

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 53.5+537.311+666.1127

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЯН и Е. А. ЕРЗНҚЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 VIII 1969

Исследована температурная зависимость электропроводности литиевых и калиевых боратных стекол в широком температурном интервале. Показано, что выше температуры стеклования зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной абсолютной температуры представлена плавной кривой с выпуклостью в сторону высоких проводимостей. Предложено уравнение для расчета удельной электропроводности исследованных стекол в указанном интервале температур. Дано структурное объяснение наблюдаемому явлению.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 11.

Исследование электропроводности стекол в широком температурном интервале (от твердого до расплавленного состояния) позволяет получить косвенную информацию о структурных превращениях, происходящих в стекле в процессе его твердения.

Имеющиеся литературные данные, относящиеся главным образом к силикатным стеклам, показывают, что температурная зависимость электропроводности стекол в координатах $\lg \kappa - 1/T$ выражается вытянутой S-образной кривой с тремя прямолинейными участками, отвечающими твердому, высоковязкому (аномальная область температур) и расплавленному состояниям [1]. Вопрос о том, насколько указанная картина температурного хода является общей для кислородных стекол, требует дополнительных исследований с различными стеклообразующими окислами.

Известно, что зависимость электропроводности сравнительно простых боратных стекол от состава во многом сходна с силикатными. В то же время имеются значительные отличия, особенно по влиянию окислов двухвалентных металлов как в твердом, так и в расплавленном состояниях [2—6].

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости боратных стекол ($\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$), составы которых приведены в [6].

На рисунке 1 показана зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ для нескольких боратных стекол от температур твердого состояния до расплавленного. Из приведенных графиков видно, что для рассматриваемых боратов зависимость $\lg \kappa - 1/T$ прямолинейна лишь в области твердого состояния. С переходом в аномальную область температур, вблизи T_g в боратных стеклах, как и в силикатных, наблюдается отклонение от

прямолинейного хода. Но, в отличие от силикатных, температурный ход электропроводности боратных стекол выше температур твердого состояния характеризуется отсутствием более или менее четко выраженных прямолинейных участков на графике $\lg \kappa - 1/T$ и представлен плавной кривой с выпуклостью в сторону высоких проводимостей. Для сравнения на рисунке 2 приведен график $\lg \kappa - 1/T$ для нескольких силикатных стекол, на котором видны четкие прямолинейные участки, соответствующие твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям. Высокотемпературный изгиб в зависимости от состава этих стекол имеет место при $750-950^\circ$ и соответствует вязкостям приблизительно $10^{3,5} - 10^{4,5}$ пуаз.

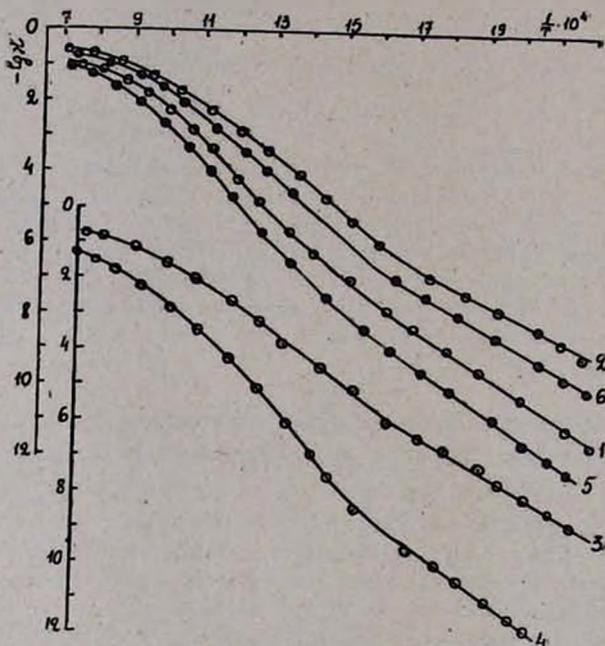


Рис. 1. Зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ литиевых и калиевых боратных стекол (в мол. %): 1— $10\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 2— $20\text{Li}_2\text{O}-10\text{MgO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 3— $20\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}-60\text{B}_2\text{O}_3$; 4— $10\text{K}_2\text{O}-10\text{MgO}-80\text{B}_2\text{O}_3$; 5— $10\text{K}_2\text{O}-20\text{CdO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 6— $20\text{K}_2\text{O}-10\text{CaO}-70\text{B}_2\text{O}_3$.

