

ELEKTRICKÁ VODIVOST KŘEMIČITÝCH SKEL A SKLOVIN

LADISLAV ŠAŠEK, HANA MEISSNEROVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická, Katedra technologie silikátů, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 22. 3. 1980

Byla provedena aplikace volnoobjemové teorie na teplotní závislost elektrické vodivosti vícesložkových skel a sklovin. V teplotním intervalu nad transformační teplotou vystihuje rovnice volnoobjemová lépe naměřené hodnoty nežli rovnice arrheniovska, neboť v tomto teplotním intervalu se dá předpokládat, že změna relativního volného objemu f probíhá lineárně.

ÚVOD

Mechanismus elektrické vodivosti skel je možno sledovat z následujících hledisek:

1. Energetická teorie [1], [2], [3], [4] aplikovaná zvláště v oblasti pod T_g , předpokládá, že k přeskoku iontu z jedné rovnovážné polohy do druhé rovnovážné polohy může dojít jen tehdy, získá-li ion dostatečnou energii (aktivační). Pak je schopen překonat energetickou bariéru oddělující dvě sousední polohy a překonat vzdálenost d (meziatomová vzdálenost). Odvozená rovnice má arrheniovský tvar, z jejích konstant lze vypočíst hodnotu aktivační energie vodivostního procesu.

2. Volnoobjemová teorie [5], [6]. Tato teorie předpokládá, že přeskok kationtu se může uskutečnit tehdy, objeví-li se v jeho sousedství neobsazené místo — otvor — dostatečné velikosti. Aby byl přeskok možný, musí objem otvoru převýšit kritickou hodnotu γV^* .

3. Hybridní teorie [7], podle které se přeskok částic kapaliny (molekuly) může uskutečnit jen tehdy, jsou-li splněny dvě podmínky současně:

a) molekula musí získat dostatečnou energii, aby mohla překonat přitažlivé síly prostředí, ve kterém se nalézá;

b) v jejím sousedství se musí objevit dostatečně velký prostor.

Z těchto dvou podmínek, které vycházejí jednak z Eyringovy teorie absolutních reakčních rychlostí a Cohenovy a Turnbullovy volnoobjemové teorie, vznikla hybridní rovnice, která spojuje obě shora uvedené teorie. Při prvním pohledu by se mohlo zdát, že hybridní teorie kombinuje vhodným způsobem faktor energetický a volnoobjemový, a že by tedy mohla sloužit k popisu vodivostních dat nad T_g i pod T_g . Ve skutečnosti je situace složitější. I při použití hybridního přístupu by bylo nutno předpokládat náhlou změnu mechanismu v okolí T_g , která by byla doprovázena vrstvem aktivační energie při přechodu pod T_g .

Zhodnocení všech tří uvedených teorií a příslušných rovnic bylo provedeno v dřívější práci [8]. V této práci bude provedena aplikace rovnic volnoobjemové teorie na teplotní závislosti elektrické vodivosti u vícesložkových skel a sklovin.

Teplotní závislost jednoduchých skel a sklovin je možno vyjádřit rovnicí, která vyplývá z teorie volného objemu [6], [9], [10], [11].

$$\kappa = \kappa_0 \exp \left(-\frac{1}{f} \right), \quad (1)$$

kde f je relativní volný objem.

Veličina κ_0 je nastavitelný parametr, který má význam limitní elektrické vodivosti pro $f \rightarrow \infty$, tj. pro $T^{-1} \rightarrow 0$. Podle této rovnice je elektrická vodivost κ určena relativním volným objemem f , který je roven poměru volného objemu v_f připadajícího na jeden kation přenášející náboj a tzv. kritického objemu V_k

$$f = v_f/V_k. \quad (2)$$

Při aplikaci volnoobjemové teorie na vícesložková technická skla bude rovněž jako u jednoduchých binárních skel předpokládáno, že

a) elektrická vodivost je určena velikostí volného objemu nejen ve sklovině, tj. při teplotách nad T_g , ale i ve skle při teplotách pod T_g ,

b) dále bude předpokládáno, že relativní volný objem f je lineární funkcí teploty, avšak změna volného objemu s teplotou v okolí transformační teploty (při nějaké teplotě T_0) probíhá skokem

$$f = f_0 + b(T - T_0), \quad (3)$$

kde pro $T > T_0$ platí $b = b_L$ (4)

a pro $T < T_0$ platí $b = b_G$. (5)

Teplotní závislost elektrické vodivosti jednoduchých skel a sklovin [9], [11] bylo možno popsat rovnicemi (1) až (5) velice dobře v širokém rozmezí teplot (od 300 až do 1 400 °C).

