

## ЭФФЕКТ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ. I.

К. А. КОСТАНЯН, Е. А. ЕРЭНКЯН и Э. М. АВЕТИСЯН

Исследован эффект двух щелочей в натрий-калий-кальций-силикатных и натрий-калий-кальций-магний алюмосиликатных стеклах в температурном интервале 1000—1450°C при суммарном содержании щелочных окислов 14,4 и 23 мол. % и 13, 15 и 25 вес. %. Показано, что при молярной замене одного щелочного окисла другим на изотермах  $\lg \rho$  образуется характерный для полищелочного эффекта максимум, который смещен в сторону высоких содержаний окиси калия. При выражении состава стекла в вес. % имеет место почти прямолинейное изменение изотерм  $\lg \rho$ ; введение в состав стекла окислов магния и алюминия не влияет на ход изотерм. Предложено уравнение для расчета удельной электропроводности указанных стекол.

В щелочных стеклах частичная замена одного щелочного окисла другим, при постоянном их суммарном молекулярном содержании, приводит к резкому снижению электропроводности с образованием минимума на изотермах удельной электропроводности.

Это явление, известное под названием нейтрализационного эффекта [1], эффекта двух щелочей, полищелочного эффекта [2], минимум-эффекта [3], хорошо изучено в твердых силикатных, боратных, боросиликатных, германатных и других стеклах, и установлен ряд интересных закономерностей [2, 4]. Исследование этого эффекта в расплавленных боратных стеклах показало, что он зависит от температуры, концентрации щелочных окислов и разности ионных радиусов щелочных ионов [5]. В литературе имеются некоторые данные, относящиеся к исследованию электропроводности расплавленных стекол, содержащих одновременно два щелочных иона [6]. Работами Боричевой было показано, что в натрий-калий-силикатных стеклах этот эффект продолжает оставаться до температуры 1100° (электропроводность при более высоких температурах не измерялась) [7].

Исследование полищелочного эффекта в расплавленных натрий-калий-кальций-силикатных и натрий-калий-кальций-магний-алюмосиликатных стеклах в зависимости от температуры и состава представляет несомненный практический интерес с точки зрения разработки способа расчета электропроводности этих стекол, необходимого для цепей электроварки. Были выбраны две серии стекол: в первой замена окислов производилась в весовых (табл. 1), а во второй — в молярных (табл. 2) процентах. Такой выбор составов может показать зависимость проявления минимум-эффекта от способа выражения состава стекла [3].

В таблицах 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений исследованных стекол при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1450°. Варка стекол производилась из промытого кварцевого песка, чистых карбонатов натрия, калия, кальция, магния и технического

глинозема. Методика измерения электропроводности описана в работе [8].

Таблица 1

Составы стекол в вес. % (первая серия)

№№	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	—	25,0	5,0	—	—	70,0
5	7,5	17,5	5,0	—	—	70,0
6	12,5	12,5	5,0	—	—	70,0
7	17,5	7,5	5,0	—	—	70,0
7a	25,0	—	5,0	—	—	70,0
3	—	15,0	10,0	—	—	75,0
8	5,0	10,0	10,0	—	—	75,0
9	7,5	7,5	10,0	—	—	75,0
10	10,0	5,0	10,0	—	—	75,0
10a	15,0	—	10,0	—	—	75,0
13	5,0	10,0	9,0	3,0	3,0	70,0
14	7,5	7,5	9,0	3,0	3,0	70,0
15	10,0	5,0	9,0	3,0	3,0	70,0
4	—	13,0	11,0	—	—	76,0
11	6,5	6,5	11,0	—	—	76,0
11a	13,0	—	11,0	—	—	76,0

Таблица 2

Составы стекол в мол. % (вторая серия)

№№	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
16	—	14,4	10,8	74,8
17	3,6	10,8	10,8	74,8
18	7,2	7,2	10,8	74,8
19	10,8	3,6	10,8	74,8
19a	14,4	—	10,8	74,8
20	—	23,00	5,5	71,5
21	5,75	17,25	5,5	71,5
22	11,50	11,50	5,5	71,5
23	17,25	5,75	5,5	71,5
24	23,00	—	5,5	71,5

На рисунках 1, 2, 3, приведены изотермы логарифмов удельных сопротивлений стекол первой серии. Из рисунков видно, что при замене одного щелочного окисла другим в весовых процентах на изотермах отсутствует характерный для полищелочного эффекта максимум; по мере замены в расплаве окиси натрия окисью калия имеет