Разделение графика $\lg \kappa - 1/T$ на температурные участки расплавленного и высоковязкого состояний для силикатных стекол является, как известно, чисто условным и исходит из симбатности температурных зависимостей вязкости и электропроводности кривых $\lg \eta - 1/T$ и $\lg \kappa - 1/T$ для некоторых натрий-кальций-магний-алюмо-силикатных стекол [7]. Следует полагать, что эта закономерность в общих чертах присуща большинству силикатных стекол.

Полученные нами данные (рис. 1) говорят о том, что указанная закономерность температурной зависимости электропроводности для боратных стекол не соблюдается. Изгиб кривой $\lg \kappa - 1/T$ для борат-

ных стекол происходит в сравнительно широком интервале температур — от 650 до 750°, когда вязкость их меньше 10^3 пуаз.

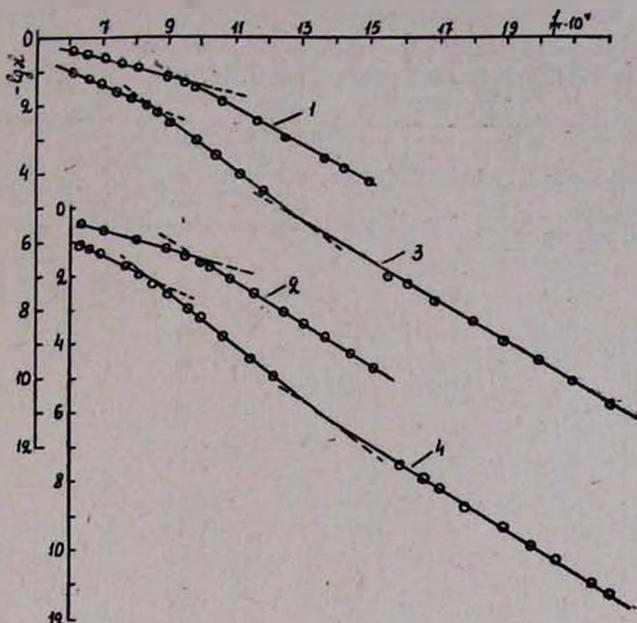


Рис. 2. Зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ калиевых силикатных стекол (в мол. %): 1 — $25K_2O-12CaO-63SiO_2$; 2 — $25K_2O-18CaO-57SiO_2$; 3 — $12K_2O-12BaO-76SiO_2$; 4 — $12K_2O-18BaO-70SiO_2$.

Из вышеизложенного становится ясным, что проводимость расплавленных боратов не подчиняется уравнению простой экспоненты. В свете результатов настоящей работы необходимо уточнить полученные в некоторых ранних исследованиях данные о подчинении проводимости боратных стекол простому экспоненциальному уравнению. Например, для щелочно-боратных расплавов это подчинение является, по-видимому, результатом сравнительно короткого температурного интервала, в котором производилось измерение электропроводности.

Температурную зависимость электропроводности стекол $M_2O-MO-V_2O_5$ выше температур твердого состояния можно выразить уравнением

$$\lg \kappa = a + bT + cT^2,$$

где a , b и c — постоянные.

В таблице приведены значения постоянных уравнения и температурный интервал, в котором они оказались справедливыми. Максимальное отклонение расчетных значений удельной электропроводности от экспериментальных не превышает 4%.

Ранее указанное уравнение применялось для выражения температурной зависимости электропроводности силикатных стекол в рас-

плавленном состоянии [7, 8], а также в температурном интервале расплавленного и высоковязкого состояний одновременно [9].

Таблица

Значения постоянных уравнения и отклонения между экспериментальными и расчетными данными для стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Стекла, №	$-a$	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^{-6}$	Отклонение $\lg \chi_{\text{расч.}}$ от $\lg \chi_{\text{эксп.}}$ %	Температурный интервал, °С
201	15,69	21,11	7,57	1,74	594—1106
248	24,68	34,30	12,38	1,47	587—1077
250	31,62	46,27	17,40	4,03	597—1087
253	14,36	20,27	7,46	2,87	597—1127
255	16,01	23,66	9,14	3,92	607—1099
259	10,58	14,63	5,33	2,25	607—1096
260	7,77	9,14	2,77	2,72	606—964
263	18,18	26,54	9,97	3,50	596—1103
216	19,12	25,68	9,22	1,43	591—1082
220	21,83	30,44	11,26	1,65	601—1041
224	23,99	32,14	11,28	2,79	620—1106
226	22,46	30,57	10,90	2,22	594—1112
231	20,53	30,58	11,80	3,65	612—1124
232	11,13	13,87	4,51	2,26	607—1127
236	11,91	16,33	5,88	1,04	620—1042
241	17,11	24,27	8,92	2,72	619—1051

