

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.311+666.1122

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
 СТЕКОЛ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Р. С. САРИНГЮЛЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Поступило 16 III 1970

Исследована температурная зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) стекол системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  в широком интервале температур. Показана близость значений предэкспоненциальных множителей электропроводности в твердом и расплавленном («стабильных») состояниях для силикатных, боратных и германатных стекол. Сделан вывод о том, что основные положения теории электропроводности [1, 2] для твердых стекол остаются справедливыми и для расплавленного состояния. Наблюдаемые иногда отклонения экспериментальных значений предэкспоненциального множителя ( $A_x$ ) от расчетных на базе теории Мюллера заключаются чаще всего в произвольной обработке экспериментальных данных из-за неизвестности температурной границы перехода стекла в лабильное состояние.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 7.

Температурная зависимость удельной электропроводности стекол чаще всего описывается уравнением экспоненты

$$\lg \kappa = A_x - \frac{H_x}{RT}, \quad (1)$$

где  $A_x$  и  $H_x$  в твердом (стабильном) состоянии стекол и при достаточно высоких температурах расплавленного (также условно «стабильного») состояния—постоянные, а в переходной температурной области—функции температуры.

Такая экспериментально устанавливаемая для основных классов кислородсодержащих стекол форма температурной зависимости электропроводности до сих пор не получила единой теоретической интерпретации и удовлетворительного обоснования.

Мюллер [1], анализируя данные Бокриса [3] по электропроводности расплавленных щелочных силикатов, впервые отмечает тождественность предэкспоненциального множителя в выражении (1) в стабильном твердом и расплавленном состояниях. Неизменность предэкспоненциального множителя и небольшое уменьшение «эффективной» (по [2]) энер-

гии активации  $E_x$  при переходе от твердого (стабильного) состояния в расплавленное свидетельствует, по Мюллеру, о сохранении в расплаве того же механизма подвижности катионов, что и в твердых стеклах, а также о преобладающей роли энергии диссоциации  $\Delta F$  в процессе проводимости расплавленных стекол. Исчезновение энтропийного эффекта диссоциации  $\Delta S_x$  при переходе от лабильного состояния стекла к жидкому объясняется интенсификацией всестороннего беспорядочного термического колебательного движения атомов, в связи с чем процесс диссоциации не вводит сколь-либо значительных изменений в степень упорядоченности среды, в которой происходит диссоциация, и не зависит от температуры, поэтому не отражается на энтропии активации электропроводности. Однако до сих пор применение теории электропроводности Мюллера для расплавленных стекол было ограничено из-за наблюдаемого расхождения расчетных величин предэкспоненциального множителя с его экспериментальными значениями.

Таблица 1

№№ стекол	Составы стекол*				Плотность стекл в расплаве, г/см <sup>3</sup>	Значения предэкспоненциального множителя		
	мол. %		вес. %			экспериментальные		расчетные $A_x^T$
	K <sub>2</sub> O	PbO	K <sub>2</sub> O	PbO		в распл. сост. $A_x^T$	в тверд. сост. $A_x^{T0}$	
10	10,0	—	28,1	—	2,18	1,6	2,0	1,9
11	20,0	10,0	22,6	26,9	2,72	2,0	2,0	2,0
12	20,0	20,0	19,1	44,8	3,26	2,2	2,2	2,2
13	20,0	30,0	16,2	57,8	3,79	2,3	—	2,3
14	20,0	40,0	14,2	67,6	4,16	2,4	2,6	2,4
15	30,0	10,0	32,6	25,8	2,68	2,0	—	2,0
16	10,0	10,0	11,8	28,0	2,80	1,8	—	1,9
18	40,0	—	51,1	—	2,13	2,1	2,2	2,2
19	10,0	30,0	8,4	59,6	3,94	2,4	—	2,4
20	—	40,0	—	71,2	4,76	2,6	—	2,6
22	10,0	20,0	9,9	46,4	3,22	2,2	—	2,2
23	10,0	40,0	7,3	69,4	4,56	2,5	—	2,5
24	10,0	50,0	6,5	77,0	5,12	2,6	—	2,6
25	30,0	20,0	27,4	43,4	3,20	2,2	—	2,2
27	—	30,0	—	61,5	4,16	2,5	—	2,5
28	30,0	—	40,2	—	2,16	1,8	2,0	2,1
29	—	50,0	—	78,8	5,08	2,7	—	2,7
30	—	60,0	—	84,8	5,68	2,8	—	2,8
32	18,0	5,0	22,8	15,0	2,49	1,5	1,9	1,8
33	13,3	16,7	13,6	40,6	3,14	1,8	—	2,1
34	11,0	22,5	10,3	50,0	3,36	2,2	—	2,2
35	10,0	25,0	9,1	53,5	3,48	2,2	—	2,2
36	9,0	27,5	7,8	56,9	3,80	2,3	—	2,3
37	7,7	30,8	6,4	60,8	3,95	2,4	2,5	2,4
38	6,7	33,3	5,4	63,7	4,22	2,5	—	2,4
39	5,0	37,5	3,8	68,1	4,49	2,4	—	2,5
40	2,8	43,0	2,0	73,2	4,20	2,6	—	2,6
41	1,7	45,8	1,2	75,5	4,36	2,6	—	2,6

