

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Костанян и Е. А. Ерзникян

**Электропроводность стекол  $K_2O-RO-SiO_2$  в расплавленном состоянии**

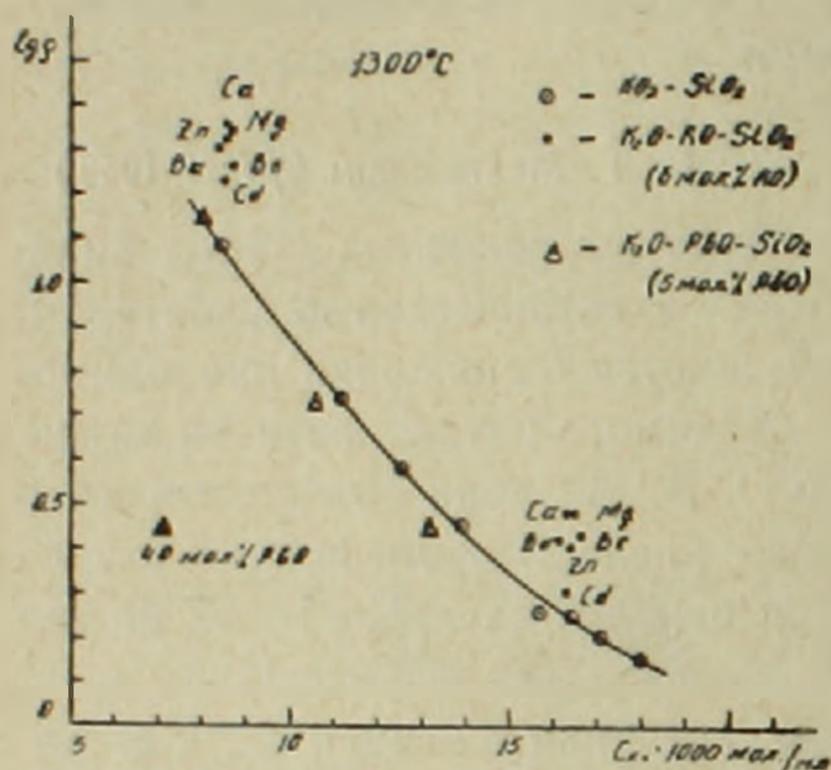
(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Г. Манвеляном 8/VIII 1966.)

Исследование электропроводности твердых щелочных стекол показывает, что двухвалентные ионы в переносе электричества не участвуют. Их влияние на электропроводность выражается в снижении проводимости—тем больше, чем больше радиус вводимого двухвалентного катиона<sup>(1)</sup>. Это явление К. С. Евстропьев и О. В. Мазурин объясняют поляризационным взаимодействием катионов с кислородными ионами стекла<sup>(1)</sup>. Для всестороннего изучения влияния окислов двухвалентных металлов на проводимость большой интерес представляет исследование электропроводности стекол в расплавленном состоянии в зависимости от вида щелочного окисла и температуры. Переход стекла в расплавленное состояние знаменуется новыми структурно-кинетическими особенностями, при которых основные факторы межчастичного взаимодействия твердого состояния могут совершенно менять свой характер, или могут возникнуть новые факторы, влияющие на проводимость расплавленного стекла. Например, известно, что с переходом в расплавленное состояние влияние окислов двухвалентных металлов на проводимость стекол уменьшается и зачастую становится практически незначительным<sup>(2)</sup>. Это говорит о снижении влияния поляризационного взаимодействия на проводимость расплавленного стекла по сравнению с твердым. Кроме того, в расплавленном состоянии следует учитывать также участие в переносе электричества и двухвалентных катионов<sup>(3)</sup>.

С точки зрения выявления влияния поляризационного взаимодействия между ионами на электропроводность расплавленных стекол представляют интерес калий-силикатные стекла, ввиду большого по сравнению с литием и натрием радиуса иона калия. Исследование влияния окислов двухвалентных металлов на электропроводность калий-силикатного стекла нами проводилось на двух сериях стекол, в одной из которых для выражения состава мы исходили из весовых, а в другой—из молярных процентов. Выражение состава стекла в молярных процентах окислов дает сравнительно более правильное соотношение участвующих в проводимости катионов, весовые же проценты удобны для практики. При

более строгом подходе для анализа данных по электропроводности расплавленных стекол состав их следует выразить через концентрацию катионов в моль/мл (4).

На фиг. 1 показаны результаты влияния замены кремнезема некоторыми окислами двухвалентных элементов на проводимость калий-силикатного стекла при различных концентрациях иона калия при 1300°C (кривая соответствует калий-силикатному стеклу (5), крестиками обозначены данные для стекол  $K_2O-RO-SiO_2$ , в которых 6 мол. % кремнезема заменены на RO). Из рисунка видно, что в отличие от натрий-силикатных стекол, где введение окислов двухвалентных металлов приводит к незначительному изменению сопротивления (2), окислы BeO, MgO, CaO, ZnO, CdO, BaO заметно увеличивают сопротивление расплавленных калиевых стекол; при этом исходная концентрация иона калия в общем не приводит к заметному изменению влияния указанных окислов. Вместе с тем полученные данные не дают возможности вывести определенные закономерности по влиянию двухвалентных металлов на электропроводность расплавленного калий-силикатного стекла в зависимости от каких-либо кристаллохимических факторов двухвалентного иона (например, его радиуса). По-видимому, зависимость электропроводности калиевых стекол от концентрации иона двухвалентного металла носит сложный характер. Необходимо учесть, что 6 мол. % вводимого окисла двухвалентного металла соответствуют в среднем концентрации двухвалентного катиона  $C_{R^{++}} = 0,0021$  моль/мл, что в 4—8 раз меньше концентрации иона калия (в одном случае, как видно из фиг. 1, средняя концентрация иона калия  $C_{K^+} = 0,0085$  моль/мл, а в другом—0,0165 моль/мл).



