

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. П. ЖДАНОВ и А. Я. КУЗНЕЦОВ

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 23 V 1952)

Известно, что электропроводность закаленных стекол всегда больше электропроводности отожженных стекол того же состава. Повышение электропроводности стекол в процессе закалки их не нашло пока удовлетворительного объяснения.

Наши опыты показали, что особенно заметное влияние термической обработки на электропроводность наблюдается у натриево-боросиликатных стекол. Измерения производились на образцах стекла состава 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 23 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Стекла отжигались при  $530^\circ$ ; закалка производилась на воздухе от  $750^\circ$  после предварительного выдерживания стекла при этой температуре около 30—60 мин. Электропроводность измерялась в интервале температур 150— $400^\circ$ . Результаты измерений даны в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Значения удельного сопротивления стекол

Т-ра в°	После обжига			После закалки		
	обр. I	обр. II	обр. III	обр. I	обр. II	обр. III
400	$3,2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$	$10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
350	$3,2 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
300	$9 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^7$
250	$4 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^8$	$10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$
200	$4 \cdot 10^9$	$5,1 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
150	$6,5 \cdot 10^{10}$	$6,3 \cdot 10^{10}$	$6,1 \cdot 10^{10}$	$10^{10}$	$10^{10}$	$10^{10}$

Температурная зависимость сопротивления удовлетворительно следует уравнению  $\lg \rho = a - b/T$ . Точки, относящиеся к различным образцам, прошедшим одинаковую термическую обработку, ложатся на одну из двух прямых в зависимости от условий обработки. В результате закалки от температур  $750^\circ$  удельное сопротивление стекла уменьшается в 3—6 раз.

Натриево-боросиликатные стекла, состав которых лежит в определенной области системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (в эту область входит исследованное нами стекло), способны при действии кислот выщелачиваться с образованием компактного пористого остатка, состоящего в основном из кремнезема — пористого стекла. Сохранение формы изделий и объема после выщелачивания, значительная прочность пористого

продукта и увеличение объема пор с возрастанием содержания в стекле окислов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , переходящих в раствор, свидетельствуют о том, что при действии кислот на такие стекла не происходит полного разрушения и перестройки всей структуры стекла. Значительная часть структуры стекла, образованная преимущественно кремнеземом в форме скелета, сохраняется при выщелачивании почти неизменной, образуя пористый остов. Разрушению подвергается лишь структура областей, содержащих повышенное количество  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Эти области в данных стеклах могут быть связаны в сплошные образования, что делает возможным сквозное травление их с образованием продуктов, пронизанных системой сообщающихся пор. Стекло указанного выше состава представляет собой типичный пример стекла, гетерогенных по составу (1).

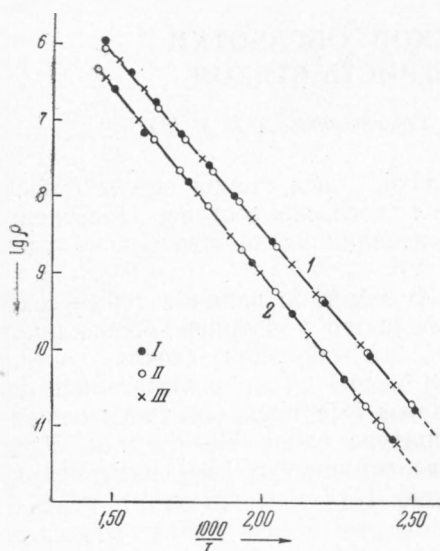


Рис. 1. Зависимость сопротивления боросиликатных стекол от термической обработки. 1 — закаленные стекла, 2 — отожженные стекла. I, II, III — нормы образцов

размеров данных областей могут быть определены из величины пор пористого стекла. Адсорбционная методика позволяет оценить радиусы пор по изотермам адсорбции паров. Исследования одного из авторов (3) показали, что величина пор в продуктах выщелачивания тесно связана с условиями термической обработки исходных натриево-боросиликатных стекол.

Пористые стекла, полученные из отожженных исходных образцов, обладают порами больших размеров при меньшей величине их общей поверхности. У пористых стекол, полученных из закаленных образцов того же состава, имеются поры меньшего радиуса с повышенной величиной общей поверхности.