Таблица 3

Значения $\rho$ в ом·см					
№№ / °C	1100	1200	1300	1400	1450
1	13,3	9,1	6,5	4,7	4,2
5	10,3	6,9	4,8	3,6	3,2
6	7,3	5,0	3,6	2,8	2,5
7	4,9	3,5	2,6	2,0	1,9
7a	2,4	2,0	1,7	1,4	1,3
3	130,0	68,0	40,0	24,0	20,0
8	46,5	28,0	18,5	13,5	—
9	41,5	23,0	15,0	10,0	9,5
10	26,5	16,5	10,5	7,0	6,5
10a	7,6	5,5	4,2	3,2	2,9
13	75,0	42,0	16,0	15,5	14,0
14	41,5	23,0	14,5	9,5	8,5
15	26,5	16,5	10,5	7,0	6,5
4	210,0	111,5	63,5	35,5	32,0
11	64,0	36,0	22,5	14,0	—
11a	12,8	8,6	6,1	4,5	—

Таблица 4

Значения $\rho$ в ом·см					
№№ / °C	1100	1200	1300	1400	1450
16	30,0	19,0	12,0	8,5	8,0
17	42,0	24,5	16,3	10,0	9,0
18	31,0	18,0	11,5	8,0	7,0
19	20,0	12,0	8,5	6,0	5,0
19a	7,6	5,5	4,2	3,2	2,8
20	5,6	3,85	3,0	2,4	2,2
21	8,4	5,35	3,7	2,6	2,3
22	7,35	4,65	3,45	2,6	2,35
23	6,4	4,2	3,2	2,45	2,2
24	2,82	2,24	1,82	1,51	1,38

место почти прямолинейное изменение  $\lg \rho$ , который возрастает от „чисто“ натриевого расплава к калиевому. Изменение общего суммарного содержания щелочных окислов, а также введение в состав стекла окислов магния и алюминия, как видно из рисунков 1, 2, 3, не приводит к заметному изменению хода изотерм.

В случае замены щелочных окислов в молярных процентах (рис. 4 и 5) изотермы  $\lg \rho$  образуют характерный для полищелочного эффекта максимум, который смещен в сторону высоких содержаний

оксида калия. С повышением температуры этот эффект значительно уменьшается, но сохраняется при 1400—1450°.

В настоящее время эффект двух щелочей рассматривается как частный случай эффекта подавления, при котором главную роль играет взаимодействие металлических катионов с ионами кислорода [1].

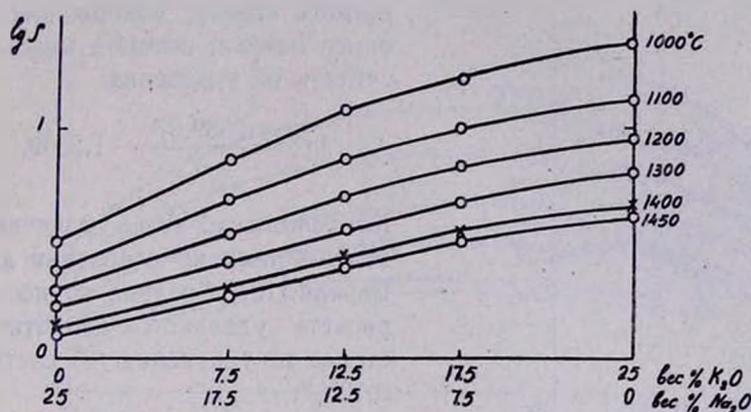


Рис. 1.

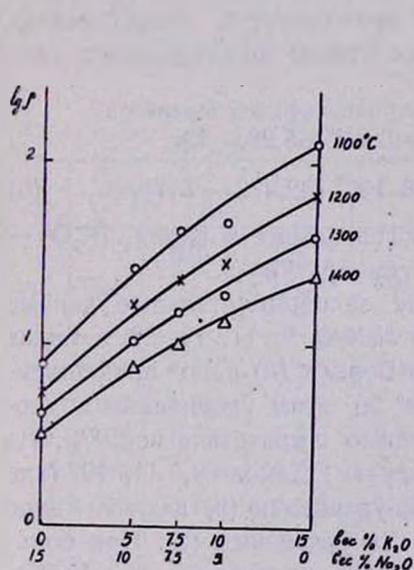


Рис. 2.