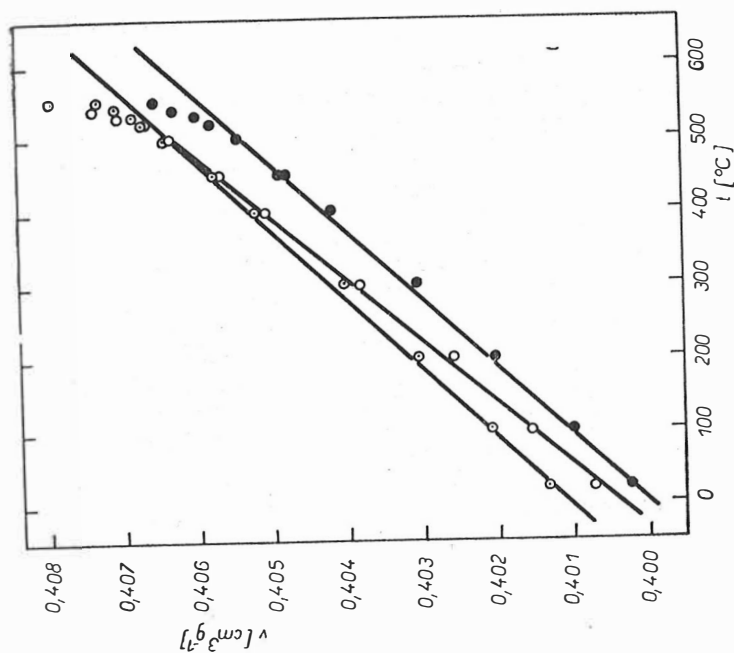
Rovnice obsahuje 5 nastavitelných parametrů, z nichž tři (f_0 , b_G , b_L) charakterizují velikost volného objemu a jeho teplotní závislost, κ_0 má význam limitní elektrické vodivosti a teplota T_0 je velmi blízká dilatometricky stanovené transformační teplotě T_g . Rovnice byla zatím použita pro alkalickoboritá skla [9], [11], u kterých její parametry byly jednoznačně korelovány s ekvivalentovou koncentrací alkalických kationtů Li, Na, K. Veličiny f_0 , b_G , b_L byly při tom lineární funkcí ekvivalentové koncentrace a poměr κ_0 a ekvivalentové koncentrace při vysoké teplotě byl u všech binárních alkalickoboritých skel prakticky stejný.

Předmětem práce je zhodnocení naměřených dat elektrické vodivosti a hustoty několika průmyslových skel (v rozsahu chemického složení plochých a obalových skel) ve smyslu rovnice (1).

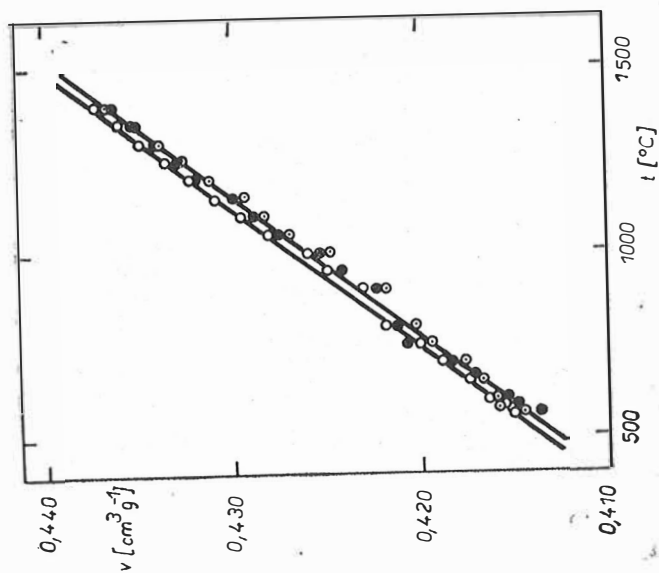
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Měrný objem

Na obrázcích 1 a 2 jsou vyneseny teplotní závislosti měrného objemu sledovaných skel a sklovin. Některé údaje charakterizující tyto závislosti jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou rovněž uvedeny vypočítané hodnoty směrnice dv/dT a dále střední hodnoty koeficientu objemové roztažnosti při teplotách v intervalu 100 až 450 °C.