Так например, закаленные образцы исследованного стекла дают продукт с преобладающим количеством пор радиуса 15—18 Å и общей поверхностью 180—200 м<sup>2</sup>/г. Отожженные образцы после выщелачивания содержат преимущественно поры радиуса 30—50 Å при общей поверхности 80—100 м<sup>2</sup>/г. Однако эти цифры неполностью характеризуют степень неоднородности исходного стекла и величину поверхности раздела между областями неоднородности.

При действии кислот на натриево-боросиликатные стекла не происходит простого механического удаления  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в раствор с образо-

Электрoпроводность стекла, содержащих щелочи, определяется катионами этих металлов. Согласно воззрениям Я. И. Френкеля (2), переносчиками тока являются те катионы  $\text{Na}^+$ , которые находятся в межузловых местах. Следует ожидать, что в указанных по составу стеклах наименее прочные связи будут иметь место на границе раздела областей неоднородности. Можно думать, что одной из причин значительного изменения электропроводности натриево-боросиликатных стекол в зависимости от их термической обработки является изменение степени дисперсности агрегатов растворимой натриево-боратной составляющей стекла, обуславливающей различие в величине поверхности раздела между областями неоднородности.

В настоящий момент не существует прямых методов оценки размеров этих областей неоднородности в стеклах. Однако нижние пределы

ванием пор на месте разрушенных агрегатов. Процесс взаимодействия стекла с кислотой сопровождается гидролизом силикатов с образованием в порах скелета кремневой кислоты. Поэтому структура пористого стекла не соответствует структуре кремнеземистого каркаса в тех случаях, когда вторичные реакции образования золя кремнекислоты сопровождают процесс кислотной обработки стекла. В случае боросиликатных стекол, не содержащих щелочного окисла или содержащих малые количества его, процесс обработки кислотой не сопровождается вторичными реакциями, а происходит лишь растворение агрегатов  $B_2O_3$  и образование геля кремнекислоты. Измерения на стекле состава 60 мол. %  $SiO_2$ ,

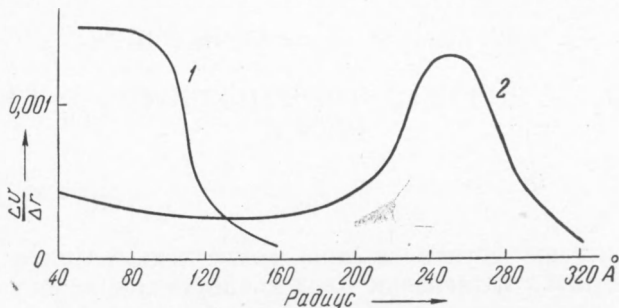


Рис. 2. Зависимость пористости продуктов выщелачивания боросиликатных стекол от термической обработки. 1 — закаленные стекла, 2 — отожженные стекла

38 мол. %  $B_2O_3$  и 2 мол. %  $Na_2O$  показали, что отжиг такого стекла приводит к значительному увеличению радиуса пор по сравнению с порами, возникающими при обработке закаленного образца того же стекла.

На рис. 2 даны кривые распределения пор по радиусам, вычисленные по изотермам адсорбции воды. Эти данные свидетельствуют о заметном росте размеров пор натриево-боросиликатных стекол в результате отжига.

Однако столь значительное увеличение проводимости трудно объяснить указанным механизмом. Весьма вероятно, что увеличение проводимости в результате закалки находится в связи с перераспределением натрия между  $SiO_2$  и  $B_2O_3$ , на что обратил внимание ранее И. В. Гребенщиков (1). Известно, что борно-натриевые стекла обладают меньшей электропроводностью, чем кремне-натриевые (4, 5).

В отношении проводимости связь  $Na - O - B <$  оказывается более прочной по сравнению со связью  $Na - O - Si -$ . Повидимому, выдерживание натриево-боросиликатных стекол при  $530^\circ$  и отжиг их приводит к образованию связей первого типа; при более высоких температурах имеет место образование преимущественно связей второго типа. Большая термическая устойчивость силикатов по сравнению с боратами также говорит в пользу того, что с повышением температуры реакция смещена в сторону образования связей типа  $Na - O - Si -$ .

Поступило  
14 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942).  
2 Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.  
3 С. П. Жданов, ДАН, 48, № 1, 99 (1949). 4 С. А. Шукарев и Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 1, 625 (1930). 5 S. Seddon, Soc. Glasstechn., 16, 450 (1932).