\* Приведено содержание окислов металлов, остальное SiO<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы является попытка анализа причин этнх расхождений и проверка основных экспериментально-теоретических соотношений теории Мюллера для электропроводности стекол системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  и других стекол в широком интервале температур.

Составы (синтетические) исследованных стекол приведены в таблице 1. Методики получения стекол и измерения удельной электропроводности и плотности описаны нами ранее [4]. Результаты измерения электропроводности исследованных стекол в широком интервале температур приведены в таблице 2. Экспериментальные значения плотности в расплаве и предэкспоненциального множителя уравнения (1) —  $A_1^p$  и  $A_1^t$  (соответственно в расплавленном и для некоторых стекол в твердом состоянии) приведены в таблице 1.

Таблица 2

Значения  $-\lg \gamma$  стекол  $K_2O-PbO-SiO_2$ 

№№ стекол	Температура, °C											
	1400	1300	1200	1100	1000	900	800	700	600	500	400	300
10	0,23	0,35	0,48	0,62	0,82	1,03	1,36	1,75	2,29	3,08	4,06	5,12
11	0,20	0,34	0,49	0,68	0,90	1,14	1,43	1,78	2,43	3,38	4,73	6,06
12	0,06	0,20	0,36	0,55	0,77	1,02	1,32	1,76	2,39	3,38	—	—
13	—	0,03	0,19	0,37	0,59	0,84	1,16	1,61	2,31	3,36	4,97	—
14	—	—	0,14	0,32	0,54	0,77	1,08	1,48	3,54	4,36	5,40	6,81
15	—	—	0,02	0,16	0,34	0,54	0,77	1,09	1,60	2,29	3,43	5,32
16	1,22	1,42	1,63	1,88	2,17	2,51	2,92	3,53	4,34	5,44	6,73	—
18	—	—	—	0,10	0,07	0,25	0,47	0,78	1,28	1,92	2,52	3,36
19	0,58	0,76	0,97	1,22	1,51	1,91	2,42	3,15	4,19	5,53	—	—
20	0,72	0,92	1,16	1,43	1,76	2,34	3,00	4,08	5,46	6,77	—	—
22	0,95	1,15	1,38	1,64	1,94	2,29	2,74	3,35	4,26	5,47	—	—
23	—	0,30	0,49	0,70	0,96	1,26	1,70	2,35	3,40	5,00	6,82	—
24	—	—	—	—	0,50	0,77	1,14	1,65	2,32	4,30	—	—
25	—	—	—	0,03	0,21	0,42	0,66	0,99	1,44	2,26	3,44	—
27	1,02	1,24	1,49	1,77	2,12	2,50	3,13	4,00	5,23	6,32	—	—
28	0,11	0,00	1,13	0,26	0,43	0,62	0,84	1,18	1,69	2,36	3,19	4,13
29	—	0,34	0,55	0,79	1,07	1,45	2,02	2,90	4,04	5,56	7,45	—
32	0,42	0,53	0,67	0,83	1,02	1,30	1,64	2,09	2,67	3,47	4,58	5,72
33	0,87	1,04	1,24	1,46	1,76	2,14	2,59	3,20	4,10	5,32	6,91	—
34	0,93	1,12	1,35	1,60	1,91	2,35	2,90	3,64	4,60	5,85	—	—
35	0,90	1,10	1,33	1,58	1,94	2,18	2,95	3,76	4,75	6,03	—	—
36	0,90	1,10	1,33	1,59	1,95	2,45	3,08	3,92	5,05	7,47	—	—
37	0,71	0,91	1,13	1,38	1,72	2,22	2,87	3,72	4,89	6,40	8,07	—
38	0,73	0,94	1,17	1,44	1,75	2,24	2,91	3,82	5,00	6,50	—	—
39	0,55	0,73	0,95	1,19	1,54	1,96	2,63	3,51	4,83	6,40	8,10	—
40	—	0,04	0,23	0,44	0,69	0,98	1,34	1,91	2,74	4,02	5,71	—
41	—	0,04	0,23	0,43	0,68	0,96	1,37	1,95	2,74	4,10	5,90	—