Obr. 1. Porovnání teplotní závislosti měrného objemu skla středového [●], obalového [O] a plaveného [O] v oblasti pod transformační teplotou t_g a v jejím okolí.



Obr. 2. Porovnání teplotní závislosti měrného objemu skla středového [●], obalového [O] a plaveného [O] v oblasti nad transformační teplotou t_g .

Tabulka I

Údaje charakterizující teplotní závislost měrného objemu sledovaných skel a jejich tavenin

Teplota [°C]	Měrný objem [cm ³ g ⁻¹]		
	Sklo středové	Obalové	Plavené
100	0,400 99	0,401 54	0,402 09
450	0,404 79	0,405 68	0,405 76
600	0,415 42	0,416 32	0,415 55
1 200	0,431 83	0,432 10	0,431 15
1 400	0,436 26	0,437 18	0,436 47
Střední hodnota (dv/dT) × 10 ⁵ v intervalu 100 až 450 °C v intervalu 600 až 1 400 °C	Sklo středové 1,08 2,60	Obalové 1,18 2,60	Plavené 1,04 2,61
Střední hodnota koeficient objemové roztažnosti α_G (100 až 450 °C) α_L (600 až 1 400 °C)	Sklo středové 2,66 · 10 ⁻⁵ 6,02 · 10 ⁻⁵	Obalové 2,90 · 10 ⁻⁵ 6,01 · 10 ⁻⁵	Plavené 2,56 · 10 ⁻⁵ 6,05 · 10 ⁻⁵

2. Elektrická vodivost

Číselné hodnoty měrné elektrické vodivosti skla středového (pokusné laboratorní sklo, které má všechny komponenty na střední hodnotě rozpětí chemického složení obalových a plochých skel), bílého obalového skla a skla plaveného (Float), jsou uvedeny v tabulkách III až V. Metodika měření je uvedena v práci [12], [13] a [14].

Tabulka II

Parametry rovnice (1)–(5) pro zkoumaná skla a jejich taveniny a další údaje

	Sklo		
	Středové	Obalové	Float
κ_0 [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	4,47	5	4,47
log κ_0	0,65	0,70	0,65
T_0 [K]	813	813	813
t_0 [°C]	540	540	540
f_0	0,0923	0,0894	0,0863
b_G [K ⁻¹] × 10 ⁴	1,314	1,186	1,10
b_L [K ⁻¹] × 10 ⁴	3,363	3,314	3,162
a_G	−0,0145	−0,007	−0,0031
a_L	−0,181	−0,180	−0,1708
$\alpha_{f,G}$ [K ⁻¹] × 10 ⁴	14,2	13,3	12,7
$\alpha_{f,L}$ [K ⁻¹] × 10 ⁴	36,4	37	36,6
ekvivalentová koncentrace kationtů [mol cm ⁻³]			
$C_{20^\circ\text{C}}$ Na, K	0,0118	0,0118	0,0106
$C_{1400^\circ\text{C}}$ Na, K	0,0109	0,0109	0,0097
Na, K, Mg, Ca	0,0212	0,0219	0,0263
ekvivalentová vodivost			
$\kappa_0/C_{1400, \text{Na, K}}$	410	460	460
$\kappa_0/C_{1400, \text{Na, K, Mg, Ca}}$	210	230	170

Tabulka III

Hodnoty měrné elektrické vodivosti v závislosti na teplotě bílé obalové skloviny a skla

