

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА
 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАТРИЙ-ГЕРМАНАТНЫХ
 СТЕКОЛ

К. А. КОСТЯНЯН и А. Д. АКОПЯН

Поступило 12 VII 1971

Исследовано влияние BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO и PbO на электропроводность натрий-германатных стекол в твердом и расплавленном состояниях. Найдено, что влияние указанных окислов на проводимость зависит от температуры, концентрации натрия в исходном стекле и ионного радиуса двухвалентного иона.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В настоящей работе приведены результаты исследования электропроводности 6 бинарных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и 34-х трехкомпонентных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{MeO}=\text{BeO}$, MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , PbO) в температурном интервале от 100 до 1350°.

Для исследования влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в качестве исходных были взяты натрий-германатные стекла с содержанием окиси натрия 10, 20 и 30 мол. %, в которых GeO_2 замещалась на 5—30 мол. % вышеуказанными окислами. Пределы содержания окисла двухвалентного металла ограничивались кристаллизацией стекла. Стекла варились в платиновом тигле из химически чистых реактивов. Методика измерения приведена в работе [1].

На рисунке 1 показана температурная зависимость электропроводности некоторых натрий-германатных стекол в виде графика $\lg x - \frac{1}{T}$. Приведенные кривые сходны с ранее полученными для силикатных стекол [1], для которых характерны три прямолинейных участка, плавно переходящих друг в друга. Необходимо отметить прямолинейность этой зависимости в расплавленном состоянии, т. е. подчинение температурной зависимости электропроводности уравнению простой экспоненты:

$$x = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{или} \quad \lg x = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

В таблице 1 приведены значения A и B для исследованных стекол в твердом и расплавленном состояниях. На рисунке 2 показано влияние

окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатного стекла (Na_2O —20 мол. %) при 150° в зависимости от концентрации вводимого окисла. Как видно из рисунка, влияние окислов двухвалентных металлов в значительной степени зависит от иона двухвалентного метал-

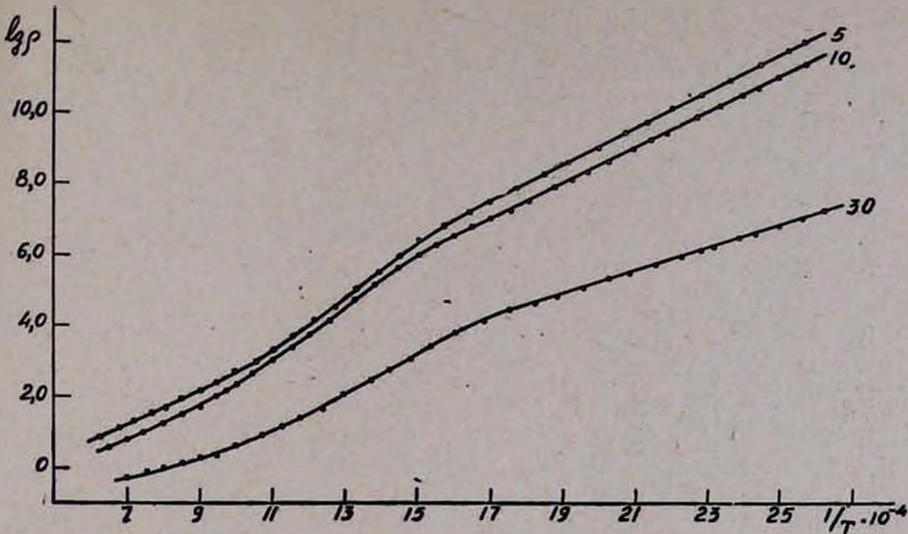


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho - \frac{1}{T}$ для трех натрий-германатных стекол в широком температурном интервале (около кривых указаны содержания Na_2O в мол. %).

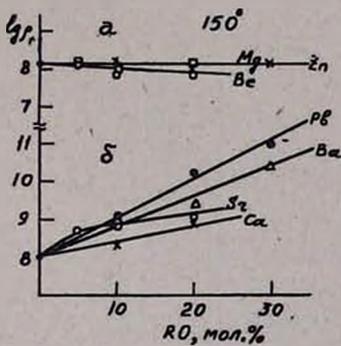


Рис. 2. Изотермы сопротивления натрий-германатного стекла (содержание Na_2O —20 мол. %) при замене двуокиси германия окислами двухвалентных металлов (150°).

