

УДК 666.11.01 : 537.311/312

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Б. Гукасян, член-корреспондент АН Армянской ССР К. А. Костаян

Об электропроводности стекол системы
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$

(Представлено 23/V 1978)

Исследованию электропроводности стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ посвящен ряд работ (1-3). Сравнительно хорошо изучена система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

На рис. 1 показана типичная кривая зависимости $\lg \rho$ в этой системе от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. Как видно из рисунка эта зависимость характеризуется небольшим изменением сопротивления при добавке первых порций окиси алюминия с образованием максимума на изотерме $\lg \rho$. С увеличением содержания окиси алюминия сопротивление понижается, и в области соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ равного 1 на изотерме появляется резко выраженный минимум, дальнейшее же повышение содержания Al_2O_3 приводит к возрастанию удельного электрического сопротивления (4). Аналогичный ход изотерм наблюдается и для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (5,6).

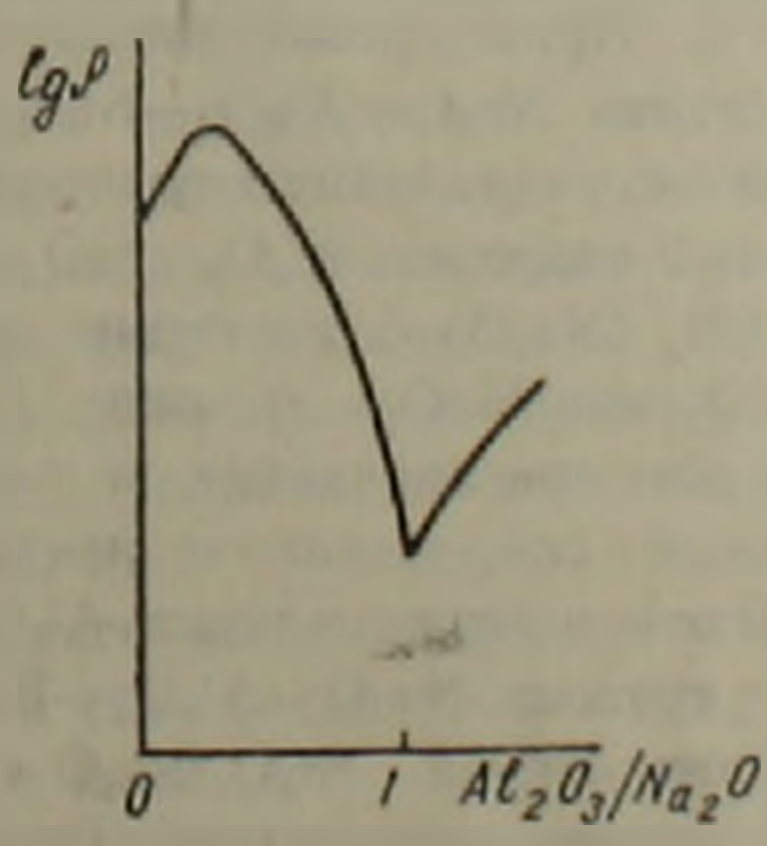


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления ($\lg \rho$) от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$

Внимательное рассмотрение имеющегося в литературе (1-3) экспериментального материала по зависимости электропроводности указанных стекол от состава показывает, что полученные данные не полностью охватывают область стеклообразования этих систем, а некоторые серии стекол выбраны, по видимому, случайно. Для правильной оценки влияния окиси алюминия на удельное электросопротивление бинарных систем щелочной окисел—стеклообразующий окисел, необходимо исходить из данных для всей области стеклообразования систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ —стеклообразующий окисел, что, как будет показано в дальнейшем, позволит по-новому осветить этот вопрос.

В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости удельного электросопротивления от состава практически для всей области стеклообразования систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$.

Синтез стекол был осуществлен в платиновом тигле емкостью 200 мл в электрической печи с силитовыми нагревателями. Силикатные стекла были сварены при температурах 1400—1600°C, германатные—1000—1400°C, а боратные—1200—1300°C. Исходными реактивами служили: кварцевый песок молотый, чистоты 99,9%, двуокись германия и борный ангидрит „ОСЧ“, окись алюминия и натрий углекислый марки „ЧДА“. Охлаждение расплава стекла проводили методом закалки от высоких температур. Полученные образцы толщиной до 5 мм при визуальной оценке были прозрачными, без свилей и кристаллических включений. Закаленные образцы подвергали отжигу в зависимости от состава в интервале температур 380—500°C.

Измерения удельного сопротивления выполняли с применением серебряных электродов на постоянном токе при $I_{gr} > 6$ тераомметром Е6—13 и на переменном токе (100 гц) при $I_{gr} < 6$ мостом Е7—4. Результаты измерений образцов разных варок отличались от средних значений не более, чем на $\pm 0,05 I_{gr}$.