Экспериментальные значения  $A_x$  получены графической экстраполяцией прямолинейных участков кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  к оси ординат (значения  $\lg \kappa$  при  $\frac{1}{T} = 0$ ). Следует заметить, что такая экстраполяция и расчет по методу минимальных отклонений содержат в себе субъективный фактор, так как, во-первых, границы прямолинейности не известны, во-вторых, имеется определенный разброс экспериментальных точек, в-третьих, при очень высоких температурах и малых значениях сопротивлений ошибка измерения гораздо больше и носит систематический характер, поэтому имеется некоторый произвол в проведении прямой через экспериментальные точки. В таблице 2 жирной чертой показана примерная граница прямолинейного участка кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для расплавленных стекол. Наши расчеты показали, что при минимальном разбросе экспериментальных точек и без учета ошибок только из-за неизвестности границы прямолинейности кривой возможны изменения  $A_x$  на одну единицу и более. Если же принять при этом возможность 10%-ной относительной ошибки, то  $A_x$  уже будет колебаться на две единицы и более. Ошибки же измерения удельной электропроводности в расплаве часто бывают гораздо больше.

### Обсуждение результатов

Уравнение Мюллера для удельной электропроводности, лимитируемой активированными диссоциированными катионами, для среды полярных структурных элементов имеет вид:

$$\kappa = \frac{\delta^2 \nu z^2 e^2}{3kT} \cdot n \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{3kT}\right) = \frac{\delta^2 \nu z^2 e^2}{3kT} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\delta$  — единичное смещение катиона;  $\nu$  — частота термических колебаний, величина порядка  $10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ;  $z$  — валентность катиона;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $n$  — число полярных структурных элементов (равное общему числу катионов) в 1 мл объема стекла,  $E_a$  — энергия активации.

Для твердых силикатных стекол при  $\delta = 3 \text{ \AA}$  и температуре  $500^\circ\text{K}$  получаем

$$\kappa = 6,8 \cdot 10^3 z^2 [\text{Me}] \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $[\text{Me}]$  — концентрация катионов в моль/мл.

Логарифм предэкспоненциального множителя выражения (3) для двухкомпонентных щелочно-силикатных стекол равен

$$A_x = 3,83 + 2 \lg z + \lg [\text{Me}]. \quad (4)$$

При температурах расплавленного состояния в предэкспоненциальный множитель выражения (2) можно ввести поправку на температуру; изменения величин  $\delta$  и  $n$  незначительны. Следует отметить, что и поправка на температуру (при  $T = 1500^\circ\text{K}$  в (4) получим 3,4 вместо 3,83) не существенна, ибо  $\gamma$  вводится с точностью до порядка величины и склонна расти с температурой. В наших дальнейших расчетах мы пренебрегаем этой поправкой.

Для стекол системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  (и подобных систем) в структуре можно выделить наряду с неполярными единицами типа  $\text{SiO}_4$ , также полярные структурные элементы типа  $\text{SiO}_4\text{O}^-\text{K}^+$  и  $(\text{SiO}_4\text{O}^-)_2\text{Pb}^{2+}$ , общая концентрация которых  $n$  обусловлена содержанием как окисла калия, так и свинца.

При расчете теоретических значений  $A_x^\Gamma$  для стекол с большим содержанием  $\text{PbO}$  влияние концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на величину  $n$  и соответственно  $A_x$  может быть значительным. Для учета этого влияния  $A_x$  можно рассчитать по правилу аддитивности [5]:

$$A_x^\Gamma = aA_{x(\text{K}^+)} + (1-a)A_{x(\text{Pb}^{2+})}, \quad (5)$$

где  $a$  — в первом приближении весовая доля общего содержания металлических окислов.