Неподчинение температурной зависимости электропроводности боратных стекол уравнению простой экспоненты можно объяснить, вероятно, некоторым отличием связей В—О в боратах от связей Si—О в силикатах. В конечном итоге изменение борокислородной решетки с температурой должно отражаться на степени диссоциации электропроводящих ионов. В силикатных стеклах четырехвалентный и четырехкоординированный атом кремния образует прочные тетраэдры SiO_4 , в которых изменение природы связей как внутри тетраэдра Si—О, так и вне его О—М с температурой должно быть, по-видимому, несколько монотонным. В боратных же стеклах наряду с трехвалентными четырехкоординированными атомами бора, образующими тетраэдры BO_4 , существуют и трехвалентные трехкоординированные атомы бора. С переходом стекла в расплавленное состояние, благодаря переключению ионно-ковалентных связей В—О, устанавливается, вероятно, некоторое равновесие между атомами бора в тройной и четверной координации. Кроме того, образование пространственной квазирешетки в боратах и силикатах происходит по-разному: если в кремнекислородном тетраэдре все четыре связи Si—О в первом приближении можно считать одинаковыми, то в борокислородном

тетраэдре, благодаря четвертой (донорно-акцепторной) связи, являющейся связывающим звеном между отдельными борокислородными слоями, возникает некоторое напряжение между отдельными связями. При этом донорно-акцепторная связь между бором и кислородом энергетически более слабая и, по-видимому, является одним из структурно слабых узлов борокислородного каркаса.

Таким образом, можно предполагать, что изменение температуры в боратах связано с несколькими процессами структурных превращений, которые должны обусловить более сложную температурную зависимость электропроводности боратных стекол, по сравнению с силикатными.

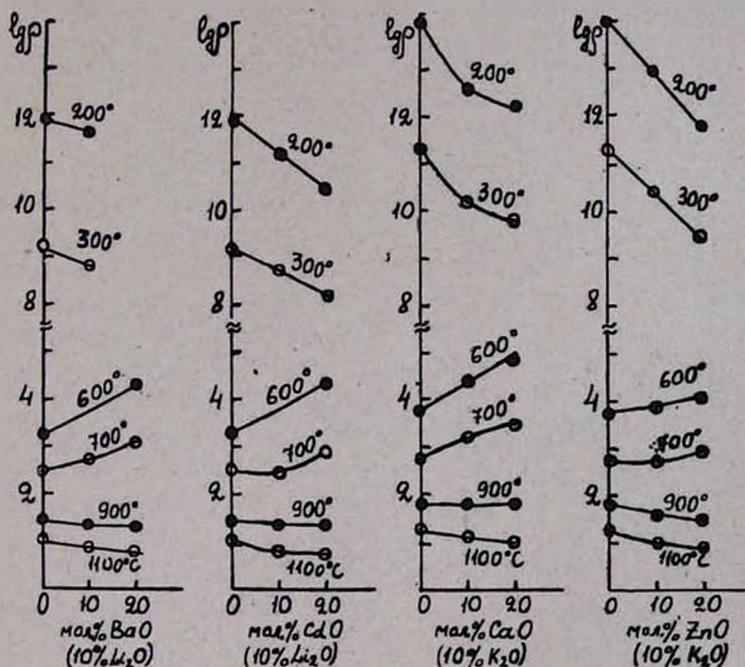


Рис. 3. Изотермы проводимости литневых и калиевых боратных стекол в зависимости от количества окисла двухвалентного металла при постоянном содержании щелочного окисла (в мол. %) в широком температурном интервале.