Teplota [°C]	Teplota [K]	$\frac{10^4}{T}$ [K ⁻¹]	Experimentální vyrovnané	
			log κ	log κ
1 400	1 673	5,977	—0,375	—0,376
1 360	1 633	6,124	—0,419	—0,422
1 320	1 593	6,277	—0,477	—0,470
1 280	1 553	6,439	—0,522	—0,521
1 240	1 513	6,609	—0,572	—0,575
1 200	1 473	6,789	—0,629	—0,632
1 150	1 423	7,027	—0,705	—0,707
1 100	1 373	7,283	—0,791	—0,787
520	793	12,610	—1,143	—4,133
500	773	12,937	—4,258	—4,278
480	753	13,280	—4,427	—4,431
460	733	14,642	—4,583	—4,593
440	713	14,025	—4,774	—4,763
420	693	14,430	—4,965	—4,943
400	673	14,859	—5,159	—5,134
380	653	15,314	—5,322	—5,337
360	633	15,798	—5,594	—5,553
340	613	16,313	—5,817	—5,800

Tabulka IV

Hodnoty měrné elektrické vodivosti v závislosti na teplotě plavené skloviny a skla

Teplota [°C]	Teplota [K]	$\frac{10^4}{T}$ [K ⁻¹]	Experimentální vyrovnané	
			log κ	log κ
1 400	1 673	5,977	—0,589	—0,588
1 360	1 633	6,124	—0,635	—0,636
1 320	1 593	6,277	—0,687	—0,686
1 280	1 553	6,439	—0,736	—0,738
1 240	1 513	6,609	—0,793	—0,793
1 200	1 473	6,789	—0,850	—0,852
1 150	1 423	7,027	—0,932	—0,929
530	803	12,453	—4,358	—4,366
510	783	12,771	—4,497	—4,511
490	763	13,106	—4,662	—4,665
470	743	13,459	—4,837	—4,827
450	723	13,831	—5,007	—4,998
430	703	14,225	—5,160	—5,178
410	683	14,641	—5,374	—5,370
390	663	15,083	—5,575	—5,572
370	643	15,552	—5,795	—5,788
350	623	16,051	—6,006	—6,005

Tabulka V

Hodnoty elektrické vodivosti v závislosti na teplotě laboratorně taveného skla, označeného jako středové (jednotlivé oxidy, byly na úrovni středních hodnot z provozně tavených obalových a plochých skel)

Teplota [°C]	Teplota [K]	$\frac{10^4}{T}$ [K ⁻¹]	Experimentální vyrovnané	
			log κ	log κ
1 400	1 673	5,977	—0,488	—0,477
1 360	1 633	6,124	—0,532	—0,526
1 320	1 593	6,277	—0,578	—0,576
1 280	1 553	6,439	—0,623	—0,628
1 240	1 513	6,609	—0,678	—0,683
1 200	1 473	6,789	—0,734	—0,741
1 150	1 423	7,027	—0,811	—0,819
1 100	1 373	7,283	—0,896	—0,902
1 050	1 323	7,558	—0,994	—0,991
1 000	1 273	7,855	—1,098	—1,087
540	813	12,300	—4,054	—4,036
520	793	12,610	—4,178	—4,134
500	773	12,937	—4,314	—4,329
480	753	13,280	—4,505	—4,487
460	733	13,642	—4,654	—4,654
430	703	14,225	—4,953	—4,922
410	683	14,641	—5,111	—5,114
390	663	15,083	—5,354	—5,317
370	643	15,552	—5,532	—5,533
350	623	16,051	—5,599	—5,763

3. Chemické složení měřených skel

Chemické složení měřených skel je uvedeno v tabulce VI. V tabulce II jsou uvedeny ekvivalentové koncentrace jednomocných a dvojmocných kationtů.