На рис. 2 показаны линии равных значений I_{gr} стекол исследованных систем при 300°C. Приведенные данные показывают, что изотермы равных I_{gr} в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ имеют аналогичный ход—с увеличением содержания окиси алюминия они почти параллельны стороне $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, затем вблизи соотношения Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O}=1$) изотермы меняют ход в сторону стеклообразователя (SiO_2 или GeO_2) и при $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ образуют резко выраженный пик, а при значениях этого соотношения больше 1, удельное электрическое сопротивление начинает изменяться примерно симметрично, по отношению к линии $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$. В противоположность этому, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ на изотермах равных линий I_{gr} при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$, указанный пик не наблюдается, изотермы почти параллельны стороне $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

Из рис. 2 (а) и (б) видно, что в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ существует высокопроводящая структура, состав-

вы которой лежат на линии $Al_2O_3/Na_2O = 1$. Образование ее, по-видимому, связано с тем, что при соотношении $Al_2O_3/Na_2O = 1$ завершается замещение кремния алюминием в структуре этих стекол, иными словами, исчезает натрий, связанный с кремнекислородными тетраэдрами, и равновесие

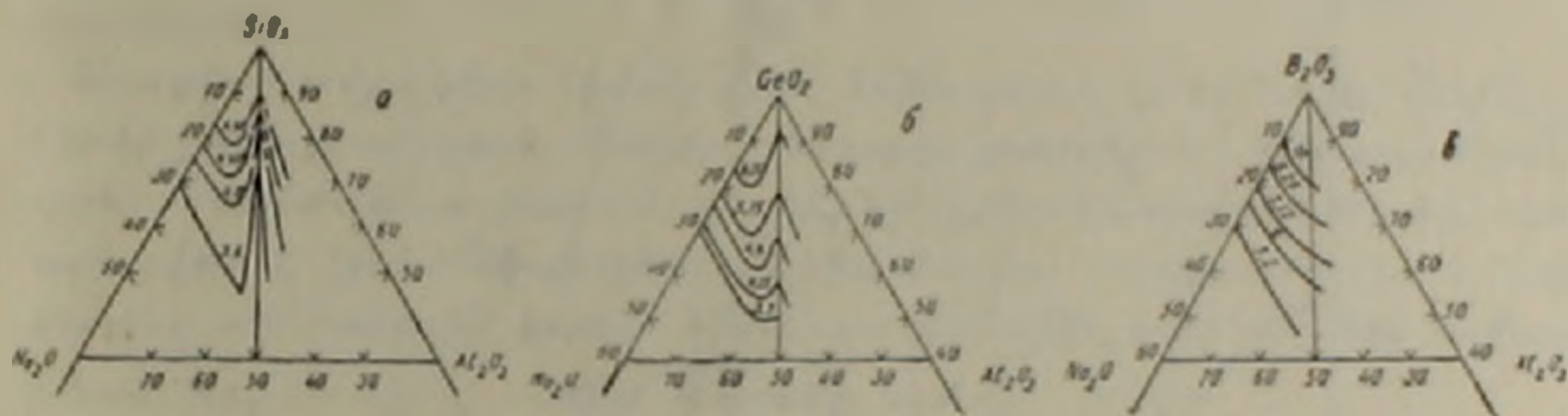
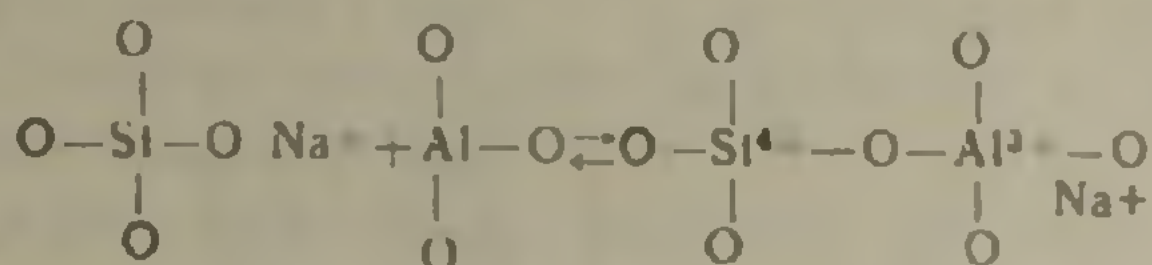


Рис. 2. Составы равных значений удельного сопротивления ($lg\rho$), при $T=300^\circ C$, для стекол системы (моль, %)

$a - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$; $b - Na_2O - Al_2O_3 - GeO_2$; $c - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$