При рассмотрении зависимости проводимости щелочно-боратных стекол от состава в широком температурном интервале наблюдается любопытное явление, которое иллюстрируется на рисунке 3. Здесь приведены изотермы проводимости от твердого до расплавленного состояний при введении в щелочно-боратное стекло окислов двухвалентных металлов. Как видно из рисунка, высокотемпературные (900, 1100°) и низкотемпературные (200, 300°) изотермы имеют одинаковый ход, т. е. с увеличением содержания двухвалентного окисла (при постоянном мольном содержании щелочного окисла) происходит повышение проводимости. В области же средних температур (500—700°),

наоборот, ход изотерм показывает понижение проводимости. Такое, парадоксальное на первый взгляд, явление можно объяснить, если рассмотреть политермы $\lg \kappa - 1/T$ в широкой области температур — от твердого до расплавленного состояний. Эти политермы показаны на рисунке 4 (для ясности приводятся кривые $\lg \kappa - 1/T$ только для крайних двух стекол — без МО и с содержанием 20 мол. % МО). Здесь имеется двойное перекрещивание кривых — вблизи температуры стеклования и при более высоких температурах. Сравнение рисунков 3 и 4 объясняет причину аномального хода изотерм при средних температурах. Перекрещивание кривых $\lg \kappa - 1/T$ вблизи температуры стеклования наблюдалось и Мюллером при рассмотрении электропроводности натрийборатных стекол [10].

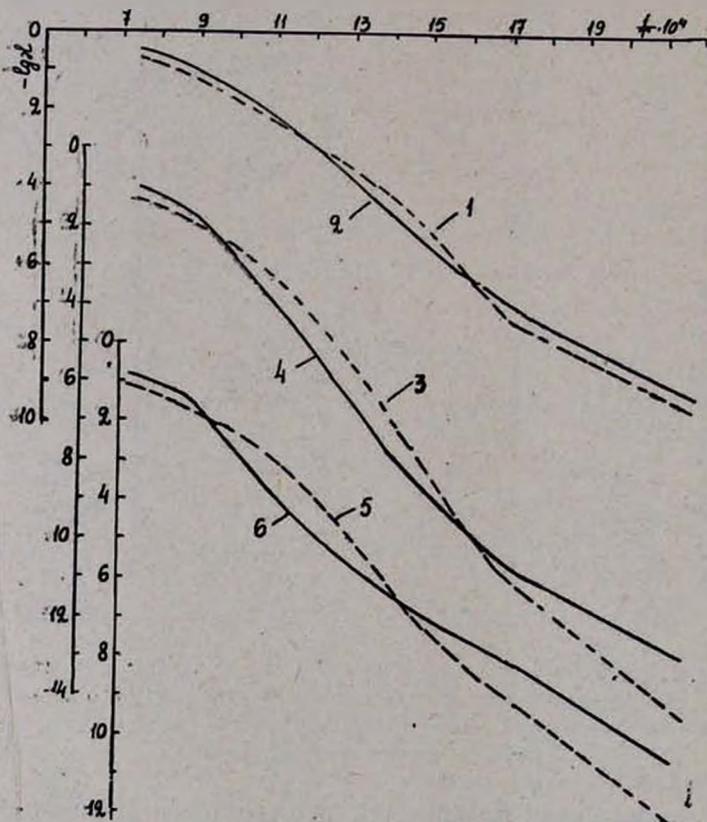
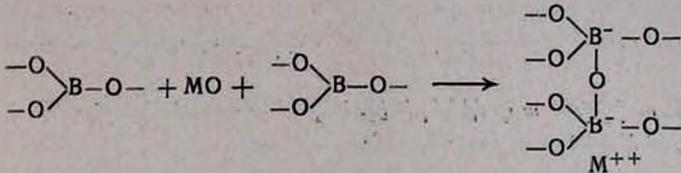


Рис. 4. Политермы $\lg \kappa - 1/T$ щелочно-боратных стекол составов (в мол. %): 1 — $20\text{K}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$; 2 — $20\text{K}_2\text{O}-20\text{CaO}-60\text{B}_2\text{O}_3$; 3 — $10\text{K}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$; 4 — $10\text{K}_2\text{O}-20\text{BaO}-70\text{B}_2\text{O}_3$; 5 — $10\text{Li}_2\text{O}-90\text{B}_2\text{O}_3$; 6 — $10\text{Li}_2\text{O}-20\text{CdO}-70\text{B}_2\text{O}_3$.

Перекрещивание кривых $\lg \kappa - 1/T$ при введении в боратное стекло некоторых окислов двухвалентных металлов в рассматриваемом случае происходит по двум причинам: 1) возрастания электропроводности боратного стекла вообще (и в расплавленном и в твердом состояниях), 2) повышения температуры стеклования.