Фиг. 1. Влияние окислов двухвалентных металлов на электропроводность калий-силикатных стекол при 1300°C.

Если в твердых натрий-силикатных стеклах с увеличением радиуса двухвалентного иона происходит возрастание сопротивления (1), то полученные нами данные дают основание говорить о том, что в расплавленных калий-силикатных стеклах в некоторых случаях наблюдается обратное влияние. Например, значения сопротивления для магниевых и кальциевых (с малым ионным радиусом) стекол выше, чем для кадмиевых и бариевых (с большим ионным радиусом).

На фиг. 1 приведены также данные для калий-свинцово-силикатного стекла (треугольники), взятые из работы (6); они показывают, что окись свинца (катион с большим радиусом) снижает сопротивление калий-силикатного стекла, в то время как вышеуказанные окислы, наоборот, повышают его. При малых концентрациях иона калия и высоких содержаниях

окиси свинца происходит еще большее снижение проводимости. Это обстоятельство связано, по-видимому, с участием ионов свинца в процессе проводимости.

В исследованных стеклах также следует предполагать участие двухвалентных ионов в процессе проводимости, несмотря на снижение общей электропроводности.

Таким образом, действие двухвалентных ионов на проводимость расплавленных стекол складывается из двух факторов: поляризационного влияния через кислородные ионы (Евстропьев, Мазурин), приводящего к торможению движения основного электропроводящего иона, тем большому, чем меньше взаимодействие двухвалентного иона с окружающими кислородными ионами, и с другой стороны, участием двухвалентных ионов в процессе проводимости. В последнем случае, наоборот, чем меньше взаимодействие двухвалентного иона с окружающими кислородами, тем больше его участие в проводимости. Оба эти фактора зависят от температуры, от концентрации и вида двухвалентного и щелочного ионов.

Полученные данные по проводимости расплавленных стекол  $K_2O-RO-SiO_2$  позволили вывести эмпирическую формулу для расчета удельного сопротивления при  $1400^\circ C$ , которая имеет следующий вид:

$$\rho = 10^{-1,87} \cdot 10^{\frac{12,11}{V [K_2O]}} + \frac{[RO]}{C + d [K_2O]}$$

где  $[K_2O]$  и  $[RO]$  — соответственно весовые проценты окиси калия и окислов двухвалентных металлов, а  $c$  и  $d$  — постоянные, имеющие различные значения для разных окислов, которые приводятся ниже

П о с т.	О к и с л ы				
	BeO	MgO	CaO	ZnO	BaO
c	-3,17	-4,48	-7,86	-14,40	-32,45
d	0,23	0,32	0,54	1,02	1,30

Формула справедлива при содержаниях BeO, MgO, CaO до 5 вес. %, а ZnO и BaO до 10 вес. %, а содержание CdO не учитывается. Средняя точность формулы с экспериментальными данными составляет 12—15%, что вполне приемлемо для практических расчетов.

Ереванский НИИ химии

Министерства химической промышленности СССР

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, ԻՎ. Ի. Հ. ԵՐԶՆԿՅԱՆ

$K_2O-RO-SiO_2$  սխառեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը հալած վիճակում

Ուսումնասիրված է երկարժեք մետաղների օքսիդների (BeO, MgO, ZnO, CdO, CaO, BaO) ազդեցությունը կալիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականության վրա  $900-1400^\circ C$  ջերմաստիճանային ինտերվալում՝  $K_2O$  և  $RO$  տարրեր քանակների դեպքում:

Յույց է տրված, որ նշված օքսիդների ավելացումը դժարիորեն իջեցնում է կալիում-սիլիկատային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, այն դեպքում, երբ նատրիում-սիլիկատային ապակիների վրա այդ օքսիդների ազդեցությունը շատ փոքր է:

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

Ուսումնասիրված ապակիների տեսակարար դիմադրությունը  $1400^{\circ}\text{C}$  ջերմաստիճանում հաշվելու համար առաջարկված է էմպիրիկ բանաձև:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ ՈՒ Ն

<sup>1</sup> *О. В. Мазурин*, Электрические свойства стекла, Тр. Ленинградского технологического института им. Ленсовета, выпуск 62, Л., 1962. <sup>2</sup> Электрические свойства и строение стекла, Материалы к IV Всесоюзному совещанию по стеклообразному состоянию, М.—Л., 1964. <sup>3</sup> *В. И. Малкин*, Сб., Металлургические шлаки и их применение в строительстве, Госстройиздат, М., 1962, стр. 81—83. <sup>4</sup> *Р. Л. Мюллер*, Физика твердого тела, 2, 1333, 1339, 1345, 1960. <sup>5</sup> *К. А. Костанян и Е. А. Ерзинкян*, „Известия АН Армянской ССР“ (хим. науки) 17, 613, (1964). <sup>6</sup> *О. К. Геокчян и К. А. Костанян*, Стекло (Бюллетень ГИС), № 4, 1966, стр. 72.