Tabulka VI

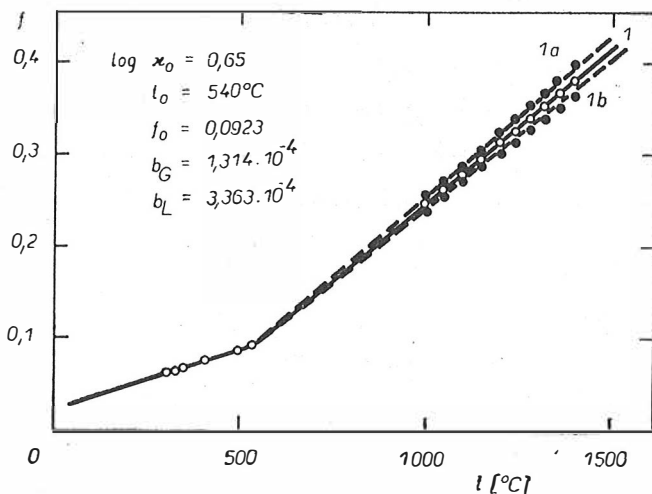
Chemické složení měřených skel

Oxid	Označení skla a obsah jednotlivých oxidů ve hmot. %		
	bílé obalové	plavené	středové
SO ₃	0,287	0,202	—
SiO ₂	72,30	72,60	71,98
Na ₂ O	14,60	13,50	14,50
K ₂ O	0,06	0,15	0,25
CaO	8,30	8,40	7,75
MgO	3,90	4,20	3,50
Al ₂ O ₃	0,50	0,85	1,75
Fe ₂ O ₃	0,053	0,098	0,275

4. Způsob stanovení parametrů rovnice

Při stanovení parametrů rovnic (1) až (5) se postupovalo takto:

a) V prvním kroku byla použita data pro sklovinu a z rovnice (1) byly pro různé zvolené hodnoty κ_0 vypočítány z hodnot elektrické vodivosti příslušné relativní volné objemy f a vyneseny do grafů proti teplotě. Tři takové závislosti jsou pro středovou sklovinu uvedeny na obr. 3. Pouze jedna z těchto závislostí je však striktně lineární a hodnota $\log \kappa = 0,65$, použitá při jejím výpočtu, je považována za platnou. Takto stanovená hodnota κ_0 je tedy taková hodnota, která poskytuje



Obr. 3. Závislost relativního volného objemu f středového skla na teplotě, vypočítaného z hodnot elektrické vodivosti, a to s použitím tří různých hodnot $\log \kappa_0$:

přímka 1 — $\log \kappa_0 = 0,65$
čárkované záv.: 1a — $\log \kappa_0 = 0,60$
1b — $\log \kappa_0 = 0,70$

při použití rovnice (1) lineární závislost relativního volného objemu na teplotě v celé teplotní oblasti nad transformační teplotou T_g . Z teplotní závislosti měrného objemu středového skla (obr. 1) je patrné, že teplota T_g (teplota příslušející zlomu na křivce závislosti v na T) je 520°C . Proto byla hodnota elektrické vodivosti, nalezená při teplotě 540°C , ještě zahrnuta do výpočtu k určení hodnoty κ_0 .

b) V druhém kroku pak byly s použitím nalezené hodnoty $\log \kappa_0 = 0,65$ vypočítány z hodnot elektrické vodivosti příslušné relativní volné objemy f i pro teploty nižší, než je transformační teplota středového skla. Tyto hodnoty jsou vyneseny v závislosti na teplotě na obr. 3. Jak je zřejmé, mění se při teplotě 540°C směrnice závislosti f na T skokem. Teplota zesklnění nalezená z vodivostních dat, která byla označena jako T_0 , je tedy pro středové sklo rovna 540°C a je blízká hodnotě T_g určené z dilatační křivky (538°C).

c) Závislost relativního volného objemu f na teplotě lze popsat rovnicemi (3) až (5) a příslušné parametry nalezené z obr. 3 jsou uvedeny v tabulce II. Veličiny b_G

b_L jsou směrnice závislosti f na T při teplotách pod T_0 a nad T_0 ; f_0 je relativní volný objem při teplotě zeskelnění T_0 .

Stejným způsobem jako u středového skla bylo postupováno při vyhodnocování elektrické vodivosti skla obalového a plaveného (Float). Nalezené závislosti f a T jsou uvedeny na obr. 6 (obalové sklo) a příslušné parametry jsou uvedeny v tabulce II.