На первый взгляд эти две причины являются взаимоисключающими. Однако, ввиду специфичной структуры боратных стекол, полученные результаты можно считать резонными. Аналогичная картина имеет место и при прибавлении щелочного окисла к борному ангидриду—возрастание проводимости благодаря увеличению концентрации носителей тока (щелочных ионов) и повышение температуры стеклования из-за образования пространственного борокислородного каркаса [11]. При этом в стеклах, содержащих окислы двухвалентных металлов, образование пространственного каркаса можно представить по следующей схеме:



Здесь происходит „сшивание“ двух плоских борокислородных треугольников и образуется пространственный каркас, в котором два тетраэдрически расположенных атома бора имеют отрицательный заряд; около них и располагается двухвалентный ион. В свою очередь двухвалентный ион может служить, по-видимому, связывающим звеном для двух таких тетраэдров благодаря лишнему заряду.

Таким образом, в образовании пространственной конфигурации борокислородов окислам двухвалентных металлов можно приписать двойную роль: создание пространственного борокислородного комплекса с переводом бора из тройной в четверную координацию и связывание отдельных частей этого комплекса посредством самих двухвалентных ионов. При этом характер возникновения связей в образовавшемся комплексе неодинаковый и определяется природой двухвалентного катиона.

**ՔՈՐԱՏԱՅԻՆ ՀԱՆՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ
ՉԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ՆՐՁՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Li}_2\text{O} - \text{MO} - \text{B}_2\text{O}_3$ և $\text{K}_2\text{O} - \text{MO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը լայն ինտերվալում: Բերված $\lg \chi - 1/T$ գրաֆիկները (նկ. 1) ցույց են տալիս, որ $\lg \chi$ կախումը $1/T$ -ից ուղղադիր է միայն կարծր վիճակի միջակայքում, իսկ T_g -ից բարձր ջերմաստիճաններում նա ներկայացված է սահուն կորով, կորն թարթվելու նով դեպի բարձր հաղորդականությունների կողմը և բնորոշվում է քիչ թէ շատ պարզ արտահայտված ուղղադիր մասերի բացակայությամբ: Բերված է

բորատային և սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւն շերտաձևաձևային կախման համեմատութիւնը (նկ. 1 և 2),

Բորատային ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւն շերտաձևաձևային կախման չարտահայտվելը պարզ էքսպոնենտի բանաձևով բացատրվում է նրանց կառուցվածքային առանձնահատկութիւններով:

Տարբեր քանակութամբ MO պարունակող ալկալի բորատային ապակիների $lg \alpha - 1/T$ պոլիթերմերը լայն շերտաձևաձևային միջակայքում հատվում են երկու անգամ (նկ. 4): Այդ համապատասխանում է հաղորդականութիւն իզոթերմերի տարբեր ընթացքի բարձրացմանը՝ ցածր և բարձր շերտաձևաձևայինների դեպքում, և նվազումին՝ միջին շերտաձևաձևայինների դեպքում (նկ. 3): Երկարժեք իոնների դերը կայանում է տարածական բորաթթվածնային կոմպլեքս գոյացնելու և բորի ատոմների կոորդինացիան 3-ից 4-ը փոխադրելում:

Ուսումնասիրված ապակիների էլեկտրահաղորդականութիւնը T_g -ից բարձր շերտաձևաձևայիններում հաշվելու համար առաջադրված է բանաձև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян Е. А. Ерзнкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, 1962.
3. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ (сб. статей), Изд ЛГУ, 1968, стр. 105.
4. Е. К. Мазурин, К. С. Евстропьев, Изв. ВУЗ-ов СССР, Химия и хим. технология 10, 673 (1967).
5. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, ДАН АрмССР, 43, 279 (1966); Е. А. Ерзнкян К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 21, 759 (1968); К. А. Костанян, К. С. Саакян, Э. М. Аветисян, Сб. «Электрические свойства и строение стекла», Матер. к IV Совещанию по стеклообразному состоянию, Москва—Ленинград, 1964, стр. 39.
6. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 103 (1969).
7. К. А. Костанян, Докторская диссертация, ЛТИ, 1967.
8. W. Sutton, A. Silverman, J. Am. Cer. Soc., 7, 86 (1924).
9. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Сб. Стеклообразное состояние, V, вып. 1, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1970, стр. 199.
10. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 2428 (1955).
11. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236 (1955).