

О ВЛИЯНИИ Al_2O_3 НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАТРИЕВО-БОРАТНЫХ И НАТРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЫН и С. Ш. КИРАКОСЯН

Поступило 2 VIII 1973

Изучена электропроводность стекол: $10Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (90-x)B_2O_3$, $20Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (80-x)B_2O_3$, $30Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (70-x)B_2O_3$, $20Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (80-x)SiO_2$ в широком интервале температур (100—1400°).

Показано различие во влиянии Al_2O_3 на электропроводность боратных и силикатных стекол, а также изменение указанного влияния с переходом стекла из твердого в расплавленное состояние. Сделана попытка интерпретация полученных результатов.

Рис 3, табл. 2, библиограф. ссылки 13.

Исследование влияния Al_2O_3 на электропроводность натриево-боратных и натриево-силикатных стекол представляет теоретический и практический интерес. Имеющиеся литературные данные относятся к натрий-алюмосиликатным стеклам в твердом состоянии [1—5], а данных по влиянию Al_2O_3 на электропроводность натриево-боратных стекол в литературе нет.

Целью настоящей работы является исследование влияния окиси алюминия на электропроводность натриево-боратных и натриево-силикатных стекол в широком температурном интервале от 100 до 1400°.

Стекла синтезированы из х. ч. сырьевых материалов: глинозема, борной кислоты, карбоната натрия и промытого кварцевого песка Люберецкого месторождения. В качестве осветлителя в шихту алюмосиликатных стекол добавлялся хлористый натрий в количестве до 1%. Алюмосиликатные стекла варились при 1450—1670°. Варка нескольких тугоплавких составов велась в две стадии—хорошо перемешанную шихту спекали при 1250° 10 час., затем измельчали и сплавляли в корундизованных тиглях. Температура варки натрий-алюмоборатных стекол 1300—1350°. Электропроводность стекол измерялась в интервале 100—1400° (силикатные), 100—1200° (боратные). Измерение электропроводности стекол проводилось методом, описанным в работах [6—8]. Составы стекол и значения их удельного сопротивления приведены в табл. 1, 2.

На рис. 1, 2 сопоставлены изотермы удельного сопротивления исследованных натрий-алюмоборатных и натрий-алюмосиликатных стекол. Первые порции введенного Al_2O_3 , независимо от температуры, уменьшают электропроводность силикатных и боратных стекол. С увеличением соотношения Al_2O_3/Na_2O происходит непрерывное повышение про-

водимости боратов, в силикатах же наблюдается четко выраженный излом при $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$. Однако с повышением температуры влияние его на электропроводность обоих типов стекол уменьшается, а при температурах выше 1200° у силикатов и 1000° у боратов оно сводится на нет.

Таблица 1

Электропроводность натрий-алюмоборатных стекол

№ стекла	Состав, мол. %			Значения $\lg \rho$ при $t, ^\circ\text{C}$					
	Na_2O	B_2O_3	Al_2O_3	200	400	600	800	1000	1200
16	10	90	0	12,75	7,83	3,51	1,97	1,24	0,88
26	10	87	3	12,91	8,05	3,68	2,13	1,46	1,08
36	10	85	5	12,78	8,01	3,63	2,10	1,45	1,09
46	10	82	8	12,25	7,62	3,41	1,96	1,44	1,10
56	10	80	10	11,98	7,36	3,20	1,86	1,40	1,10
66	10	78	12	11,74	7,11	3,07	1,80	1,41	1,10
76	10	75	15	11,50	6,71	2,85	1,72	1,37	1,08
86	20	80	0	9,45	4,85	2,53	1,42	0,74	0,41
96	20	74	6	9,65	4,89	2,59	1,47	0,85	0,59
106	20	70	10	9,50	4,76	2,42	1,35	0,85	0,59
116	20	64	16	8,94	4,42	2,28	1,28	0,86	0,60
126	20	60	20	8,38	4,22	2,22	1,27	0,85	0,60
136	20	56	24	7,95	4,10	2,18	1,25	0,85	0,61
146	30	70	0	7,21	3,63	1,86	0,75	0,38	0,18
156	30	61	9	7,31	3,74	1,96	0,97	0,54	0,26
166	30	55	15	7,25	3,71	1,92	0,93	0,53	0,26
176	30	46	24	7,06	3,59	1,86	0,90	0,50	0,25
186	30	40	30	6,88	3,19	1,83	0,89	0,50	0,26