полностью смещается в правую сторону. Здесь необходимо иметь в виду, что в силу разностей валентных зарядов кремния и алюминия, последний заменяет кремний в паре с натрием $Si^{4+} = Al^{3+} + Na^+$. В этом случае натрий находится в непосредственной близости с алюмокислородным тетраэдром, и так как ион алюминия из-за своего сравнительно большого ионного радиуса ($R = 0,57 \text{ \AA}$) не полностью экранируется ионами кислорода, ион натрия испытывает также и отталкивающую силу положительного иона алюминия. Таким образом, наличие AlO_4 тетраэдров создает „разрыхленные“ узлы, способствующие сильному снижению энергии диссоциации иона натрия, чем объясняется наличие высокопроводящей структуры в указанных системах при соотношении $Al_2O_3/Na_2O = 1$.

Введение первых порций окиси алюминия оказывает различное влияние на изменение удельного сопротивления: при малых концентрациях щелочного иона в силикатных стеклах приводит к повышению $lg\rho$, а в германатных — к снижению; при высоких концентрациях щелочного окисла в силикатных и германатных стеклах максимум на изотермах удельного сопротивления либо отсутствует, либо очень слабо выражен (рис. 3).

Исходя из аналогичности изотерм в силикатных и германатных стеклах рис. 2 (а) и (б) следует полагать, что изоморфное замещение пары $Al^{3+} + Na^+$ и иона Ge^{4+} имеет место и в стеклах систем $Na_2O - Al_2O_3 - GeO_2$. Такое предположение согласуется с имеющимися

данными об образовании аналогичных алюмосиликатных и алюмогерманатных соединений, например: аналог альбита — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — германатный альбит — $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$; анортита — $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — германатный анортит — $\text{NaAl}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$; муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ — германатный муллит —