Závislost relativního volného objemu f na T je možno popsat též alternativním způsobem takto:

$$f = a + bT, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{kde pro } T < T_0, \quad a &= a_G \\ T > T_0, \quad a &= a_L \end{aligned}$$

a z porovnání rovnic (3) a (6) plyne

$$a_G = f_0 - b_G T_0; \quad a_L = f_0 - b_L T_0.$$

Ještě další způsob popisu závislosti f na T vyjadřuje rovnice (7):

$$f = f_0[1 + \alpha_f(T - T_0)], \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{kde pro } T < T_0, \quad \alpha_f &= \alpha_{f,G} \\ T > T_0, \quad \alpha_f &= \alpha_{f,L} \end{aligned}$$

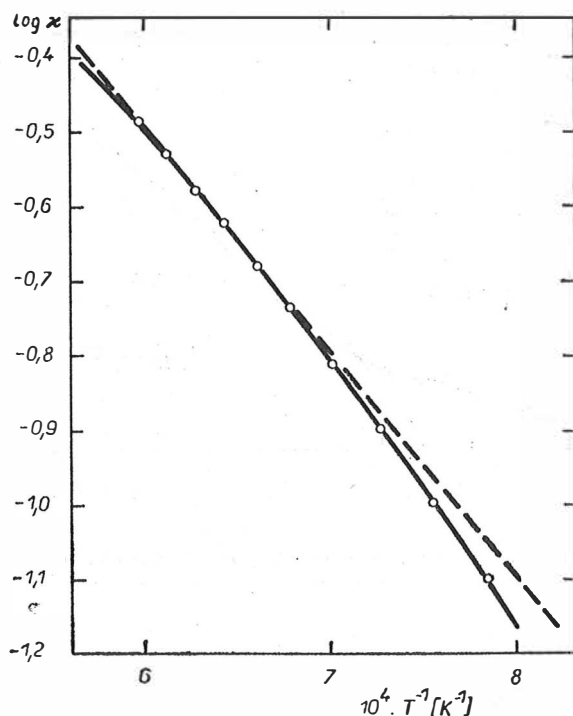
a z rovnice (3) a (7) plyne

$$\alpha_{f,G} = b_G/f_0; \quad \alpha_{f,L} = b_L/f_0.$$

Příslušné hodnoty parametrů rovnic (6) a (7) jsou také uvedeny v tabulce II.

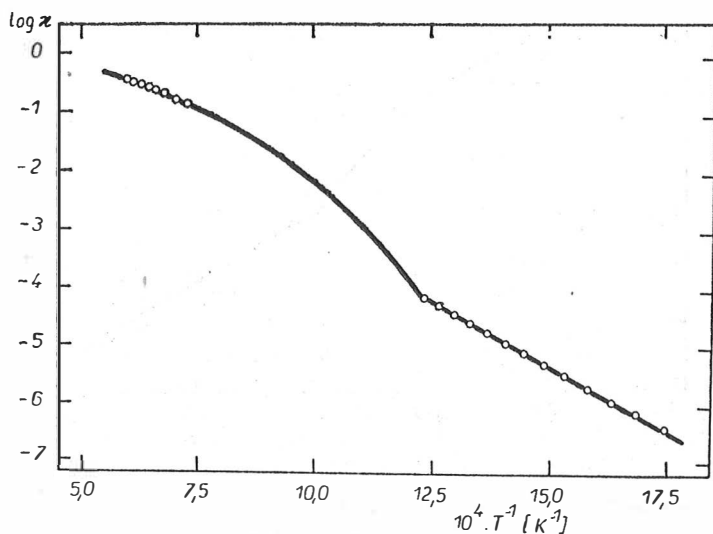
5. Porovnání teplotní závislosti naměřených hodnot elektrické vodivosti s hodnotami vypočtenými z rovnice (1)

