

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВО-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТЯНЯН и О. К. ГЕОКЧЯН

Приведены результаты исследования стекол системы  $PbO-SiO_2$  и  $PbO-B_2O_3$  в расплавленном состоянии. Обсуждается температурная зависимость этих стекол. На изотермах логарифмов удельных электропроводностей обнаружены «особые» точки, аналогичные низкотемпературным (в твердом состоянии этих стекол), однако, в отличие от последних, высокотемпературные «особые» точки выражены слабее. Дается структурная интерпретация расплавов исследованных стекол.

Свинцово-силикатные и свинцово-боратные стекла представляют значительный теоретический и практический интерес. В обоих случаях имеет место довольно широкая область стеклообразования, а связь свинца с кислородом в этих стеклах носит преимущественно ковалентный характер. Окись свинца и борный ангидрид входят в состав ряда стекол, а система  $PbO-SiO_2$  является основой для многих промышленных стекол.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности стекол системы  $PbO-SiO_2$  и  $PbO-B_2O_3$  в расплавленном состоянии. Составы исследованных стекол приведены в таблицах 1 и 2. Изменения составов стекол контролировались химическим анализом и плотностью. Стекла варились из чистых материалов, хорошо осветлялись. Измерения проводились в температурном интервале  $650-1300^\circ C$  зондовым методом и методом моста переменного тока с применением различных ячеек, постоянные которых менялись от  $0,15$  до  $25,0 \text{ см}^{-1}$  [1]. Материалом ячеек служили кварц, корунд, платина. На рисунке 1 наши данные сопоставлены с данными других исследователей для свинцово-силикатных стекол.

Как видно из приведенного рисунка, между этими данными имеют место значительные расхождения [2—5]. Учитывая это, измерения электропроводности свинцово-силикатных стекол нами производились особенно тщательно. Каждое стекло измерялось несколько раз мостовым и зондовым методами при различных значениях постоянных. Результаты измерения электропроводности стекла  $66-PbSi$  приведены в таблице 3.

Большие расхождения между данными различных исследователей следует приписать прежде всего неправильному определению постоянной ячейки.

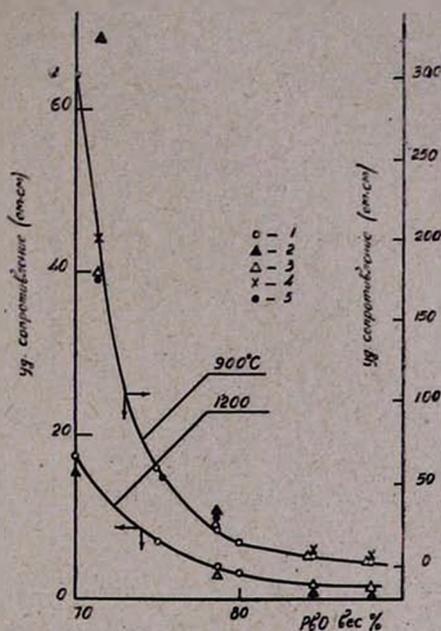


Рис. 1. Значения удельных сопротивлений свинцово-силикатных стекол при 900 и 1200°C по данным различных авторов: 1 — наши данные; 2 — данные работы [3]; 3 — данные работы [2]; 4 — данные работы [5]; 5 — данные работы [4].

Таблица 1

Стекло	57—PbSi	66—PbSi	3—PbSi	61—PbSi	2—PbSi	1—PbSi
PbO	70,0	75,0	78,8	80,0	84,8	88,1
SiO <sub>2</sub>	30,0	25,0	21,2	20,0	15,2	11,9

Таблица 2

Стекло	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11
PbO	20,0	37,0	40,0	51,0	60,0	61,0	72,0	73,2	74,4	80,0	81,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,0	63,0	60,0	49,0	40,0	39,0	28,0	26,8	25,6	20,0	18,8

Наши попытки найти какую-нибудь другую причину, в частности наличие примесей щелочей в стекле, могущих оказать влияние на значения удельной электропроводности стекол системы PbO—SiO<sub>2</sub>, не дали положительных результатов. Например, в стекле 1—PbSi 0,2% окиси свинца заменялись хлористым натрием. Как известно, в окиси и в двуокиси свинца марок «ч.д.а.» и «ч.» допускается некоторое количество (до

