

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

Е. А. ЕРЗНКЯН и К. А. КОСТАНЯН

Исследовано влияние окислов двухвалентных металлов (BeO , MgO , CaO , ZnO , CdO , BaO) на электропроводность литий-силикатного стекла при $1000-1300^\circ$ и содержании 25 и 35 мол. % Li_2O и 6, 12 и 18 мол. % RO . Дано соответствующее теоретическое объяснение.

Исследование проводимости расплавленных щелочно-силикатных стекол показывает, что величина их электропроводности при сравнительно высоких содержаниях щелочных окислов (13—40 мол. %) определяется концентрацией последних.

При этом наблюдается непрерывный рост эквивалентной электропроводности щелочно-силикатных расплавов с повышением концентрации щелочного иона [1]. Размер ионного радиуса щелочного иона не оказывает заметного влияния на величину электропроводности этих расплавов. Ввиду сравнительно высоких значений энергии активации электропроводности щелочно-силикатных расплавов ($\Delta H^* = 31-52$ кдж/моль) объяснение роста проводимости с концентрацией щелочного иона лишь увеличением подвижности щелочных ионов (гротгусовский механизм проводимости [2]) признано недостаточным. На величину электропроводности расплавленных щелочных силикатов основное влияние оказывает концентрация ионогенных узлов кремне-кислородной квазирешетки; при этом с ростом концентрации этих узлов происходит увеличение скорости движения щелочных ионов (не исключается также и движение по гротгусовскому механизму) и повышение степени диссоциации щелочных ионов [1].

Исследование влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость расплавленных щелочно-силикатных стекол представляет практический и теоретический интерес. Известно, что введение окислов двухвалентных металлов в натрий- и калий-силикатные стекла в общем приводит к снижению проводимости расплава: в натриевых стеклах это снижение небольшое [3], а в калиевых—значительное [4]. С этой точки зрения интересно исследование влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость расплавленных литий-силикатных стекол.

Были сварены 4 серии стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ с 25 и 35 мол. % Li_2O и 6, 12 и 18 мол. % RO , где $\text{RO} = \text{BeO}$, MgO , CaO , ZnO , CdO , BaO ; составы стекол приведены в таблице 1.

В бериллиевых и бариевых системах дополнительно изучены стекла с 3, 9 и 15 мол. % RO при постоянном содержании 25 мол. % Li_2O (табл. 2).

Таблица 1

Составы стекол

Окислы	I серия			II серия			III серия			IV серия		
	стекло, №	мол. %	вес. %	стекло, №	мол. %	вес. %	стекло, №	мол. %	вес. %	стекло, №	мол. %	вес. %
Li ₂ O	65	25	14,81	181	25	15,47	188	25	16,18	75	35	22,08
BeO		6	2,98		12	6,22		18	9,75		6	3,17
SiO ₂		69	82,21		63	78,31		57	74,07		59	74,75
Li ₂ O	66	25	14,55	182	25	14,92	189	25	15,27	76	35	21,67
MgO		6	4,68		12	9,59		18	14,73		6	4,97
SiO ₂		69	80,77		63	75,49		57	69,98		59	73,36
Li ₂ O	67	25	14,29	183	25	14,37	190	25	14,43	77	35	21,25
CaO		6	6,43		12	12,92		18	19,48		6	6,83
SiO ₂		69	79,28		63	72,71		57	66,09		59	71,92
Li ₂ O	68	25	13,88	184	25	13,57	191	25	13,26	78	35	20,61
ZnO		6	9,08		12	17,75		18	26,01		6	9,62
SiO ₂		69	77,04		63	68,68		57	60,73		59	69,77
Li ₂ O	69	25	13,19	185	25	12,31	192	25	11,53	79	35	19,52
CdO		6	13,61		12	25,40		18	35,67		6	14,39
SiO ₂		69	73,20		63	62,29		57	52,80		59	66,09
Li ₂ O	70	25	12,85	186	25	11,73	193	25	10,78	80	35	19,00
BaO		6	15,84		12	28,90		18	39,84		6	16,71
SiO ₂		69	71,31		63	59,37		57	49,38		59	64,29

