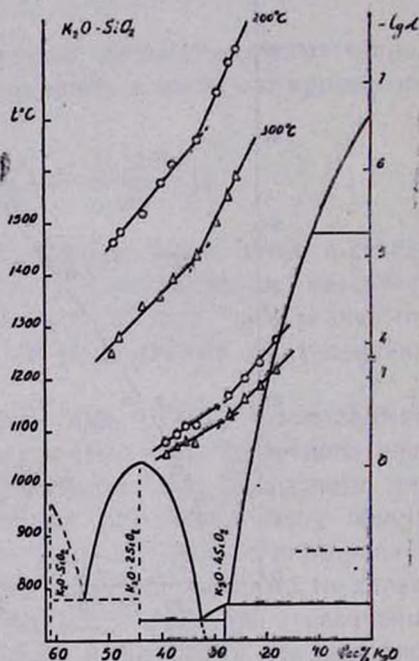


Рис. 4.

Таким образом, в рассматриваемом случае имеет место некоторое соответствие между диаграммой состояния и электропроводностью; при этом, в соответствии с правилом, выдвинутом Евстропьевым [10], излом изотерм $\lg \kappa$ для твердого состояния выражен отчетливее, чем для расплавленного. Наличие излома на изотермах $\lg \kappa$, согласно Евстропьеву [11], говорит о существовании в расплаве двух микрообластей составов. В рассматриваемом случае излом изотермы $\lg \kappa$ в области дисиликата лития указывает, что в этой точке происходит резкое изменение структуры литий-силикатных расплавов. В области составов, богатых кремнеземом, основным определяющим фактором движения электропроводящего иона является наличие кремне-кислородного каркаса, расслабленного ионогенными участками и переключением ковалентных связей. Повышение концентрации Li_2O ведет к увеличению количества ионогенных участков, к их сближению и сни-

жению энергии диссоциации. Фактически, в этой области составов (участок диаграммы от SiO_2 до $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) в расплаве имеется два микроучастка — солеобразный, богатый литием и близкий к структуре дисиликата лития, и стеклообразный, богатый кремнеземом и по структуре сходный с модификациями кремнезема. Дисиликат лития является той границей, где количество микрофазы, богатой кремнеземом, становится равным нулю, и при дальнейшем увеличении Li_2O образуется новая солеобразная фаза, сходная по структуре с метасиликатом лития. Таким образом, левее дисиликата лития (рис. 4) на диаграмме состояния $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ могут существовать две микрообласти структур, сходные со структурами дисиликата и метасиликата лития. Следовательно, в богатой кремнеземом части имеется одна „инертная“ по отношению к проводимости фаза — SiO_2 , в то время как левее дисиликата лития обе фазы являются переносчиками электричества. Этим и можно объяснить сравнительно быстрое увеличение проводимости до дисиликата лития и небольшое изменение ее в области составов дисиликат — метасиликат.

Рассматривая структуру щелочно-силикатных стекол, Урнес [12] приходит к выводу о неоднородном строении литий-силикатных расплавов по сравнению с калий-силикатными в области составов, богатых кремнеземом. Этот вывод основан на криоскопических данных и результатах рентгеноструктурного исследования щелочно-силикатных стекол. Рассмотрение структуры силикатных расплавов в зависимости от диаграммы состояния имеет более общее значение.

На рисунке 4 приведены изотермы $\lg \kappa$ для расплавленного состояния (1100 и 1300°C) по нашим данным [6] и для твердого состояния (200 и 300°C) по данным Кузнецова и Мельникова [13]. Из рисунка видно, что в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ также имеет место образование излома на прямых $\lg \kappa$ — состав в области тетрасиликата калия. Как и в случае литиево-силикатной системы, этот излом является результатом изменения структуры стекол (и расплавов) при увеличении содержания окиси калия.

Таблица 3

Стекло	$[M] \cdot 100$ г-ион $\text{Li}/\text{мл}$	λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кдж/моль	ΔS^* дж/моль $\cdot ^\circ\text{C}$	ΔZ^* кдж/моль
61	2,16	46,382	52,01	-10,51	68,54
72	2,57	48,657	38,94	-18,42	67,92
62	2,84	50,341	34,67	-20,85	67,47
73	3,11	58,551	27,33	-24,24	65,45
73а	3,24	61,690	25,96	-24,70	60,93
63	3,51	57,052	31,09	-22,10	65,85

В таблице 3 приведены значения эквивалентной электропроводности, теплосодержания (ΔH^*), энтропии (ΔS^*) и свободной энергии

(ΔZ^*) активации электропроводности при 1300°C , рассчитанные по формуле Бокриса с сотрудниками [2]. Как видно из таблицы, для исследованных расплавов характерны отрицательные значения ΔS^* и небольшое снижение свободной энергии активации при повышении концентрации иона лития. Величина ΔZ^* для литий-силикатных стекол близка к величине ΔZ^* для других щелочно-силикатных стекол. Например, для калий-силикатного стекла при концентрации иона калия 18 г-ион/л , $\Delta Z^* = 70,6 \text{ кДж/моль}$ [6].

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 30 V 1966

ՀԱՎԱՍԹ ՎԻՃԱԿՈՒՄ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ԵՐԶՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը $1000-1400^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում: Ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 աղյուսակում: Նույն աղյուսակում բերված են (1) հավասարման A և B գործակիցների արժեքները:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված սիստեմի $\lg x$ — բաղադրություն իզոթերմերը բեկվում են $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ քիմիական միացության մարզում, որը վկայում է այդ հալույթների միլրոանհամասեռության մասին: Նման բեկում նկատվում է և $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների $\lg x$ — բաղադրություն իզոթերմերի վրա: Վերջին դեպքում բեկումը համապատասխանում է $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ միացությանը:

Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված բաղադրությունների և ջերմաստիճանների դեպքում $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը կարելի է որոշել (2) բանաձևի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Дуброво, Стеклообразные силикаты лития, Наука, Москва—Ленинград, 1964.
2. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, I. W. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
3. S. Urnes, Class Ind., 40, 237 (1959).
4. А. Я. Кузнецова, ЖФХ, 33, 1492 (1959).
5. О. В. Мазурик, Тр. Ленинградского технолог. ин-та им. Ленсовета, 62 (1962).
6. К. А. Костянян, Е. А. Ерзникян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
7. А. И. Августинник, Тр. Ленинградского технолог. ин-та им. Ленсовета, 57, 5 (1959); В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, Сб. „Строение стекла“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1955.

8. *К. А. Костанян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 4 (1963).
9. *L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner*, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
10. *К. С. Евстропьев*, Сб. „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
11. *К. С. Евстропьев*, Изв. АН СССР (сер. физ.), 4, 616 (1940).
12. *S. Urnes*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 60, 85 (1961).
13. *А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова*, ЖФХ, 24, 1204 (1950).