Метод измерения и значение постоянной, $с.м^{-1}$	Температура, $^{\circ}C$							Примечание
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	
Зондовый $C=0,61$	0,0046	0,016	0,040	0,077	0,11	0,16	0,22	Стекло варилось с кварцевым песком. (I варка)
Мостовой $C=0,76$	0,0047	0,016	0,042	0,077	0,11	0,16	0,21	
Зондовый $C=0,59$	—	—	—	0,072	0,10	0,16	—	Стекло варилось с аморфным кремнеземом. (II варка)
Мостовой $C=15,0$	0,0045	0,015	0,042	0,071	0,09	0,15	0,22	
Мостовой $C=0,81$	0,0046	0,015	0,040	0,078	—	—	—	Стекло варилось с аморфным кремнеземом. (III варка)
Зондовый $C=0,68$	0,0047	0,015	0	0,078	—	—	—	
Максимальное отклонение от среднего значения, $\%$	2,1	4,3	3,2	4,5	8,1	1,9	2,3	

0,1%) хлоридов щелочных металлов. Однако, измерения показали, что введение 0,2% хлористого натрия практически не оказывает влияния на электропроводность указанного стекла. Кроме того, были испытаны различные материалы электродов (железо, никром, молибден, платина), также, могущие, по нашим предположениям, служить источником указанного расхождения. Однако, материал электродов также не оказал влияние на значения проводимости этих стекол. Все вышеперечисленные материалы при высоких температурах быстро растворяются в расплавленных свинцово-силикатных стеклах, особенно в богатых окисью свинца.

Как показывают данные таблицы 3. существенного влияния на проводимость свинцово-силикатных стекол не оказывает и замена кварцевого песка аморфным кремнеземом.

На рисунке 2 приведены графики  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для некоторых свинцово-боратных и свинцово-силикатных стекол. Как видно из приведенных графиков, для свинцово-боратных стекол зависимость  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  в температурном интервале  $650-1300^{\circ}$  не одинаковая. Для бедных окисью свинца расплавов этот график выражается кривой, на которой высокотемпературный участок становится прямолинейным лишь при очень высоких температурах. В стеклах же богатых окисью свинца (стекло В-8, рис. 2) высокотемпературная прямая выделяется отчетливее. Для свинцово-силикатных стекол этот прямолинейный участок начинается

при температурах выше 1000°. Хейнман и Рыбакова [5] отмечают неподчинение температурной зависимости электропроводности стекол системы PbO—SiO<sub>2</sub> экспоненциальному уравнению:

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

и уравнению

$$\lg x = a - \frac{b}{T^2}. \quad (1a)$$

Это обстоятельство можно объяснить тем, что температурный интервал, выбранный этими авторами, совпадает с интервалом, где это соотношение нарушается.

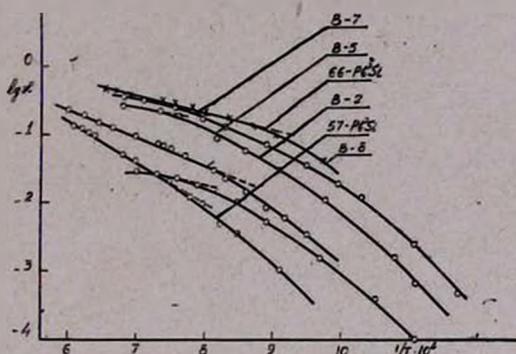


Рис. 2. Зависимость  $\lg x - \frac{1}{T}$  для некоторых свинцово-силикатных и свинцово-боратных стекол.

Для температурной зависимости электропроводности исследованных стекол в температурном интервале 700—1300° был испытан ряд эмпирических уравнений:

$$\lg x = A' - \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2}, \quad (2)$$

$$\lg x = A'' - \frac{B''}{T - T_0}, \quad (3)$$

$$\lg x = a' - \frac{b' \cdot e^{-\frac{E}{T}}}{T}, \quad (4)$$

предложенных Евстропьевым [3], и

$$\lg x = A''' - \frac{B'''}{T^n}, \quad (5)$$

$$\lg x = a - \frac{\beta}{T} + \gamma T, \quad (6)$$

предложенных Костяняном и Ерзякян [6]. В уравнениях (2) — (6) кроме  $x$  и  $T$ , остальные величины — постоянные. Расчет этих постоянных по экспериментальным данным нами производился на счетно-вычислительной машине Раздан—2 в Вычислительном центре АН Армянской ССР и Ереванского Государственного Университета.