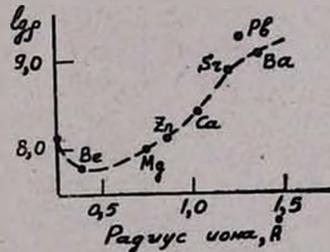


Рис. 3. Проводимость стекол $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot 7\text{GeO}_2$ при 150° .

ла: для ионов с меньшим ионным радиусом (Be , Mg , Zn) влияние почти не наблюдается независимо от количества вводимого окисла; окислы со сравнительно большим ионным радиусом (Ca , Sr , Ba , Pb) приводят к повышению сопротивления стекла, причем с увеличением содержания

Таблица 1

Значения постоянных A и B уравнения (1)

Молекулярный состав стекол*	A распл.	B распл.	Температурный интервал	A тверд.	B тверд.
5Na 95Ge	1,50	3947	1300—850	1,60	5271
10Na 95Ge	1,00	3515	1300—800	1,65	5042
15Na 85Ge	1,99	3491	1300—900	1,61	4700
20Na 80Ge	2,00	3299	1300—850	2,10	4493
25Na 75Ge	1,85	2635	1250—900	2,35	3524
30Na 70Ge	2,00	2571	1150—800	2,00	3495
10Na 10Mg 80Ge	1,70	3682	1300—1050	1,75	5042
10Na 10Ca 80Ge	1,80	3829	1350—1150	—	—
10Na 20Ca 70Ge	1,80	3726	1350—1150	—	—
10Na 30Ba 60Ge	2,20	3933	1300—900	2,00	5816
10Na 10Zn 80Ge	2,00	3756	1300—850	1,75	4956
10Na 30Zn 60Ge	2,00	3682	1300—800	2,00	4727
10Na 10Pb 80Ge	2,00	3903	1300—950	2,00	5988
10Na 30Pb 60Ge	2,30	3771	1300—750	2,10	6131
20Na 10Ca 70Ge	2,20	3653	1300—950	2,00	4441
20Na 20Ca 60Ge	2,10	3756	1300—1000	2,10	4727
20Na 30Ca 50Ge	1,95	3240	1300—1050	—	—
20Na 5Mg 75Ge	2,00	3506	1300—900	2,10	4297
20Na 10Mg 70Ge	2,00	3506	1300—900	1,90	4154
20Na 20Mg 60Ge	1,85	2930	1300—750	2,30	4240
20Na 10Ba 70Ge	2,30	3712	1350—1000	2,05	4527
20Na 20Ba 60Ge	2,20	3506	1350—1000	1,90	4756
20Na 30Ba 50Ge	1,95	3019	1200—850	2,06	5197
20Na 5Be 75Ge	1,90	3123	1250—900	1,75	4211
20Na 10Be 70Ge	1,90	3123	1250—900	1,65	4011
20Na 20Be 60Ge	1,80	3123	1250—950	2,10	4154
20Na 5Sr 75Ge	2,00	3388	1250—950	2,00	4498
20Na 10Sr 70Ge	2,12	3450	1250—950	2,20	4698
20Na 20Sr 60Ge	1,92	3170	1250—900	2,25	4813
20Na 10Zn 70Ge	2,00	3314	1300—800	1,85	4389
20Na 20Zn 60Ge	2,10	3226	1250—750	2,00	4212
20Na 30Zn 50Ge	2,00	3078	1250—700	2,00	4154
20Na 10Pb 70Ge	2,17	3400	1200—850	2,00	4584
20Na 20Pb 60Ge	2,10	3093	1200—750	2,00	5090
20Na 30Pb 50Ge	2,00	2952	1200—750	2,00	5157
30Na 10Pb 60Ge	1,93	2650	1050—650	2,00	3782
30Na 10Ba 60Ge	1,90	2931	1250—900	2,00	3867
30Na 10Ca 60Ge	1,90	2863	1200—950	1,90	3724
30Na 10Mg 60Ge	2,00	2842	1200—750	2,15	3610
30Na 10Zn 60Ge	2,15	2826	1200—700	2,15	3610

* Окислы обозначены следующими символами—Na— Na_2O , Ge— GeO_2 , и т. д.