Таблица 2

Окислы	Стекло, №	Мол. %	Вес. %	Стекло, №	Мол. %	Вес. %	Стекло, №	Мол. %	Вес. %
Li ₂ O	121	25	14,53	123	25	15,15	125	25	15,82
BeO		3	1,46		9	4,56		15	7,94
SiO ₂		72	84,01		66	80,29		60	76,24
Li ₂ O	126	25	13,52	128	25	12,27	130	25	11,24
BaO		3	8,32		9	22,67		15	34,60
SiO ₂		72	78,16		66	65,06		60	54,16

Стекла варились из промытого кварцевого песка (авдеевского) и чистых реактивов: углекислых лития, магния, кальция, кадмия, бария, окислов бериллия и цинка. Варка производилась в 0,4 л корундовых или 1 л кварцевых тиглях в пламенной печи, отапливаемой керосином. Измерение электропроводности производилось в температурном интервале 900—1300° методом моста переменного тока, описанным в работе [5].

В таблице 3 приведены значения удельного сопротивления измеренных стекол. Зависимость удельной электропроводности некоторых из исследованных стекол от температуры представлена на рисунке 1 в виде графика $\lg \kappa - \frac{1}{T}$. Прямолинейный ход этого графика говорит о том, что температурная зависимость электропровод-

Таблица 3

Значения удельного сопротивления в ом·см стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$
(составы в табл. 1 и 2)

Стекло, №	Температура, °C				Стекло, №	Температура, °C			
	1000	1100	1200	1300		1000	1100	1200	1300
65	2,10	1,50	1,20	1,00	188	1,60	1,20	0,95	0,80
66	2,35	1,60	1,20	1,10	189	1,70	1,25	1,00	0,90
67	2,40	1,70	1,30	1,10	190	2,20	1,60	1,25	1,00
68	2,05	1,40	1,05	0,95	191	1,90	1,20	0,90	—
69	1,90	1,40	1,10	1,00	192	1,40	1,10	0,95	0,80
70	2,80	2,10	1,60	1,30	193	3,50	2,50	2,00	1,75
181	1,60	1,30	1,00	0,90	75	0,80	0,60	0,50	0,40
182	2,05	1,60	1,40	1,10	76	0,90	0,60	0,50	0,40
183	2,05	1,45	1,20	0,95	77	0,90	0,70	0,60	0,50
184	1,75	1,30	1,00	0,95	78	0,70	0,60	0,50	0,40
185	1,50	1,20	0,90	0,85	79	0,80	0,60	0,50	0,40
186	2,50	1,90	1,50	1,20	80	0,90	0,70	0,65	0,55
121	2,10	1,45	1,20	0,95	126	2,70	1,80	1,30	1,10
123	2,00	1,40	1,20	1,00	128	2,40	1,75	1,35	1,15
125	1,90	1,40	1,10	1,00	130	3,90	2,75	2,05	1,70

ности исследованных стекол хорошо подчиняется уравнению простой экспоненты, которая в логарифмированном виде пишется:

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

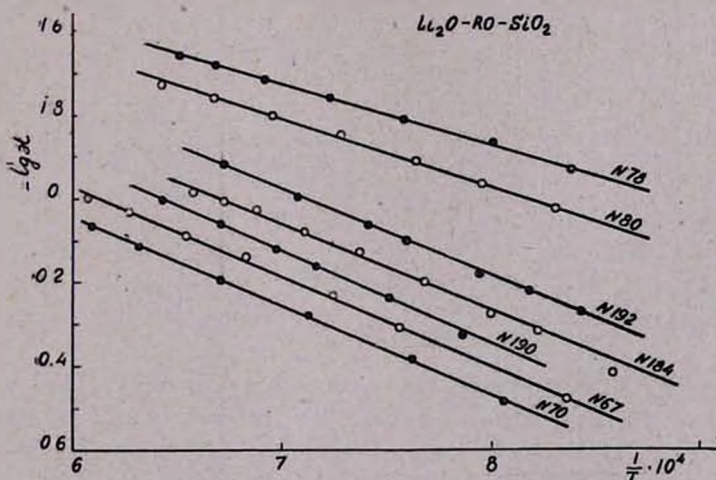


Рис. 1.

Значительное влияние на проводимость оказывает кристаллизация расплава. Некоторые из выбранных составов подверглись кристаллизации. На графике $\lg \kappa - \frac{1}{T}$, как видно из рисунка 2, кристаллизация приводит к скачкообразному снижению проводимости, в то время как для некристаллизующихся составов при переходе в

высоковязкое состояние происходит плавное изменение графика $\lg \eta - \frac{1}{T}$.

