ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 9, 1967

УДК 54-143+666.112.2

ЭФФЕКТ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ. II.

К. А. КОСТАНЯН и Е. А. ЕРЗНКЯН

Показано, что эффект двух щелочей в стеклах $Li_2O—Na_2O—SiO_2$, $Li_2O—K_2O—SiO_2$, $Li_2O—Na_2O—RO—SiO_2$, $Li_2O—K_2O—RO—SiO_2$ (RO=MgO и BaO) продолжает иметь место в температурном интервале 1000—1400°C при суммарном содержании щелочных окислов 25 мол. %.

Исследование эффекта двух щелочей в расплавленных стеклах представляет практический и теоретический интерес [1,2]. Имеющиеся данные показывают, что в боратных и силикатных стеклах с переходом в расплавленное состояние этот эффект значительно ослабляется, но продолжает оставаться до температур 1400—1450° в силикатных и до 900--1000° в боратных стеклах [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию полищелочного эффекта (нейтрализационный или эффект двух щелочей) в расплавленных литий-натрий-силикатных и литий-калий-силикатных стеклах. Для выяснения роли окислов двухвалентных элементов часть SiO_2 в указанных системах замещалась на MgO и BaO. Суммарное содержание щелочных окислов во всех случаях было 25 мол. %, составы стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы стекол в мол. %

№№	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	BaO	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
93	17,5	7,5	—	—	—	75
92	12,5	12,5	—	—	—	75
91	7,5	17,5	—	—	—	75
96	17,5	7,5	—	6	—	69
103	12,5	12,5	—	6	—	69
95	7,5	17,5	—	6	—	69
99	17,5	7,5	—	—	6	69
104	12,5	12,5	—	—	6	69
98	7,5	17,5	—	—	6	69

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
84	17,5	—	7,5	—	—	75
83	12,5	—	12,5	—	—	75
82	7,5	—	17,5	—	—	75
87	17,5	—	7,5	6	—	69
101	12,5	—	12,5	6	—	69
86	7,5	—	17,5	6	—	69
89	17,5	—	7,5	—	6	69
102	12,5	—	12,5	—	6	69
88	7,5	—	17,5	—	6	69
85	25,0	—	—	—	—	75
66	25,0	—	—	6	—	69
70	25,0	—	—	—	6	69
90	—	25,0	—	—	—	75
94	—	25,0	—	6	—	69
97	—	25,0	—	—	6	69
81	—	—	25,0	—	—	75
44	—	—	25,0	6	—	69
48	—	—	25,0	—	6	69

Стекла варились из промытого кварцевого песка (люберецкого) и чистых реактивов (углекислых солей лития, натрия, калия, магния и бария) в пламенной печи, отапливаемой керосином, в 1 *л* кварцевых тиглях.

Измерения электропроводности стекол производились в температурном интервале 1000—1400° по методике, описанной в работе [5].

В таблицах 2, 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений измеренных стекол, а на рисунках 1 и 2 — изотермы логарифма удельного сопротивления в зависимости от замены одного щелочного окисла другим.

Таблица 2

Значения $\lg \rho$ (литий-натриевая серия)

t°C	№ 93	№ 92	№ 91	№ 96	№ 103	№ 95	№ 104	№ 98
1000	0,5441	0,6335	0,5502	0,5378	0,5740	0,5119	0,6622	0,6999
1100	0,3711	0,4698	0,4065	0,3522	0,4314	0,3617	0,5185	0,5200
1200	0,2788	0,3424	0,2900	0,2553	0,3222	0,2430	0,3202	0,3802
1300	0,1761	0,2672	0,2041	0,1461	0,2304	0,1303	0,2788	0,2788
1400	0,0969	0,1903	0,1461	0,0792	0,1761	0,0414	0,2304	0,2430

Таблица

Значения lg ρ (литий-калиевая серия)

t°C	№ 84	№ 83	№ 82	№ 87	№ 101	№ 86	№ 88	№ 101	№ 86
1000	1,0107	1,1959	1,0969	0,9138	1,1614	1,2108	0,9868	1,1790	1,1507
1100	0,8293	0,9978	0,9191	0,7443	0,9395	0,0107	0,8028	0,9494	0,9518
1200	0,6902	0,8388	0,7559	0,6075	0,7709	0,8420	0,6435	0,7782	0,7853
1300	0,5682	0,7033	0,6284	0,4843	0,6335	0,7160	0,4983	0,6232	0,6532
1400	0,4771	0,6075	0,5682	0,3979	0,5315	0,6335	0,3892	0,5682	0,5563

Таблица

Значения lg ρ*

t°C	№ 85	№ 66	№ 70	№ 90	№ 94	№ 97	№ 81	№ 44	№ 48
1000	0,3802	0,3802	0,4393	0,3979	0,4548	0,4983	0,7559	0,8573	0,8028
1100	0,2304	0,2041	0,3118	0,2430	0,3222	0,3424	0,6232	0,6990	0,6721
1200	0,1461	0,0792	0,2041	0,1614	0,2304	0,2430	0,5051	0,5798	0,5441
1300	0,0607	0,0212	0,1139	0,0969	0,1614	0,1761	0,3802	0,4771	0,4393
1400	0,0212	1,9777	0,0414	0,	0,0792	0,1303	0,3010	0,3979	0,3522

* Значения lg ρ стекол №№ 44, 48, 66, 70 взяты из других наших работ.