окислов двухвалентных металлов происходит почти непрерывное повышение сопротивления.

На рисунке 3 приведено изменение удельного сопротивления стекла состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot 7\text{GeO}_2$ в зависимости от ионного радиуса двухвалентного катиона. Эта зависимость показывает большое сходство с аналогичной зависимостью для силикатных стекол, полученной Мазуриным [2].

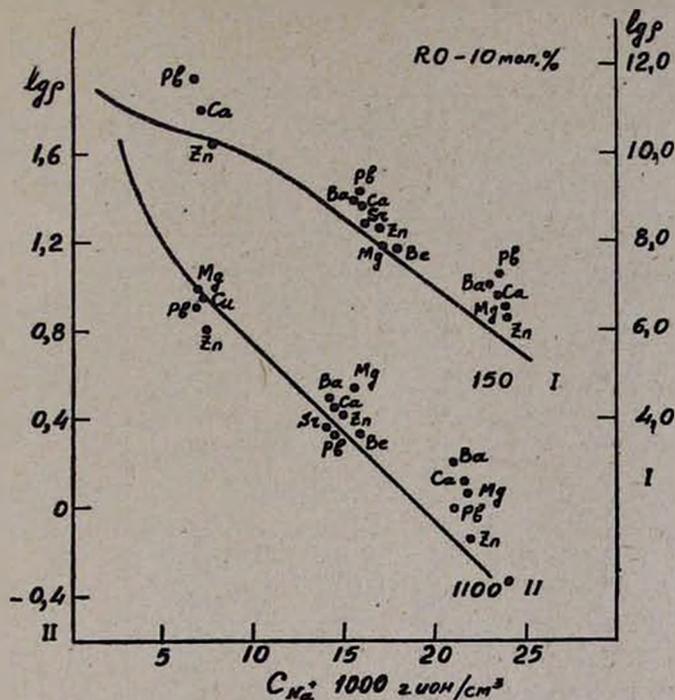


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{GeO}_2$ от концентрации иона натрия при 150 и 1100° (кривая соответствует натрий-германатному стеклу).

На рисунке 4 приведены данные по влиянию окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в зависимости от концентрации иона натрия для твердого и расплавленного состояния (150 и 1100°). Эти данные показывают, что в твердых стеклах введение окислов двухвалентных металлов в натрий-германатное стекло, как правило, независимо от концентрации иона натрия, приводит к повышению сопротивления, причем это повышение зависит от ионного радиуса двухвалентных катионов и подчиняется примерно той закономерности, которая приведена на рисунке 3. Несколько отличны данные для твердых и расплавленных стекол при меньших содержаниях щелочного окисла; в твердых стеклах окислы двухвалентных металлов повышают удельное сопротивление, а в расплавленных стеклах, наоборот.

Наличие данных по электропроводности натрий-германатных стекол в широком температурном интервале позволяет произвести сравне-

ние экстремальных точек кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ с температурами солидуса и ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_4$. В таблице 2 сопоставлены температуры первых и вторых изгибов кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ для бинарных натрий-германатных, калий-силикатных и свинцово-силикатных стекол. Данные по последним двум системам взяты из литературы [1,3].

Таблица 2

Составы стекол	Температура, °С			
	I изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$	солидуса	II изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$	ликвидуса
Na_2O в мол. %	Натрий-германатные стекла			
5	405	905	840	1000
10	465	905	850	965
15	495	905	кристал.	1030
20	520	905	кристал.	1080
25	420	785	кристал.	1015
30	385	785	780	920
K_2O в вес. %	Калий-силикатные стекла			
18	530	762	855	1280
24	505	767	840	960
27	455	767	820	775
30	425	742	780	760
37	410	742	730	915
PbO в вес. %	Свинцово-силикатные стекла			
70	—	—	1150	720
75	—	—	1100	740
80	—	—	950	765