Расчетные и экспериментальные данные показывают, что все уравнения (2) — (6) имеют одинаковую точность для температурного интервала  $700\text{--}1300^\circ$ , а уравнение (1) справедливо для температур выше  $1000^\circ$  для свинцово-силикатных стекол, а для свинцово-боратных — в коротком температурном интервале расплавленного состояния. В исследованных системах электропроводящими ионами являются ионы свинца,

которые по сравнению с щелочными ионами сильнее связаны со структурной сеткой, благодаря чему проводимость свинцовых стекол гораздо ниже по сравнению со щелочными и, кроме того, постоянная  $B$  уравнения (1), характеризующая энергию активации процесса проводимости в свинцовых стеклах гораздо больше, чем в щелочных. Так, например, для свинцово-силикатных стекол постоянная  $B$  колеблется в пределах от 3000 до 5000, в то время как для щелочно-силикатных стекол она принимает значения от 1600 до 2900 [7]. Из рисунка 3 видно, что с увеличением концентрации окиси свинца проводимость во всех случаях растет. На рисунке 3 при-

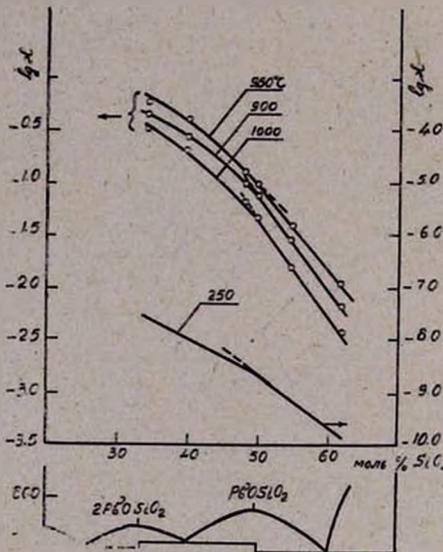


Рис. 3. Изотермы  $\lg x$  — состав для стекло системы  $\text{PbO—SiO}_2$ .

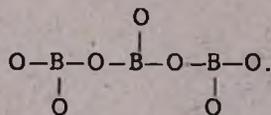
ведены изотермы  $\lg x$  свинцово-силикатных стекол в зависимости от концентрации окиси свинца. В нижней части рисунка приведена часть диаграммы состояния системы  $\text{PbO—SiO}_2$ . Кроме того, на рисунке 3 показаны также изотермы  $\lg x$  для твердых стекол по данным Евстропьева, Кузнецова и Мельниковой [8]. Как видно из этого рисунка, в области составов, отвечающих соединению  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  как низкотемпературные (твердое состояние), так и высокотемпературные изотермы  $\lg x$  дают излом. Своеобразный ход изотерм вблизи составов соединений получен также и Евстропьевым при исследовании электропроводности расплавленных стекол этой же системы [3].

На рисунке 4 приведен аналогичный график для системы  $\text{PbO—V}_2\text{O}_5$ . Здесь при  $1000^\circ$  для составов, бедных окисью свинца, использованы данные Пельпса и Грасса [9] (треугольники), а высокотемпературные изотермы (твердое состояние) взяты из работы Мельниковой, Евстропьева

и Кузнецова [10]. Здесь как и в случае стекла  $PbO-SiO_2$ , наблюдается некоторая симбатность хода низкотемпературных и высокотемпературных изотерм. Одновременно необходимо отметить и некоторое отличие — четко выраженный излом низкотемпературной изотермы, соответствующей соединению  $PbO \cdot 2V_2O_5$ , на высокотемпературных изотермах отсутствует. Однако, резкий скачок проводимости в области составов, соответствующей примерно 50 мол. %  $PbO$ , хорошо выражен на низкотемпературных и высокотемпературных изотермах.

Выявление особых точек на изотермах проводимости в свинцово-боратных и свинцово-силикатных стеклах является результатом изменения структуры. Отметим, что скачкообразное изменение проводимости в системе  $PbO-V_2O_5$  в области 50 мол. %  $PbO$  Мельникова, Евстропьев и Кузнецова оставляют необъяснимым [10].