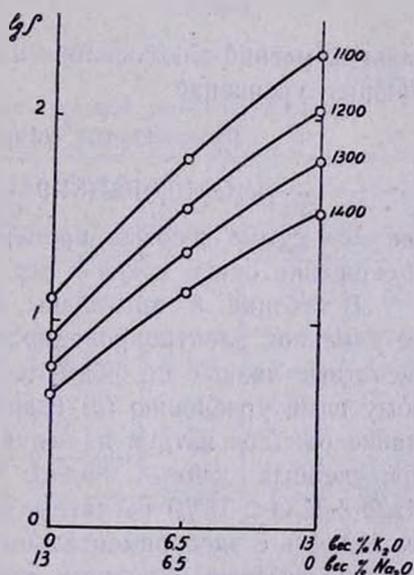


Рис. 3.

Изменение электропроводности при замене одного щелочного оксида другим является важным фактором для расчета удельного сопротивления стекломассы. Пейшез [9] и Борель [10] для расчета удельного сопротивления стекла, содержащего одновременно окиси натрия и калия, предлагают исходить из суммы

$$\Sigma [R_2O] = [Na_2O] + \frac{[K_2O]}{2}, \quad (1)$$

где  $[Na_2O]$  и  $[K_2O]$  — весовые проценты окислов натрия и калия, с применением формулы

$$\rho_x = \rho_{15} \cdot \frac{15}{\Sigma [R_2O]}, \quad (2)$$

где  $\rho_{15}$  — удельное сопротивление стандартного натрий-кальций-силикатного стекла, содержащего 15% окиси натрия, которое можно считать из уравнения

$$\lg \rho = \frac{2889,67}{T} - 1,2069. \quad (3)$$

Коэффициенты этого уравнения выведены нами на основании данных Бореля [10]. Средняя точность при расчете удельного сопротивления стекла по уравнению (3) составляет 0,13%\*.

Исходя из полученных в настоящей работе данных, для расчета проводимости натрий-калий-стекол можно рекомендовать сле-

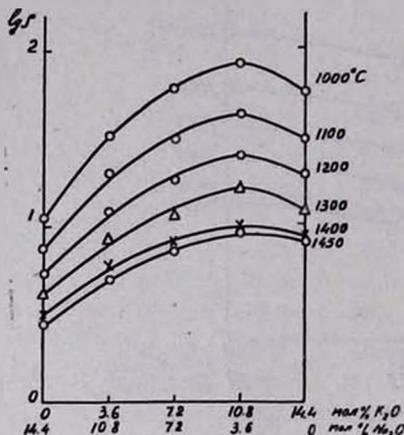


Рис. 4.

кальций-магний-алюмосиликатных следующее уравнение

$$\lg x = 47 \cdot 10^{-6} (42,3 - \Sigma) t - 0,117 (35,28 - \Sigma) - [K_2O] [0,0102 (31,94 - \Sigma) - 4,6 \cdot 10^{-6} (32,478 - \Sigma) t], \quad (6)$$

где  $\Sigma$  — сумма весовых процентов окислов натрия и калия,  $[K_2O]$  — содержание окиси калия в вес. %,  $t$  — температура в °C.

В таблице 5 приведены некоторые экспериментальные данные об удельной электропроводности стекол №№ 6, 9, 11, 19, 22, а также расчетные данные по формуле Пейшеза-Бореля (2) и по предложенному нами уравнению (6) (для расчетов по этим уравнениям содержание окислов натрия и калия необходимо выразить в вес. %). Из приведенных данных видно, что в случае стекол 9, 11, 19 (где  $Na_2O + K_2O < 18\%$ ) расчетные данные по уравнению (6) дают лучшую сходимость с экспериментальными, чем по уравнению (2). При больших же весовых процентах суммы щелочных окислов ( $Na_2O + K_2O > 18\%$ ) лучшую сходимость расчетных и экспериментальных данных дает уравнение (2).

\* Можно пользоваться также уравнениями

$$\lg \rho = 3,082 + 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,196 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (4)$$

и

$$\lg \rho = \frac{2204705}{T^2} - 0,267, \quad (5)$$

из которых первое имеет более высокую точность (0,04%).

Таким образом, для расчета удельной электропроводности расплавленных стекол при малых значениях суммы щелочных окислов можно рекомендовать уравнение (6), при больших же значениях ее следует пользоваться уравнением (2). Средняя точность уравнения (6) в пределах изменения содержания щелочных окислов (их суммы) от 10 до 18% и в температурном интервале 1200—1450° составляет 15%.