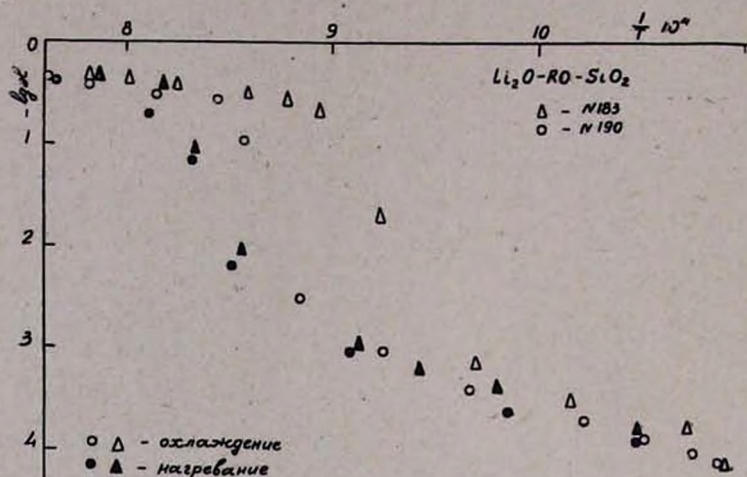


Рис. 2.

Значения коэффициентов A и B уравнения (1) приведены в таблице 4.

Таблица 4

Стекло, №	A	B	Стекло, №	A	B	Стекло, №	A	B	Стекло, №	A	B
65	1,20	1870	181	1,36	2000	188	1,44	2100	75	1,29	1500
66	1,11	1800	182	1,10	1800	189	1,50	2200	76	1,48	1800
67	1,29	2100	183	1,36	2100	190	1,55	2400	77	1,38	1700
68	1,30	2000	184	1,41	2100	191			78	1,29	1450
69	1,22	1900	185	1,30	1900	192	1,49	2100	79	1,31	1500
70	1,15	2000	186	1,25	2100	193	1,42	2500	80	1,31	1600
121	1,36	2100	123	2,16	3100	125	1,31	2000			
126	1,42	2300	128	1,49	2400	130	1,46	2600			

На рисунке 3 показаны изотермы проводимостей (1100 и 1300°C) литий-силикатных расплавов при замене кремнезема окислами двухвалентных металлов (содержание окиси лития постоянное—25 мол. %).

Как видно из приведенных данных, введение окислов бериллия, магния, кальция цинка и кадмия (до 18 мол. %) приводит к небольшому увеличению проводимости. При этом сравнительно более сильное повышение наблюдается при введении окислов цинка и кадмия. Несколько отличным является поведение окиси бария: введение его до 10—12 мол. % практически не влияет на проводимость расплавленного литий-силикатного стекла, а дальнейшее введение приводит к снижению проводимости.

Сходную картину наблюдаем в серии стекол с 35 мол. % Li_2O . Здесь, как видно из рисунка 4, введение окислов двухвалентных металлов также приводит к увеличению проводимости, причем в общем более значительному, чем в предыдущем случае. Например, при введении 6 мол. % ZnO в стекло с 25 мол. % Li_2O $\Delta \lg \rho = 0,06$, а с 35 мол. % Li_2O $\Delta \lg \rho = 0,17$.

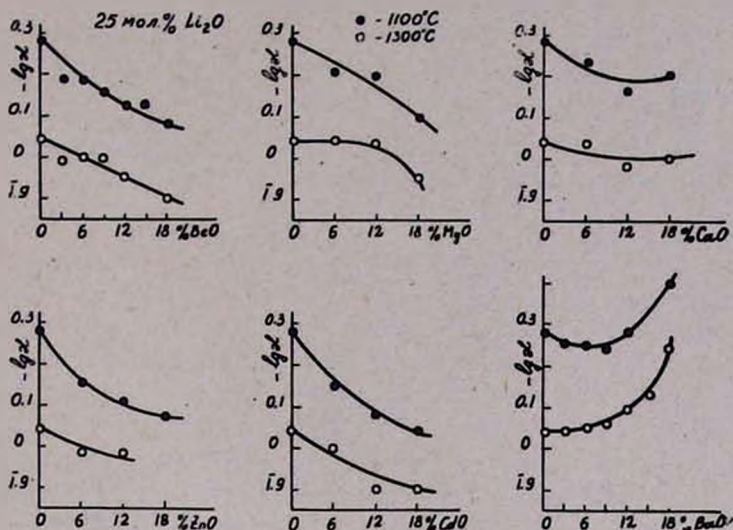


Рис. 3.