Согласно современным представлениям в области малых содержания окиси свинца (до 20 мол. %) в свинцовых боратах связь между атомами свинца и кислорода носит преимущественно ионный характер, а с увеличением содержания окиси свинца она становится ковалентной, аналогично связям в пирамидах  $PbO_4$  в окиси свинца [11]. С другой стороны, рассматривая структуры анионов в свинцово-боратных расплавах, Бокрис и Меллорс приходят к выводу, что при содержаниях  $PbO$  от 100 до 75% единственными анионами являются плоские  $VO_3^{-3}$  ионы [4], которые затем, с повышением концентрации борного ангидрида образуют цепи:



При составе  $PbO \cdot V_2O_5$  образуются трехчленные кольца:

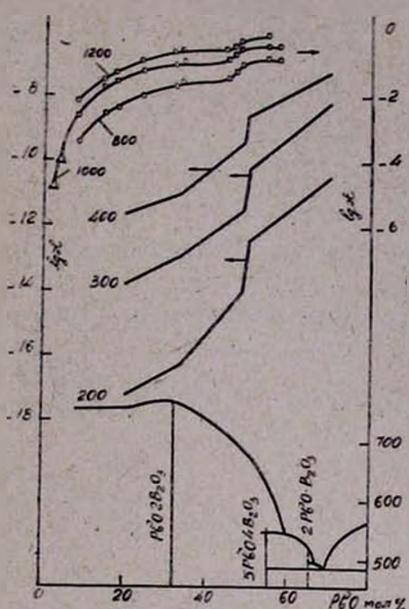
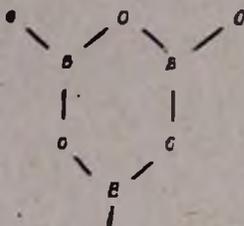
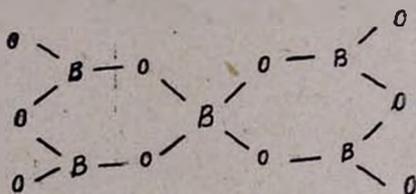


Рис. 4. Изотермы  $lg \sigma$  — состав для стекла системы  $PbO-V_2O_5$ .



и при дальнейшем уменьшении концентрации окиси свинца эти кольца образуют плоские цепи [4]. Возможно вышеотмеченный скачок проводимости на изотермах  $\lg \kappa$  (рис. 4) можно объяснить такого рода структурными превращениями боро-кислородных комплексов. Однако, следует учесть, что с увеличением концентрации  $PbO$  увеличивается число четырехкоординированного бора [4]:

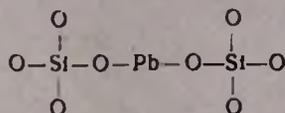


Следует учесть, что приведенные структуры анионов предполагают существование в расплаве только ионизированного свинца. Исходя из ковалентного характера связи  $Pb-O$ , необходимо полагать наличие в свинцово-боратных расплавах молекулярных образований или свинцово-боратных комплексов, где атомы свинца также, как и атомы бора, являются комплексообразователями.

В отличие от полученных нами, а также Евстропьевым [3] данных по системе  $PbO \cdot SiO_2$ , Хейнман и Рыбакова [5], а также Бокрис и Меллорс [4] не отмечают наличие каких-либо изломов на изотермах проводимости расплавов  $PbO-SiO_2$ . Хейнман и Рыбакова считают, что в этих расплавах имеет место образование сиботаксических групп, структура которых сходна со структурой соответствующих твердых силикатов свинца. В области составов между метасиликатом и ортосиликатом свинца допускается образование двух структурно различных сиботаксических группировок [5], и таким образом как бы подразумевается микронеоднородность строения свинцово-силикатных расплавов\*. Ботвинкин и Черевкова [13], а также и другие авторы, изучавшие э. д. с. в расплавах  $PbO-SiO_2$ , отмечают наличие в расплаве устойчивых соединений  $PbO \cdot SiO_2$  и  $2PbO \cdot SiO_2$ . Бокрис и Меллорс [4], исходя из точки зрения существования дискретных анионов, представляют структуру свинцово-силикатных расплавов, как состоящую из ионов свинца и кремне-кислородных анионов, не принимая во внимание то обстоятельство, что сви-

\* Микронеоднородность строения стеклообразных расплавов впервые была показана Евстропьевым [12].