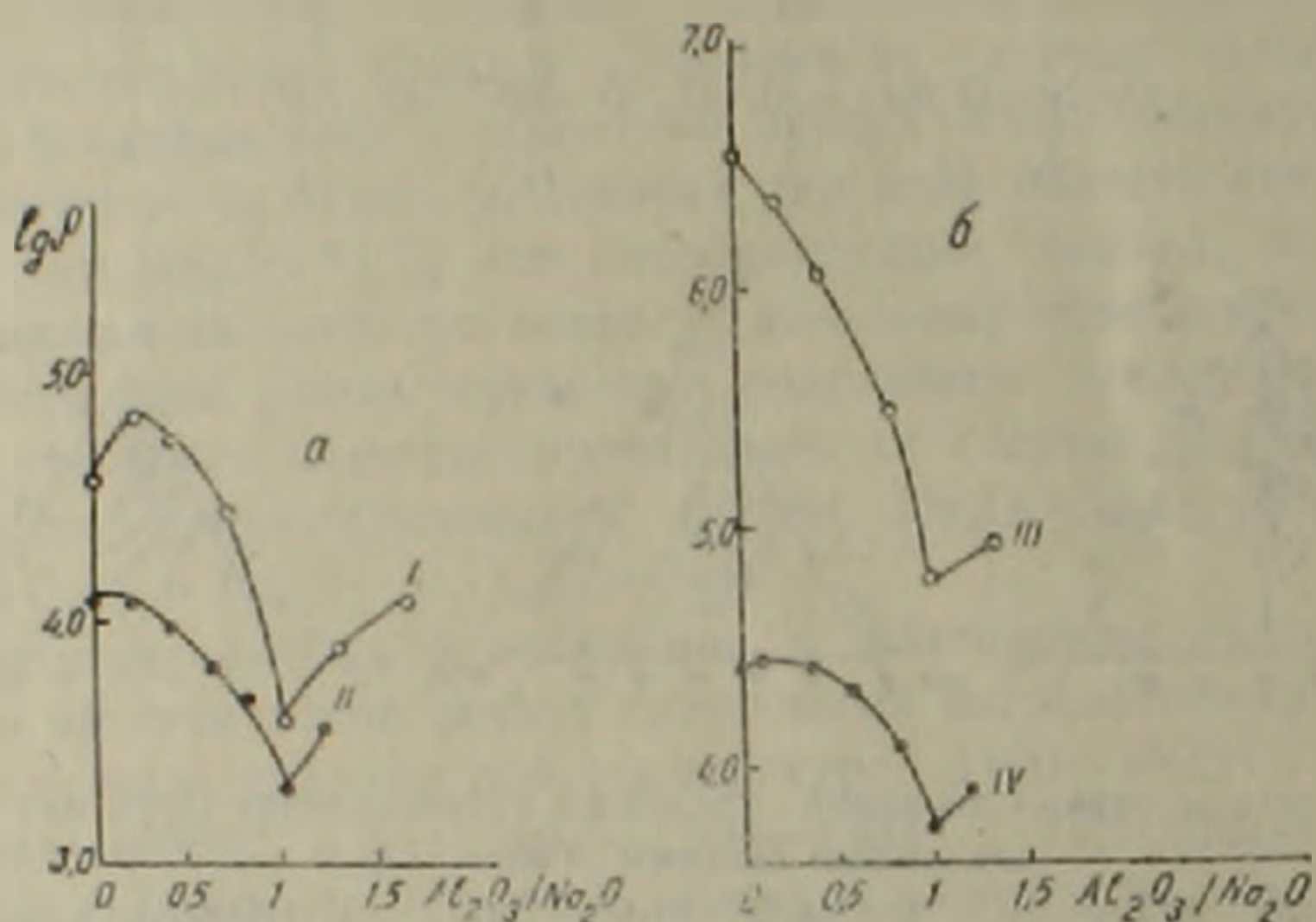


Рис. 3. Изотермы (300°С) удельного сопротивления (l_{gr}) для стекол (моль. %)

- а) I—13 $\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ (100—13—X) SiO_2 ;
 II—25 $\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ (100—25—X) SiO_2 ;
 б) III—13 $\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ (100—13—X) GeO_2 ;
 IV—25 $\text{Na}_2\text{O}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ (100—25—X) GeO_2 .

— $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$ и т. д. (¹⁰), в которых происходит изоморфное замещение ионов германия ионами алюминия.

Отсутствие резкого изменения хода изотерм в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ в области соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O})=1$ говорит об отсутствии изоморфного замещения между ионами бора и алюминия в этих стеклах рис. 2, в.

Сравнение полученных изотерм l_{gr} для стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с диаграммой состояния этой системы (¹¹) показывает, что пик минимального электросопротивления, соответствующий соотношению $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$, приблизительно проходит по пограничной кривой кремнезем-муллит, альбит-муллит, альбит-корунд, нефелин-корунд (¹¹), поэтому возможно, что высокопроводящая структура обусловлена эвтектической структурой отмеченных пограничных кривых.

Исходя из этого, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ мы должны ожидать аналогичный с силикатной системой ход пограничных кривых по линии, соответствующей отношению $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$,

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$ համակարգերի ապակի-
ների էլեկտրաճաղորդականությունը

Աշխատանքում բերված է $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$ համակարգե-
րում ապակե վիճակների տեսակարար էլեկտրական դիմադրությունների ու-
սումնասիրության արդյունքները:

Ցույց է տրված սիլիկատային, գերմանատային ու բորատային ապակի-
ների տեսակարար դիմադրությունների իդոթերմերի նմանությունն ու տար-
բերությունը:

Ստացված տվյալների հիման վրա, ենթադրված է, որ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
ևռակի դիագրամայում բարձր հաղորդականության բաղադրությունները,
որոնք համապատասխանում են $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ հարաբերությանը, պայմա-
նավորված է կավահող-մուլիտ, ալբիտ-մուլիտ, ալբիտ-կորունդ և նեֆելին-
կորունդ սահմանային կորով: Նման սահմանային կորի ընթացք ենթադրված
է նաև $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ սխեմեմի համար:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ I. Isard, J. Soc. Glass. Techn. 211, 113 (1959). ² P. Л. Миллер, А. А. Прон-
кин, ЖТТХ, № 6, 1192 (1963). ³ В. А. Цехотский, О. В. Мазурин и К. К. Евстропьев,
ФТТ, т. 5, в. 2, стр. 586—589 (1963). ⁴ В. А. Шуффе, Г. И. Хвостенко, ФТТ, 3,
509 (1960). ⁵ Ю. И. Кондратьев, Л. А. Смирнов, Сб. Стеклообразное состояние, изд.
АН Арм. ССР, Ереван, 1970. ⁶ Б. Г. Варшал, «Неорганические материалы», № 5,
94, 1972. ⁷ К. А. Костанян и С. Ш. Киракосян, Арм. хим. ж. т. XXVII, № 7, (1974).
⁸ С. Б. Гукасян, Тезисы докладов к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим
свойствам и строению стекол, Ереван, стр. 56—57, 1977. ⁹ Е. К. Мазурин, О. В. Мазу-
рин, А. К. Яхкин, Тезисы докладов к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим
свойствам и строению стекол, Ереван, стр. 120—122, 1977. ¹⁰ Н. В. Танонаев, М. М.
Шпирт, Химия германия, Изд. «Химия», М., стр. 125—156, 1967. ¹¹ Н. А. Таронян,
В. П. Барзакоевский, В. В. Лалин, Н. И. Курцева и А. И. Бойкова, Диаграммы состоя-
ния силикатных систем, справочник Т. 3, изд. «Наука», стр. 151, Л., 1972.