Таблица 2

Электропроводность натрий-силикатных стекол

№ стекла	Состав, мол. %			Значения $\lg \rho$ при $t, ^\circ\text{C}$						
	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	200	400	600	800	1000	1200	1400
1с	20	80	0	5,70	3,32	1,67	0,96	0,72	0,38	0,16
2с	20	74	6	5,77	3,48	1,97	1,29	0,95	0,66	0,32
3с	20	70	10	5,61	3,40	1,95	1,30	0,98	0,53	0,32
4с	20	64	16	5,00	3,12	1,73	1,12	0,79	0,56	0,32
5с	20	60	20	4,57	2,84	1,56	1,03	0,74	0,52	0,32
6с	20	58	22	4,78	2,97	1,66	1,08	0,77	0,56	0,32
7с	20	56	24	4,90	3,09	1,76	1,16	0,84	0,58	0,32

В литературе имеются различные мнения по поводу влияния малых порций Al_2O_3 на электропроводность натрий-силикатных стекол [9]. Наиболее распространенным является объяснение, основанное на гомогенизирующем действии окиси алюминия [4, 10]. Полученные данные указывают на правдоподобность такого предположения, т. к. влияние гомогенизации должно сказаться и на стеклах в расплавленном состоянии. С этой точки зрения механизм действия первых порций Al_2O_3 на электропроводность натрий-боратных стекол аналогичен его действию в силикатах (гомогенизация).

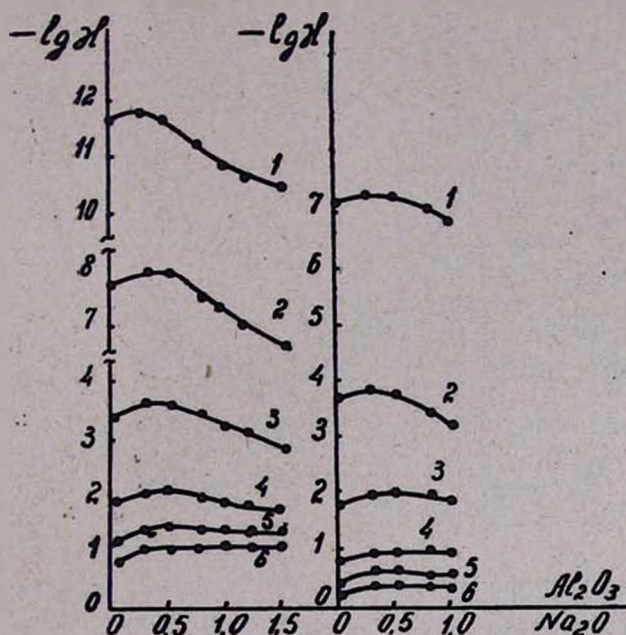


Рис. 1. Изотермы проводимостей для стекол (мол. %):
а — $10\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (90-x)\text{B}_2\text{O}_3$; б — $30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{B}_2\text{O}_3$.
Температура, °С: 1 — 200; 2 — 400; 3 — 600; 4 — 800; 5 — 1000; 6 — 1200.

При дальнейшем введении Al_2O_3 (до соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$) повышение проводимости натрий-силикатных стекол объясняется нахождением в них алюминия в таком же структурном состоянии, как и в кристаллических алюмосиликатах (альбит, нефелин и др.). Здесь пара ионов $\text{Na}^+\text{Al}^{3+}$ замещает ион Si^{4+} . При этом ион натрия в алюминатном комплексе закреплен значительно слабее, чем в натрий-силикатном из-за уменьшения радиуса связи (r) в ряду $r(\text{AlO}_4)\text{M}^+ > r(\text{SiO}_4)\text{O}^-\text{M}^+$, что, естественно, приводит к уменьшению энергии активации электропроводности и сопротивления натрий-силикатных стекол.