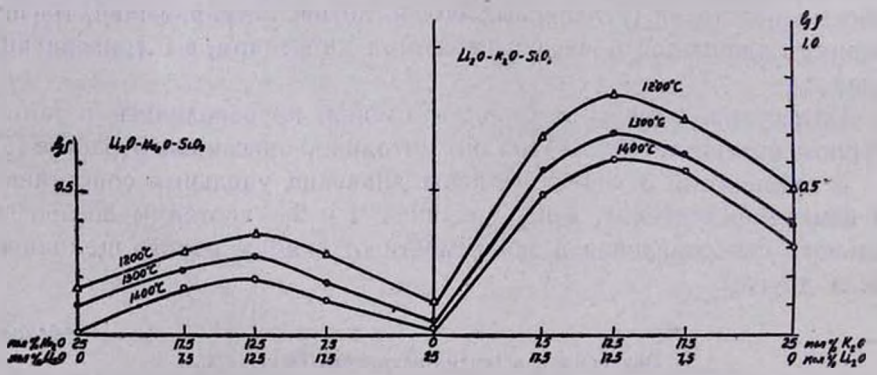

Рис. 1. Эффект двух щелочей в стеклах $Li_2O—Na_2O—SiO_2$ (левая половина рисунка) и $Li_2O—K_2O—SiO_2$.

Из приведенных данных (табл. 2, 3, 4 и рис. 1, 2) видно, что на полищелочной эффект влияют в основном температура, с повышением которой этот эффект ослабляется, однако продолжает иметь место и при температуре 1400°, и разность ионных радиусов щелочных ионов. В рассматриваемых случаях полищелочной эффект наибольший в литий-калиевых стеклах.

Отмеченные два фактора имеют влияние на эффект двух щелочей и в боратных стеклах. Для полищелочного эффекта имеет значе-

ние и суммарная концентрация щелочных ионов [4], однако влияние этого фактора в настоящей работе не исследовалось. В нашей работе [3] было показано также, что в проявлении полищелочного эффекта большую роль играет способ выражения замены щелочных окислов— если эту замену производить в весовых процентах, то эффект не проявляется. Это обстоятельство ранее было отмечено Мюллером [1].

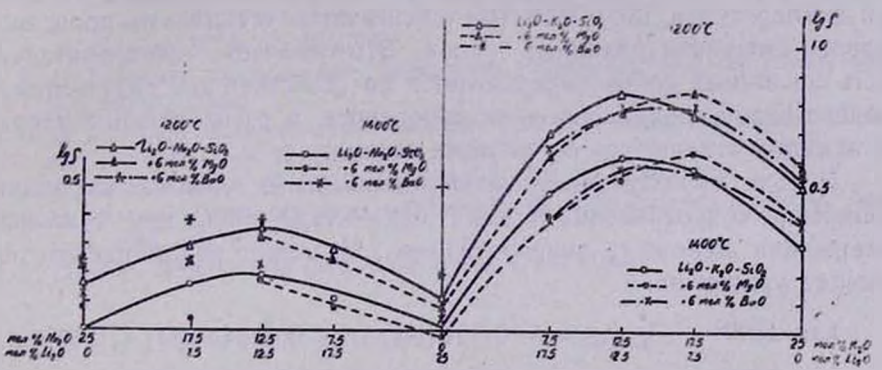

Рис. 2. Эффект двух щелочей в стеклах $Li_2O—Na_2O—RO—SiO_2$ и $Li_2O—K_2O—RO—SiO_2$.

Из приведенных рисунков видно, что максимум удельного сопротивления находится при составах, соответствующих одинаковому содержанию щелочных окислов, а с прибавлением окислов двухвалентных металлов он передвигается в сторону меньшего содержания Li_2O.

Исследованию эффекта двух щелочей посвящено большое количество работ [3, 4, 6—11]. Согласно современным представлениям полищелочной эффект является частным случаем эффекта подавления. Механизм последнего обусловлен влиянием вводимых катионов на поляризацию кислородного иона, и тем самым на связь кислородного иона со щелочным—основным переносчиком электричества [9]. При введении в состав щелочного стекла другого щелочного иона, отличающегося ионным радиусом, также происходит изменение силы взаимодействия между кислородными ионами и щелочными ионами первого вида. Но имеется и существенное отличие: при введении в состав щелочного стекла ионов двухвалентных металлов последние не принимают участия в процессе переноса электричества, тогда как при введении щелочного иона, он, наряду с действием поляризационного торможения, принимает участие в переносе электричества. Еще одно обстоятельство усложняет выявление сущности явлений подавления и полищелочного эффекта: при исследовании эффекта подавления обычно производят замену кремнезема окислами двухвалентных металлов, оставляя концентрацию щелочного окисла постоянной; при исследовании эффекта двух щелочей производят замену одного щелочного окисла другим, оставляя постоянным содержание кремнезема.