Тогда, согласно (4),

$$A_{x(\text{K}^+)} = 3,8 + \lg [\text{K}] \quad (6)$$

$$A_{x(\text{Pb}^{2+})} = 4,4 + \lg [\text{Pb}],$$

где  $[\text{K}]$  и  $[\text{Pb}]$  — концентрации соответствующих катионов в *моль/мл.*

В таблице 1 приведены значения расчетных величин  $A_x^\Gamma$ . Данные этой таблицы свидетельствуют о хорошем соответствии теории эксперименту и близости предэкспоненциальных множителей в твердом и расплавленном состояниях для исследованной нами системы. Мазурина [6] получила близкие значения при сравнении предэкспоненциальных множителей в расплаве и в твердом состоянии для стекол систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$  (исследовано около 50 стекол). Близкие значения  $A_x$  в твердом и расплавленном состояниях получаются для бинарных щелочно-силикатных стекол [7].

Мы имели возможность сравнения рассчитанных нами значений  $A_x^\Gamma$  для некоторых двух- и трехкомпонентных боратных и германатных стекол с экспериментальными значениями  $A_x$  в расплавленном и твердом состояниях\*. Результаты этого сравнения приведены в таблице 3. Следует заметить, что мы располагали для расплавленных боратных стекол значениями электропроводности при температурах не выше  $1100^\circ$ ; при этом, видимо, стабильное расплавленное состояние достигается при

\* Измерения электропроводности боратных и германатных стекол произведены соответственно Е. А. Еркинян и А. Д. Акопян.

Таблица 3

Молекулярный состав стекла*	Значения предэкспоненциального множителя		
	расчетные	экспериментальные	
		$A_x^T$	$A_x^P$
10Li 90B	2,0	1,8	2,0
10K 90B	1,8	1,7	1,5
5Na 95Ge	1,8	1,8	1,7
10Na 90Ge	1,7	2,3	1,7
25Na 75Ge	2,0	1,7	1,5
10Li 10Ca 80B	1,6	1,5	2,3
10Li 20Cd 70B	2,0	1,8	2,0
20Li 10Be 70B	1,8	1,4	1,8
20Li 10Zn 70B	1,8	1,4	1,8
20Li 20Ca 60B	1,9	1,5	1,9
20Li 20Ba 60B	1,9	1,5	1,9
10K 10Mg 80B	1,5	2,0	1,5
10K 10Zn 80B	1,5	1,1	1,5
10K 20Cd 70B	1,9	2,5	1,9
20Na 10Zn 70Ge	2,0	2,3	2,3
20Na 30Zn 50Ge	2,3	2,1	2,4
20Na 20Ba 60Ge	2,1	2,4	2,1
20Na 30Ba 50Ge	2,3	2,0	2,5
50Na 20Ca 60Ge	2,1	2,1	2,0
20Na 10Ca 70Ge	2,0	2,4	1,9

\* Окислы обозначены символом металла: В— $B_2O_3$ ,  
К— $K_2O$  и т. п.

сравнительно высоких температурах (выше  $1000^\circ$ ), поэтому при ориентации на расчетное значение  $A_x^T$  прямолинейный участок кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  охватывал лишь 4—5 экспериментальных точек. Без ориентации на расчетное значение  $A_x^T$  в зависимости от того, сколько экспериментальных точек охватывается прямой (какой температурный интервал), получаются весьма отличные друг от друга значения  $A_x^P$ . Для получения явного прямолинейного участка  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  у боратных стекол, видимо, нужны значения электропроводности при более высоких температурах. К сожалению, в литературе таковых мы не нашли. Обработка экспериментальных данных по электропроводности трехкомпонентных боратных и германатных стекол показала, что здесь также при расчете предэкспоненциального множителя необходим учет поля-

ризирующего действия двухвалентных ионов и предложенный нами метод (формула 5) расчета и здесь оправдан. На рисунке приведены графики  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для некоторых свинцово-силикатных, боратных и германатных стекол. Для всех стекол наблюдается близость экспериментальных значений  $A_x$  в расплаве и в твердом состоянии, а также хорошее соответствие их с расчетными значениями предэкспоненциального множителя.

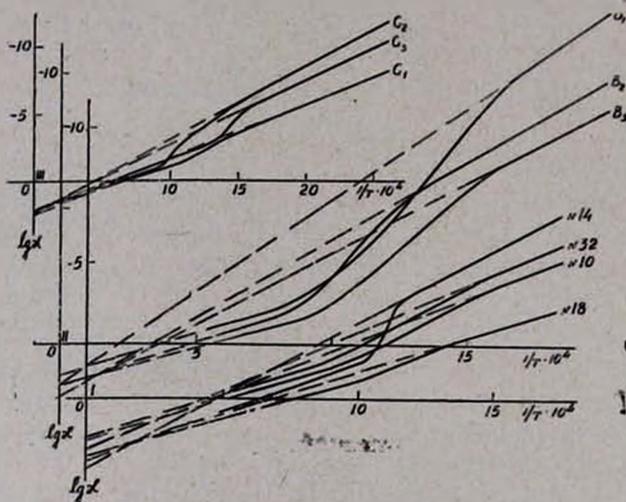


Рис. Кривые  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  в широком интервале температур:

I — стекла системы  $K_2O-PbO-SiO_2$  (табл. 1); II — боратные стекла —  $B_1$  — 10K 10Zn 80B,  $B_2$  — 10Li 20Cd 70B,  $B_3$  — 20Li 20Ba 60B; III — германатные стекла —  $G_1$  — 20Na30Zn50Ge,  $G_2$  — 20Na30Ba50Ge,  $G_3$  — 20Na20Ca60Ge.

Таким образом, обработанный нами экспериментальный материал подтверждает предположение о «безэнтропийности» процесса проводимости в расплавленных силикатных, боратных и германатных стеклах. Величина эффективной энергии активации электропроводности  $E_x$  будет определяться в широком интервале температур единым уравнением

$$E_x = 2,3 R (A_x - \lg \kappa) T \quad (7)$$

при почти неизменном значении  $A_x$ .

Основные же причины наблюдаемых отклонений экспериментальных значений предэкспоненциального множителя от расчетных мы склонны видеть, наряду с ошибками измерения, в неправильной обработке экспериментальных данных.

Трудности обработки, как мы уже указывали, заключаются в неизвестности границ «стабильного» расплавленного состояния, где справедливо уравнение простой экспоненты. Если переход из стабильного

твёрдого состояния в лабильное осуществляется примерно при температурах стеклования, и участок прямолинейности на кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  для твёрдого состояния достаточно большой, то при переходе из лабильного состояния в «стабильное» расплавленное температура перехода неизвестна и прямолинейный участок чаще всего ограничен ввиду отсутствия более высокотемпературных данных. В условиях расплавленного состояния ориентация на расчетное значение  $A_x$  позволит избежать многих ошибок при обработке и послужит выявлению природы температуры второго перехода из лабильного в «стабильное» расплавленное состояние, которое несомненно представляет большой интерес.

Применение теории Мюллера для электропроводности расплавленных стекол позволит обосновать температурную зависимость электропроводности в ширком интервале температур. S-образная форма кривой  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  с двумя прямолинейными участками в стабильных (твёрдом и расплавленном) состояниях непосредственно вытекает из основных предпосылок теории.

**ԱՅՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱԿԱՅՔՈՒՄ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՍՏՆԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Ռ. Ս. ՍԱՐԻՆՅՑՈՒՆՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Փորձնական և գրականության տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային էքսպոնենցիալ կախումը կարծր և հալված սիլիկատային, բորատային և գերմանատային սիստեմների ապակիների համար բնորոշվում է նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի ( $A_x$ ) մոտ նշանակություններով:

Այդ փաստը թույլ է տալիս կարծր ապակիների էլեկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսությունը տարածել նաև հալված վիճակի վրա, որի համար հաղորդականության պրոցեսը, ինչպես և կարծր ապակիների համար, ընթանում է առանց էնտրոպիայի փոփոխության:  $M_2O$  և  $MO$  տիպի օքսիդներ պարունակող ապակիների էլեկտրահաղորդականության նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի նշանակությունների հաշվման ժամանակ երկվալենտ իոնների ազդեցության հաշվառման համար առաջադրված է օգտվել ադիտիվության բանաձևով: Ըստ Մյուլլերի, հալված ապակիների  $A_x$  փորձնական և հաշվարկած նշանակությունների տարբերությունը հաճախ կարող է լինել լաբիլ վիճակի ջերմաստիճանային վերին սահմանի անհայտ լինելու պատճառով:

Փորձնական տվյալների մշակման ժամանակ  $A_x$ -ի հաշվարկային նշանակություններով կողմնորոշվելը բերում է հալած ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախման ավելի ճշգրիտ արտահայտության:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, ЛГУ, Л., 1968.
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Тр. ЛТИ, вып. 62, Л., 1962.
3. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson, Trans. Farad. Soc., 48, 75 (1952).
4. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 1043 (1969).
5. К. С. Евстропьев, Сб. Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем, под ред. И. В. Гребенщикова, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1949, стр. 83.
6. Е. К. Мазурин, Канд. дисс. ЛТИ, Ленинград, 1967.
7. К. А. Костанян, Докт. дисс. ЛТИ, Ленинград, 1968.