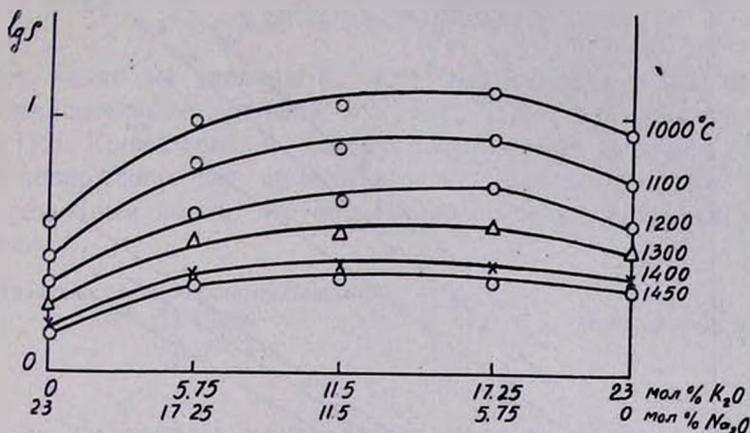


Рис. 5.

Таблица 5

Сравнение экспериментальных значений удельной электропроводности некоторых стекол с рассчитанными по уравнениям (2) и (6)

№№ стекол	Температура в °C								
	1200			1300			1400		
	z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию		z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию		z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию	
(6)		(2)	(6)		(2)	(6)		(2)	
6	0,200	0,250	0,219	0,178	0,332	0,228	0,370	0,442	0,379
9	0,043	0,039	0,131	0,067	0,060	0,172	0,095	0,093	0,227
11	0,028	0,031	0,114	0,044	0,049	0,150	0,067	0,077	0,197
19	0,083	0,074	0,159	0,118	0,108	0,209	0,167	0,157	0,276
22	0,215	0,450	0,225	0,294	0,571	0,296	0,385	0,725	0,390

На рисунке 6 показана температурная зависимость электропроводности стекол, содержащих 14,4 и 23 мол. % (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O). Как видно из рисунка, во всех случаях стекла, содержащие одновременно два щелочных окисла, хорошо подчиняются экспоненциальному уравнению

$$\sigma = \alpha \cdot e^{-\frac{E_x}{RT}} \quad (7)$$

или

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

В таблице 6 приведены значения постоянных  $A$  и  $B$  уравнения (7) для стекол №№ 16—24. Постоянная  $A$  для расплавов, содержащих

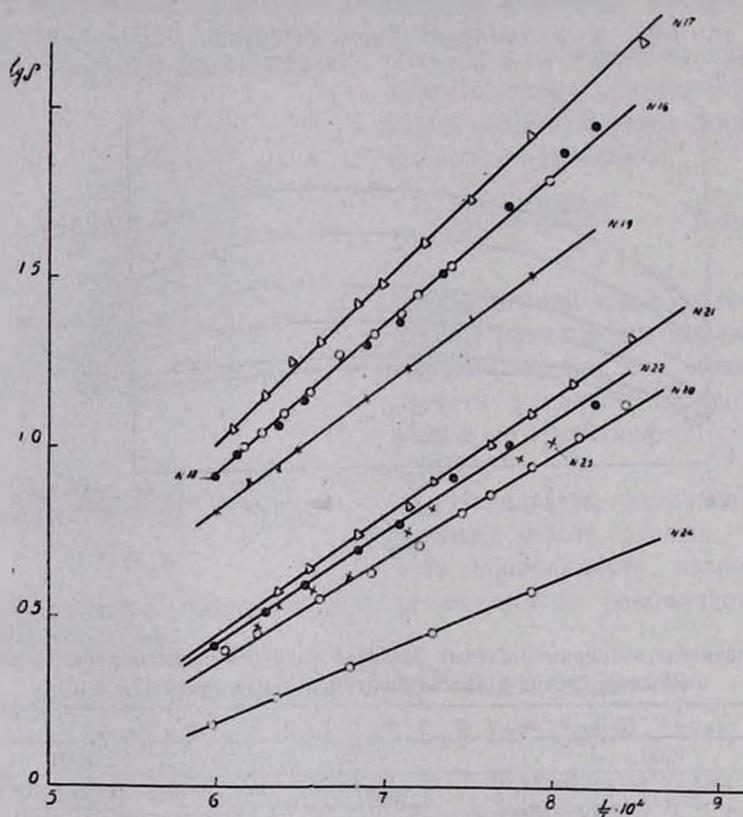


Рис. 6.