Работами ряда авторов показано, что при эффекте подавления и полищелочном эффекте снижение проводимости стекла сопровождается увеличением энергии активации [9]. Аналогичное явление имеет место и для диффузии щелочных ионов [10].

Таким образом, по сравнению с эффектом подавления полищелочной эффект— явление более сложное, где на величину электропроводности влияют как торможение по Евстропьеву—Мазурину, так и участие в процессе проводимости второго щелочного иона. Вопрос об участии второго щелочного иона подробно рассматривался в

работах Мюллера, Маркина, Мазурина, Евстропьева, Иванова, Ленгуеля и др., где показано самостоятельное движение щелочных ионов. Однако, как указывает ряд авторов [4, 6, 7, 9—12], щелочные ионы с меньшим ионным радиусом пользуются вакансиями щелочного иона с бо́льшим радиусом. По мере повышения температуры происходит уменьшение поляризационного торможения и увеличивается степень смещения полярных узлов, то есть увеличивается количество ионов, которые могут пользоваться „чужой" вакансией.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что даже при температурах 1300—1400° в силикатных стеклах не происходит полного смешения полярных узлов. Это означает, что значительная часть щелочных ионов передвигается по „собственным" вакансиям, и, следовательно, механизмы электропереноса в расплавленных стеклах не намного отличаются от твердых стекол.

Исходя из полученных экспериментальных данных для расчета удельного сопротивления стекол $Li_2O—Na_2O—SiO_2$ при суммарном содержании щелочных окислов 25 мол. % можно рекомендовать следующие уравнения:

для 1200° $$\lg \rho_{1200} = -0{,}001\,(Na_2O)^2 + 0{,}025\,(Na_2O) + 0{,}16 \qquad (1)$$

для 1400° $$\lg \rho_{1400} = -0{,}0012\,(Na_2O)^2 + 0{,}03\,(Na_2O), \qquad (2)$$

где (Na_2O) — содержание Na_2O в двухщелочном стекле в мол. %.

Средний процент ошибок при сравнении экспериментальных и расчетных данных составляет: по уравнению (1) — 3,51%, а по уравнению (2) — 8,53%.

ԵՐԿՈՒ ԱԼԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԸ ՀԱԼՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ. II.

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ԵՐԶՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է երկու ալկալիների էֆեկտը հալված $Li_2O—Na_2O—SiO_2$, $Li_2O—K_2O—SiO_2$, $Li_2O—Na_2O—RO—SiO_2$, $Li_2O—K_2O—RO—SiO_2$ (RO = MgO և BaO) ապակիներում (1000—1400°), հիմնային օքսիդների ընդհանուր 25 մոլ% պարունակության դեպքում։ Ապակիների բաղադրությունները և ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակներում։

Ծուլց է տրված, որ հիմնային մի օքսիդը մյուսով փոխարինելիս $\lg \rho$ իզոթերմների վրա դոլանում է մաքսիմում, որն ավելի մեծ է լիթիում-կալիում սիստեմի դեպքում (նկ. 1, 2)։ Երկվալենտ մետաղների օքսիդների ներմուծումը ապակու բաղադրության մեջ տեղաշարժում է այդ մաքսիմումը դեպի Li_2O ցածր պարունակությունը։ Մաքսիմումը պահպանվում է 1400°-ում, նվազելով ջերմաստիճանի բարձրացման հետ։

Տրված է այդ երևույթի բացատրությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Л. Мюллер*, ФТТ, 2, 1333, 1339, 1345 (1960).
2. *Г. И. Сканави*, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1949.
3. *К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Э. М. Аветисян*, Арм. хим. ж. 20, (1967).
4. *К. А. Костанян*, „Стеклообразное состояние", Тр. III Всесоюзного совещания, Ленинград, 1959, стр. 266; Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 217 (1961).
5. *К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
6. *Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер*, ЖФХ, 5, 1262 (1934).
7. *Б. И. Маркин*, ЖТФ, 10, 66 (1940).
8. *В. Н. Боричева*, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956; *S. Urnes*, Glass. Ind., 40, 237 (1959).
9. *О. В. Мазурин*, Электрические свойства стекла. Тр. Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград 1962.
10. *К. К. Евстропьев, В. К. Павловский*, ОМП, 1961, № 8, 46.
11. *А. О. Иванов*, „Стеклообразное состояние", Тр. Всесоюзного совещания, Ленинград, 1965, стр. 283.
12. *B. Lengyel*. MTA Kemiai Oszt. Kösl, 19, № 4, 445 (1963).