Характерным, в приведенных в таблице 2 данных, является следующее: в калий-силикатных и свинцово-силикатных стеклах с повышением содержания окислов калия и свинца температуры первого и второго изгибов непрерывно снижаются. Это, по-видимому, связано с той ролью разрушения пространственного кремне-кислородного каркаса, которая характерна для ионов-модификаторов в кремнеземистых стеклах. Вместе с тем наблюдаются и некоторые особенности: во всех случаях температуры первого изгиба на несколько сот градусов ниже температур солидуса, а температура второго изгиба изменяется своеобразно—в свинцово-силикатных стеклах она на $200-350^\circ$ выше температуры ликвидуса, а в натрий-германатных и калий-силикатных стеклах—ниже; за исклю-

чением стекол с содержанием 27 и 30% K_2O —эти два стекла по составу близки к тетрасиликату калия— $K_2O \cdot 4SiO_2$ (содержание K_2O —28,1 вес. %, т. пл. — 770°).

По изменению температуры первого изгиба кривой $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ в зависимости от содержания окисла модификатора, натрий-германатные стекла отличаются от силикатных. Здесь с прибавлением до 20 мол. % окиси натрия наблюдается повышение этой температуры, а затем—снижение. Это обстоятельство свидетельствует о закреплении германий-кислородного каркаса с прибавлением окиси натрия до указанного предела.

Аналогичное повышение температуры первого изгиба в натрий-боратных стеклах наблюдал и Р. Л. Мюллер [4], что и было объяснено переходом бора в четверную координацию с образованием пространственного боро-кислородного каркаса. Интересно отметить, что аналогичные экстремумы на кривых свойство—состав для натрий-германатных стекол обнаружили и другие исследователи [5]. Иванов и Евстропьев наличие таких экстремумов для систем Na_2O-GeO_2 , K_2O-GeO_2 и $PbO-GeO_2$ объясняют упрочнением структуры при введении первых порций модифицирующих окислов благодаря образованию отрицательно заряженных структурных узлов. Подразумевается, что прибавление модифицирующих окислов переводит четырехкоординированный германий в шестерную координацию с образованием октаэдрического узла [$Ge^{-2}O_6$] с двойным отрицательным зарядом [5].

По влиянию окислов двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол в твердом состоянии имеется полная аналогия с силикатными стеклами (рис. 3) [2]. Однако, в отличие от силикатных стекол, с переходом в расплавленное состояние это влияние изменяется мало, за исключением стекол, сравнительно бедных окисью натрия, где с переходом в расплавленное состояние окислы двухвалентных металлов, наоборот, повышают проводимость натрий-германатных стекол. Таким образом, окислы двухвалентных металлов на проводимость натрий-германатных стекол оказывают сложное влияние; при этом имеет значение как концентрация щелочного окисла в исходном стекле, так и температура (твердое, расплавленное). Сходство влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость твердых натрий-германатных и натрий-силикатных стекол свидетельствует о том, что механизм поляризационного торможения через кислородные ионы по Евстропьеву—Мазурину имеет место и в германатных стеклах, в отличие от боратных стекол, где этот механизм почти не проявляется [6]. Что же касается участия двухвалентных ионов в процессе проводимости в расплавленных германатных стеклах, то по-видимому, это проявляется отчетливо только в бедных щелочами расплавах, о чем свидетельствуют данные рисунка 4.

ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԵՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Զ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը լայն շերմաստիճանային ինտերվալում և BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO և PbO օքսիդների ազդեցությունը նատրիում-գերմանատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա:

Ցույց է տրված, որ նշված օքսիդների ազդեցությունը պայմանավորված է մի շարք ֆակտորներով. երկվալենտ իոնի իոնական շառավղի մեծությամբ, շերմաստիճանով և նատրիումի կոնցենտրացիայով:

THE INFLUENCE OF BIVALENT METAL OXIDES ON CONDUCTIVITY OF SODIUM—GERMANATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and A. D. HAKOPIAN

Yerevan Branch of Electrovacuum Glass Research Institute

The influence of BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO and PbO on the conductivity of sodium—germanate glasses in solid and molten states has been studied. The influence of the above mentioned oxides depends on the temperature, sodium concentration and ionic radius of bivalent ion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964).
2. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекол, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 62, Л. (1962).
3. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 230 (1968).
4. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ (1968).
5. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).
6. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 103 (1969).