нец может иметь и функцию стеклообразователя, что по Стенворту, например, выражается схемой [14]:



Резюмируя данные относительно структуры свинцово-силикатных расплавов с учетом полученных в настоящей работе данных, можно сказать следующее: добавление к расплавленной окиси свинца кремнезема приводит к деполимеризации его с распадом на молекулярные образования, при этом в результате диссоциации в расплаве образуются также ионы  $\text{SiO}_4^{-4}$ ,  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ . По достижении состава соответствующего ортосиликату свинца в расплаве уже нет ионов кислорода; он состоит

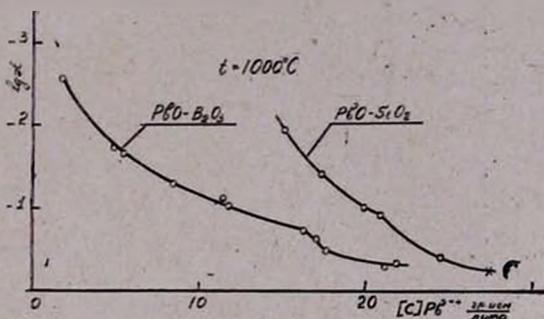
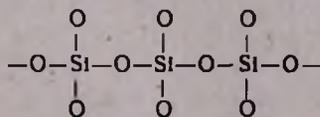


Рис. 5. Изотермы  $\lg z$ —концентрация иона свинца (г/ион/л) для свинцово-силикатных и свинцово-боратных стекол.

из молекулярных образований ортосиликата свинца, частично диссоциированных на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{SiO}_4^{-4}$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию в расплаве сложных смешанных комплексов  $\text{Si}_x\text{O}_y^{-2}$ . При содержаниях  $\text{PbO}$  от 50 до 66,6%, то есть от метасиликата до ортосиликата, в расплаве следует полагать наличие структурных образований двух соединений  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ . Последний образует цепочную структуру



в которых атомы свинца могут играть также и роль мостов. При составах, бедных окисью свинца, последние играют роль разрушителя кремнекислородного каркаса с образованием ионогенных участков, что приводит к повышению проводимости.

Вышеприведенные представления согласуются со взглядами о микронеоднородном строении расплавленных бинарных стеклообразных систем (Евстропьев) и, одновременно, учитывают природу валентных сил

в свинцовых силикатах при распаде кремнекислородного каркаса на анионы.

На рисунке 5 приведены изотермы удельных сопротивлений свинцово-боратных и свинцово-силикатных стекол в зависимости от концентрации иона свинца. Здесь, также как и в случае сравнения щелочно-боратных и щелочно-силикатных расплавов [15], при одинаковой концентрации электропроводящего иона наблюдается повышенное значение электропроводности расплавленных свинцовых боратов по сравнению со свинцово-силикатными. Вместе с тем, как показывают данные работ [8, 10], в твердом состоянии имеет место обратная картина. На рисунке 6 приведен график  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  в широком температурном интервале для двух

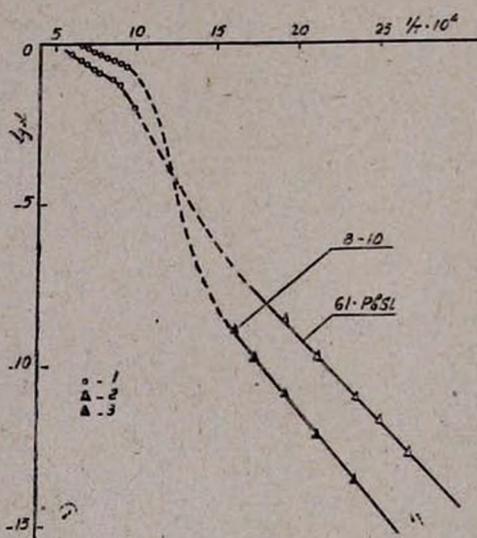


Рис. 6. Зависимость  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для стекол В-10 и 61-PbSi. 1 — наши данные; 2 — данные работы [11]; 3 — данные работы [13].

стекол: одно — свинцово-силикатное, другое — свинцово-боратное, с почти одинаковой концентрацией иона свинца. Приведенные на этом рисунке кривые характеризуются тем, что в области температур, соответствующих высоковязкому состоянию, происходит их пересечение — в твердом состоянии прямая  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  свинцово-силикатного стекла находится выше прямой свинцово-боратного, а в расплавленном состоянии имеет место обратная картина.