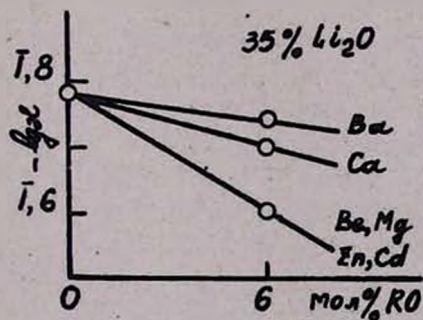
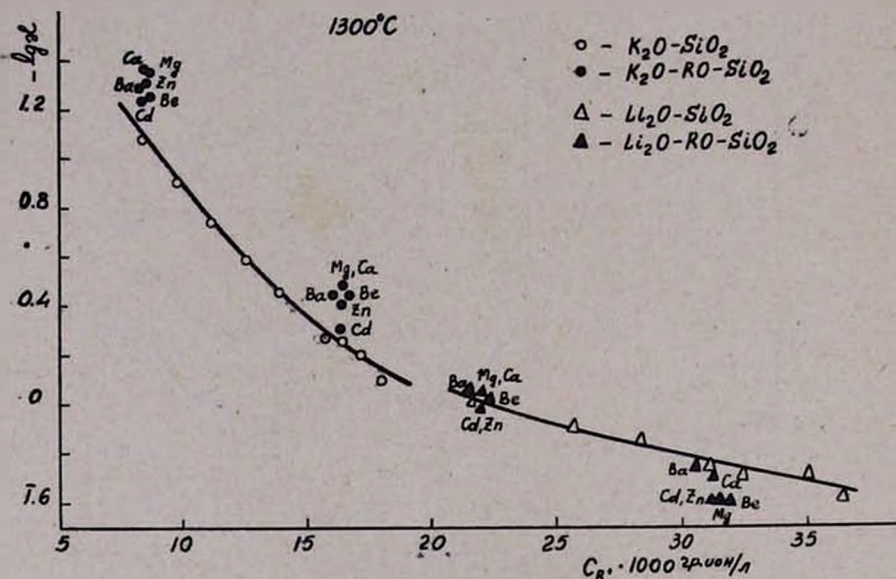


Рис. 4.

Для более строгой оценки влияния состава расплавленного стекла на электропроводность необходимо исходить из концентрации электропроводящего иона в единице объема [6]. На рисунке 5 показана изотерма (1300°C) $\lg \kappa$ в зависимости от концентрации щелочного иона (в г-ион/см^3) для исследованных стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ и для калиевых стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ по нашим данным, взятым из работы [4].

Приведенные данные показывают, что если введение окислов двухвалентных металлов в калиевое стекло независимо от concentra-

ции щелочного иона приводит к повышению сопротивления расплава. то в литевых стеклах влияние этих окислов несколько сложнее: при сравнительно низких концентрациях иона лития окислы двухвалентных металлов почти не влияют на электропроводность, в то время как при высоких концентрациях иона лития эти окислы приводят к повышению проводимости.



При интерпретации влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно-силикатных расплавов необходимо исходить из двух факторов: а) поляризации кислородных ионов катионами двухвалентных металлов и ее влияния на подвижность щелочных ионов (Евстропьев, Мазурин [7]), б) участия самих двухвалентных катионов в процессе проводимости. Первый фактор имеет преимущественное значение в твердом состоянии стекла. С переходом в расплавленное состояние растет роль второго фактора.

Поляризующее действие двухвалентного катиона на кислородный ион зависит от ионного радиуса катиона и от конфигурации электронной оболочки. Катионы с электронной оболочкой благородного газа значительно меньше поляризуют кислородный ион, чем катионы без такой оболочки; следовательно, оказывают более сильное тормозящее действие на движение щелочного иона, и, одновременно, ввиду более слабого взаимодействия с окружающими кислородными ионами, легче могут быть „вовлечены“ в процесс переноса электрического тока.