Таблица 6

№№ стекло	$A$	$\Delta H^*$ кдж/моль	$\Delta S^*$ дж/моль °С	$\Delta Z^*$ кдж/моль
16	1,736	84,720	-4,395	91,636
17	1,803	90,187	-3,642	95,914
18	1,938	90,187	-0,586	91,108
19	1,467	72,420	-9,795	87,831
19а	1,201	54,657	-15,363	78,822
20	1,466	58,453	-12,684	78,408
21	1,731	69,082	-7,911	81,526
22	1,690	66,955	-8,832	80,848
23	1,507	60,580	-12,474	80,204
24	1,081	40,386	-20,763	73,046

одновременно два щелочных окисла, как видно из этой таблицы, имеет ббльшие значения по сравнению с расплавами с одним щелочным окислом. В таблице 6 приведены также значения теплоты (или энергии) активации электропроводности  $\Delta H^* = E_x$ , энтропии активации  $\Delta S^*$  и свободной энергии активации  $\Delta Z^*$ , рассчитанные по уравнению, выведенному Бокрисом с сотрудниками [11],

$$\lambda = 3,62 \cdot 10^{19} \cdot z \cdot d^2 \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (8)$$

Как видно из таблицы 6,  $\Delta S^*$  для исследованных расплавов имеет отрицательные значения, что характерно для силикатных расплавов [12]. Кроме того, по своему абсолютному значению  $\Delta S^*$  для стекол, содержащих два щелочных иона, меньше, чем для стекол с одним щелочным ионом, что обуславливает большие значения  $A$  для этих стекол.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 28 XII 1966

ՀԱՆՎԱԾ ՍԻՆԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՈՒ ԱԼԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԸ I.

Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ե. Հ. ԵՐՁՆԿՅԱՆ և Է. Մ. ԱԿԵՏԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է երկու արկալինների էֆեկտը հալված  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ապակիներում  $1000-1450^\circ\text{C}$ -ում: Հիմնալին օքսիդների ընդհանուր պարունակությունն է 13,15 ու 25 կշռալին տոկոս և 14,4 ու 23 մոլ. տոկոս:

Ցուլց է տրված, որ հիմնալին մի օքսիդը մյուսով փոխարինելիս ապակու էլեկտրահաղորդականությունը փոխվում է ուղղագծին մոտ երբ բաղադրությունն արտահայտված է կշռալին տոկոսներով (նկ. 1, 2, 3): Երբ բաղադրությունն արտահայտված է մոլ. տոկոսներով, նկատվում է երկու հիմքերին բնորոշ լց թիզոթերմի վրալի մաքսիմումի տեղաշարժ դեպի կալիումի բարձր պարունակությունը: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ էֆեկտը նվազում է, սակայն մինչև  $1450^\circ$  այն դեռ նկատվում է:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  ապակու բաղադրության մեջ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ի ներմուծումը չի ազդում թզոթերմների ընթացքի վրա:

Ուսումնասիրված ապակինների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է (7) հավասարմամբ, իսկ տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը հիմնալին օքսիդների ցածր պարունակության դեպքում կարելի է հաշվել (6) բանաձևով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Г. И. Сканави*, Физика диэлектриков (область слабых полей). Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1949.
2. *О. В. Мазурин*, Электрические свойства стекла. Тр. Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград, 1962.
3. *Р. Л. Мюллер*, ФТТ, 2, 1333, 1339, 1345 (1960).
4. *Б. И. Маркин*, *Р. Л. Мюллер*, ЖФХ, 5, 1962 (1934); *Б. И. Маркин*, ЖТФ, 10, 66 (1940); *А. О. Иванов*, „Стеклообразное состояние“. Тр. IV Всесоюзного совещания, Ленинград, 1965, стр. 283.
5. *К. А. Костянян*, „Стеклообразное состояние“. Тр. III Всесоюзного совещания, Ленинград, 1959, стр. 266. Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 217 (1961).
6. *S. Urnes*, Class. Ind., 40, 237 (1959).
7. *В. Н. Боричева*, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956.
8. *К. А. Костянян*, *Е. А. Ерзнкян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
9. *J. Peushes*, J. Soc. Class. Techn., 32, 399 (1948).
10. *E. Borel*, J. Soc. Class. Techn., 34, 238 (1950).
11. *J. O'M. Bockris*, *J. A. Kitchener*, *S. Ignatowicz*, *J. M. Tomlinson*, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
12. *К. А. Костянян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963).