При дефиците щелочных катионов, т. е. при $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ избыточному количеству алюминия уже недостает ионов натрия для гетерова-

лентного замещения $\text{Na}^+\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$. Алюминий входит в структуру стекол как модификатор в октаэдрической координации, и высокая плотность упаковки окружающих его ионов затрудняет диффузию ионов, переносящих заряд. При этом энергия активации самодиффузии возрастает, а электропроводность уменьшается.

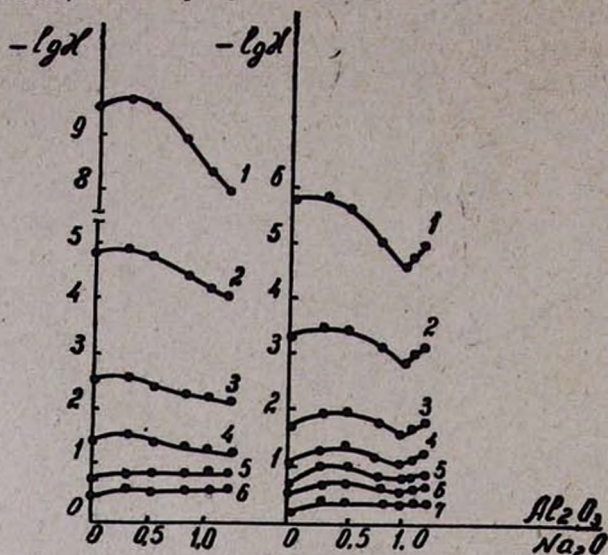


Рис. 2. Изотермы проводимостей для стекол (мол. %): а — $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{B}_2\text{O}_3$; б — $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$. Температура, °C: 1—200; 2—400; 3—600; 4—800; 5—1000; 6—1200; 7—1400.

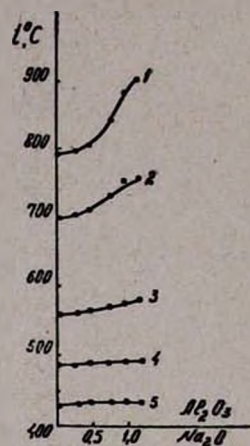


Рис. 3. Изокры ($\lg \eta$) натрий-алюмооборотных стекол ($\text{Na}_2\text{O}=20$ мол. %): 1—2; 2—3; 3—6; 4—9; 5—12.

В натрий-алюмооборотных стеклах, в отличие от натрий-алюмосиликатных, в силу подобной же функции координационного состояния алюминия и бора введение окиси алюминия не вызывает значительных качественных изменений их структуры. Сказанное находит свое подтверждение в приведенных на рис. 3 данных (наши данные) по изменению вязкости натрий-алюмооборотных стекол с изменением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O}=20$ мол. %). Как видим из рисунка, введение Al_2O_3 в натрий-боратное стекло практически не влияет на вязкость, в отличие от натрий-силикатных, где на изотермах вязкости при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ наблюдаются экстремумы [11]. В связи с этим непрерывное повышение электропроводности натрий-боратных стекол (отсутствие изгибов на изотермах проводимости) объясняется, наверное, одной и той же функцией ослабления прочности связи металлического катиона в натрий-боратном стекле при введении Al_2O_3 .

В работах [13, 14] установлено, что при совместном присутствии глинозема и борного ангидрида в стеклах, в первую очередь, образуются тетраэдры AlO_4 , и лишь избыток щелочи, взаимодействуя с бором, переводит его в четверную координацию.

Полученные нами данные подтверждают вышесказанное.

С переходом в расплавленное состояние неизменность и даже некоторое увеличение эффекта уменьшения электропроводности в исследуемых стеклах (при малых концентрациях окиси алюминия) объясняется, вероятно, не только гомогенизацией стекол, ибо твердые и расплавленные стекла с разной степенью развития микронеоднородностей имели бы разные проводимости. По-видимому, именно в расплавленных стеклах, в отличие от твердых, значительную роль в снижении проводимости играет факт подавления электролитической диссоциации структурных групп $(\text{AlO}_4)^- \text{M}^+$ [12] при малом их содержании в присутствии большого количества диссоциированных ионов Na^+ при электролитической диссоциации натрий-силикатных и натрий-боратных комплексов.