Одновременно происходит и обратное влияние: щелочные ионы также поляризуют кислородные ионы, что оказывает действие на движение двухвалентного иона. И так как ионные радиусы щелочных

ионов сильно отличаются друг от друга, то их действие на двухвалентные катионы будет различным в литий-, натрий- и калий-силикатных стеклах. Наименьшее участие в процессе проводимости следует ожидать в калий-силикатных расплавленных стеклах. В литий-силикатных, наоборот, сравнительно сильное взаимодействие между ионами лития и кислорода увеличивает подвижность двухвалентных катионов, обеспечивая тем самым более высокую долю участия их в процессе проводимости.

Такой вывод находит хорошее подтверждение в исследованиях чисел переноса в расплавах $R'_2O-RO-4SiO_2$ (Малкин [8]), согласно которым числа переноса двухвалентных катионов $\mu_{R^{++}}$ в литиевых расплавах наибольшие, в калиевых—наименьшие, а в натриевых занимают промежуточное положение

$$\mu_{R^{++}}^{лит} > \mu_{R^{++}}^{натр} > \mu_{R^{++}}^{кал}.$$

В закономерностях влияния окислов двухвалентных металлов на электропроводность щелочно-силикатных расплавов большую роль играет, по-видимому, и концентрация самого щелочного иона. Как видно из рисунка 5, введение окислов двухвалентных металлов в щелочно-силикатные расплавы соответствует различным концентрациям щелочных ионов: при калий-силикатных расплавах концентрация иона калия меньше, чем при литий-силикатных. С увеличением же концентрации щелочного иона кремнекислородная квазирешетка подвергается большему раздроблению, увеличиваются ионогенные участки в ней, появляются отдельные кремнекислородные комплексные анионы, и структура расплава становится близкой к солеобразной. Это обстоятельство также должно привести к увеличению подвижности двухвалентных ионов.

Следует учесть, что обнаруженные закономерности справедливы, когда концентрация щелочного иона больше концентрации двухвалентного иона. В рассматриваемом нами случае при 25 мол. % Li_2O концентрация иона лития равна $0,022 \text{ г-ион/см}^3$, а при 35 мол. % Li_2O $0,031 \text{ г-ион/см}^3$, в то время как 18 мол. % окислов двухвалентных металлов соответствует концентрации двухвалентного иона $0,0075-0,0084 \text{ г-ион/см}^3$. При равенстве концентраций щелочных ионов и ионов двухвалентных металлов или когда содержание двухвалентных металлов больше щелочных, закономерности влияния состава на электропроводность будут иными.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՐ

Ե. Ա. ԵՐԶՆԿՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է երկարժեք մետաղների օքսիդների (BeO , MgO , CaO , ZnO , CdO , BaO) ազդեցությունը լիթիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա $1000-1300^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ Li_2O և RO տարբեր քանակների դեպքում:

Ցույց է տրված, որ նշված օքսիդների ավելացումը լիթիում իոնի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում չի ազդում էլեկտրահաղորդականության վրա, բացի բարիումի օքսիդից, որի 12 մոլ. % -ից բարձր ավելացումը իջեցնում է լիթիում-սիլիկատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը: Լիթիում իոնի մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում նշված օքսիդները բարձրացնում են էլեկտրահաղորդականությունը:

Հիմնային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա երկարժեք իոնների ազդեցությունը բացատրված է հիմնային իոնների շարժունակության վրա նրանց բեռնացման արգելակումով և երկարժեք իոնների էլեկտրահաղորդականության պրոցեսում ունեցած մասնակցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *Արմ. хим. ж.*, 20, 358 (1967).
2. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 319 (1953).
3. Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Տաակյան, Յ. Մ. Ասետիսյան, ՏՃ. «Электрические свойства и строение стекла», Материалы к IV Всесоюзному совещанию по стеклообразному состоянию, Изд. «Химия», Москва — Ленинград 1964, стр. 39; Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Տաակյան, *Արմ. хим. ж.*, 19, 643 (1966). Կ. Ա. Կոստանյան, Յ. Մ. Ասետիսյան, *Արմ. хим. ж.*, 19, 330 (1966).
4. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *ДАН АрмССР*, 43, 5 (1966).
5. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 17, 613 (1964).
6. Բ. Լ. Мюллер, *ФТТ*, 2, 1339 (1960).
7. Օ. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, *Тр. ЛТИ им. Ленсовета*, вып. 62, Ленинград 1962.
8. В. И. Малкин, Физическая химия расплавленных солей и шлаков, *Тр. Всесоюзного совещания, Металлургиздат, Москва*, 1962, стр. 376.