Высокое удельное сопротивление твердых боратов по сравнению с силикатами было отмечено и Кузнецовым [16], который это явление объяснил более прочной пространственной сеткой боратов. Следует полагать, что с переходом в расплавленное состояние структура боратов

значительно расслабляется благодаря увеличению частоты переключения ковалентных боро-кислородных связей (Мюллер [17]), в результате чего облегчается движение металлического катиона. Такое представление согласуется с пониженным значением постоянной В уравнения (1) для свинцово-боратных расплавов по сравнению с свинцово-силикатными. Аналогичное объяснение было дано для повышенной проводимости щелочно-боратных расплавов [18].

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 9 II 1967

## ՀԱՆՎԱԾ ԿԱՊԱՐԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԵՎ ԿԱՊԱՐԱ-ԲՈՐԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Օ. Ղ. ԳՅՈՎՉՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է  $PbO-SiO_2$  և  $PbO-B_2O_3$  սիստեմների մի շարք ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը հալված վիճակում: Նշված ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է (1-6) բանաձևերի օգնությամբ: (1) բանաձևը ճիշտ է  $1000^\circ C$ -ից բարձր ջերմաստիճանային սահմանում: Կապարի օքսիդի քանակությունը փոփոխվել է հետևյալ սահմաններում՝ 75—88,1 կշռային տոկոս  $PbO-SiO_2$  սիստեմ ապակիներում և 20—81,2 կշռային տոկոս  $PbO-B_2O_3$  սիստեմի ապակիներում (տես աղույսակ 1 և 2): լց  $\alpha$ -բաղադրություն կորերի վրա հալտնաբերված են կորերի ընթացքի փոփոխություններ՝  $PbO-SiO_2$  սիստեմի ապակիների համար կապարի մետասիլիկատին համապատասխան բաղադրության դեպքում՝ իսկ  $PbO-B_2O_3$  սիստեմի ապակիների համար՝ 50 մոլ տոկոս կապարի օքսիդին համապատասխան բաղադրության դեպքում (տես նկ. 3 և 4): Ցույց է տրված, որ կապարի իոնի նույն կոնցենտրացիայի դեպքում կապարաբորատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը հալված վիճակում ավելի մեծ է, քան կապարա-սիլիկատային ապակիներինը, իսկ պինդ վիճակում՝ ճիշտ հակառակն է (տես նկ. 6): Ցույց է տրված, որ նշված ապակիների մեջ կապարի օքսիդի քանակի ավելացումն ընդհանրապես հանգեցնում է էլեկտրահաղորդականության աճին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костянян и С. О. Налчаджян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 3 (1958).
2. К. С. Евстропьев. ЖФХ, 6, 454 (1935).
3. К. С. Евстропьев. Сб. «Физико-химические свойства тройной системы» АН СССР, Москва-Ленинград, 1949
4. J. O'M. Bockris and G. W. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321, (1956).
5. А. С. Хейнман и Л. И. Рыбакова. Изв. АН СССР, ОТН, 1949, 11, 1685.
6. К. А. Костянян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 161 (1957). К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян. Арм. хим. ж., 19, 567 (1966).

7. К. А. Костянян, К. С. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 409, (1961). К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964). Сб. «Стеклообразное состояние». Труды IV Всесоюзного совещания «Наука» Москва-Ленинград, 1965.
8. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖТФ, 21, 104 (1951).
9. W. C. Phelps, R. E. Grase, J. Metals, 9, 1147 (1957).
10. И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, ЖФХ, 25, 1318 (1951).
11. Ф. Д. Брей. Сб. «Стеклообразное состояние». Труды IV Всесоюзного совещания «Наука», Москва-Ленинград, 1965.
12. К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР (сер. физ.) 4, 616, (1940).
13. О. К. Ботвинкин, Е. В. Черевкова. «Стекло» 1961, 4, 1.
14. J. E. Stanworth, Phys. Prop. of Glass. Oxford, 1950.
15. К. А. Костянян. Изв. АН Арм. ССР ХН, 16, 3 (1963).
16. А. Я. Кузнецов. ЖФХ 35, 1478, (1961).
17. Р. Л. Мюллер. ЖПХ, 26, 363, 1077, (1955).
18. К. А. Костянян. Арм. хим. ж., 19, 471, 557 (1966).