При этом наличие слабополяризованных узлов приводит к уменьшению концентрации носителей тока и уменьшению электропроводности расплавленных стекол.

Отсутствие влияния Al_2O_3 на электропроводность расплавленных стекол при дальнейшем его введении объясняется нивелирующим действием теплового движения частиц. При этом электропроводящий ион оказывается вне сферы удерживающего влияния структурных комплексов и проводимость определяется лишь энергией продвижения щелочного иона в расплавах.

Примечательно, что замена борного ангидрида глиноземом, не влияя на вязкость твердых стекол, резко повышает ее значения в области высоких температур (выше 700° , рис. 3).

Это указывает на происходящие при этом значительные структурные изменения в этих стеклах с переходом их в расплавленное состояние.

Al_2O_3 -ի ԱՃԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Ե Ս. Շ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

Հետազոտված է Al_2O_3 -ի ազդեցությունը նատրիում-բորատային և նատրիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա $100-1400^\circ$ տիրույթում:

Ցույց է տրված, որ Al_2O_3 -ի առաջին բաժինները անկախ ջերմաստիճանից իջեցնում են նշված տիպի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը: Ալյումինումի օքսիդի հետագա ներմուծումը, գործնականորեն չազդելով հետազոտվող հալված ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա, բերում է պինդ նատրիում-ալյումոբորատային ապակիների տեսակարար դիմադրության անկման, ի հակադրություն նատրիում-ալյումոսիլիկատային ապակիների, որոնց մեջ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ հարաբերության դեպքում նկատվում է էլեկտրահաղորդականության իզոթերմների կտրուկ բեկում դեպի բարձր դիմադրություններ:

Ստացված տվյալները մեկնաբանված են բորատային և սիլիկատային ապակիների կառուցվածքի տարբերության տեսանկյունից:

THE INFLUENCE OF Al_2O_3 ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF SODIUM-BORATE AND SODIUM-SILICATE GLASSES

K. A. KOSTANIAN and S. Sh. KIRAKOSSIAN

The influence of Al_2O_3 on the electroconductivity of sodium-borate and sodium-silicate glasses at 100–1400°C have been studied.

It has been found that the first portions of Al_2O_3 reduces the electroconductivity of both types of glasses, irrespective of temperature. Further introduction of aluminum oxide reduces a continuous decrease of the resistance of the hard sodium-aluminoborate glasses in contrast to the sodium silicate glasses.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Isard, J. Soc. Glas. Techn., 211, 113 (1959).
2. В. А. Иоффе, Г. И. Хоостенко, ФТТ, 3, 509 (1960).
3. А. А. Аппен, Гань Фу-си, ФТТ, 1, 1529 (1958).
4. В. А. Цехомский, О. В. Мазурин, К. К. Евстропьев, ФТТ, 5, 586 (1963).
5. Р. Л. Мюллер, А. А. Проникин, ЖПХ, 36, 6, 1192 (1963).
6. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖФХ, 24, 1204 (1950).
7. К. А. Костанян, Изв. АН Арм. ССР. ХН, 10, 3 (1957).
8. Е. А. Ерзнкян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 2 (1969).
9. Б. Г. Варшал, Ж. неорг. материалы, 5, 934 (1972).
10. В. К. Леко, Ж. неорг. материалы, 4, 1 (1968).
11. T. D. Taylor, G. E. Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 692 (1970).
12. Ю. Н. Кондратьев, Л. А. Смирнова, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970, стр. 68.
13. К. С. Евстропьев, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН ССР, М.—Л., 1960, стр. 39.
14. А. А. Аппен, Гань Фу-си, Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, стр. 493.
15. S. G. Bishop, P. J. Bray, Physics. Chem. Glasses, 7, 73 (1966).