Použitím parametrů, uvedených v tabulce II, byly pro každé sklo vypočteny závislosti elektrické vodivosti na teplotě podle rovnice (1). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny na obr. 4, 5, 7 a 8 (plná čára). Pro porovnání jsou současně vyneseny naměřené hodnoty elektrické vodivosti v závislosti na teplotě (v grafech jsou označeny kroužky). Ve všech případech byla nalezena dobrá shoda mezi hodnotami vypočítanými podle rovnice (1) s hodnotami naměřenými. Při použití Arrheniovy rovnice má být teplotní závislost elektrické vodivosti v arrheniovských souřadnicích lineární. Tato podmínka je však splněna pouze v úzkém teplotním intervalu. V širším teplotním intervalu je zakřivená. Naproti tomu volnoobjemová rovnice (1) popisuje experimentální body v celém rozsahu velmi přesně. Navíc je možno toutéž rovnicí popsat data vodivosti i v oblasti skla (pod transformační teplotou), což dokumentují křivky na obr. 4, 5, 7 a 8 pro všechna tři sledovaná skla velmi přesvědčivě. V tabulce II jsou uvedeny hodnoty poměru limitní vodivosti κ_0 a ekvivalentové koncentrace alkalických kationtů (popř. celkové koncentrace kationtů Na, K, Mg a Ca). Tento poměr představuje přibližnou hodnotu ekvivalentové vodivosti extrapolované do oblasti velmi vysokých teplot, tj. pro $T^{-1} \rightarrow 0$. Za předpokladu, že ve sklovině přenášejí náboj pouze alkalické kationty, je takto vypočtená limitní ekvivalentová vodivost rovna hodnotě 410 až 460. Hodnoty T_0 sledovaných skel se pohybují kolem hodnoty 813 K (540 °C). Číselná hodnota f_0



Obr. 4. Teplotní závislost elektrické vodivosti taveniny středového skla, porovnání experimentu s rovnici (1).

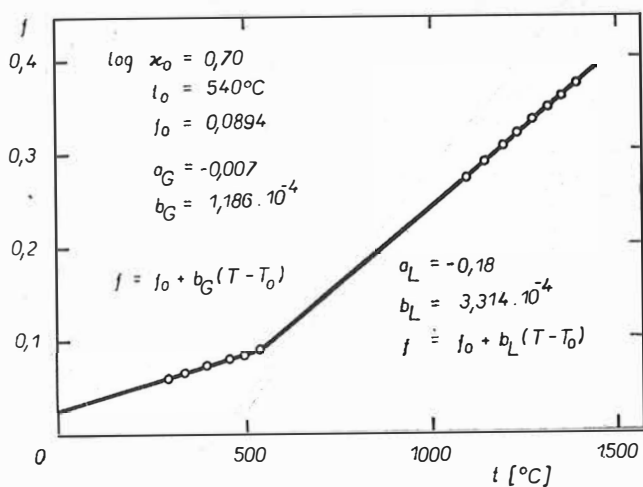
Body: experimentální hodnoty — Čárkovaná přímka: závislost podle Arrhenia
Křivka (plná čára): hodnoty vypočtené podle rovnice (1), s použitím hodnot parametrů uvedených v tabulce II.



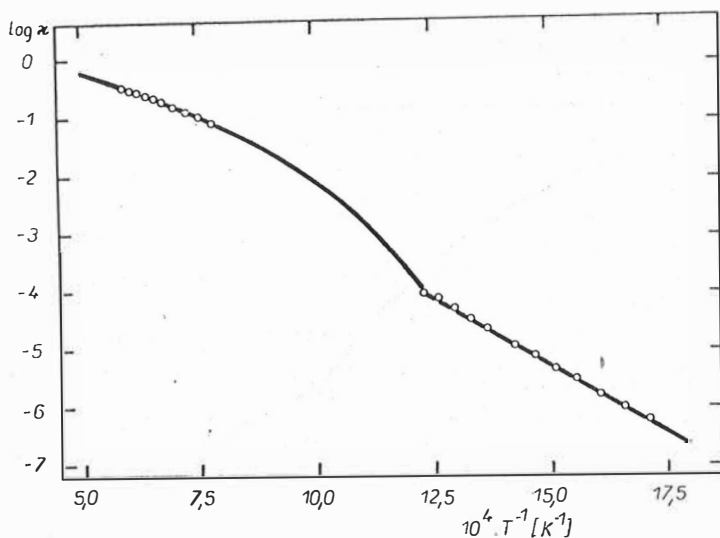
Obr. 5. Teplotní závislost elektrické vodivosti středového skla v širokém rozmezí teplot.

Body: experimentální hodnoty.

Křivka: hodnoty vypočtené z rovnice (1), s použitím hodnot parametrů uvedených v tabulce II.



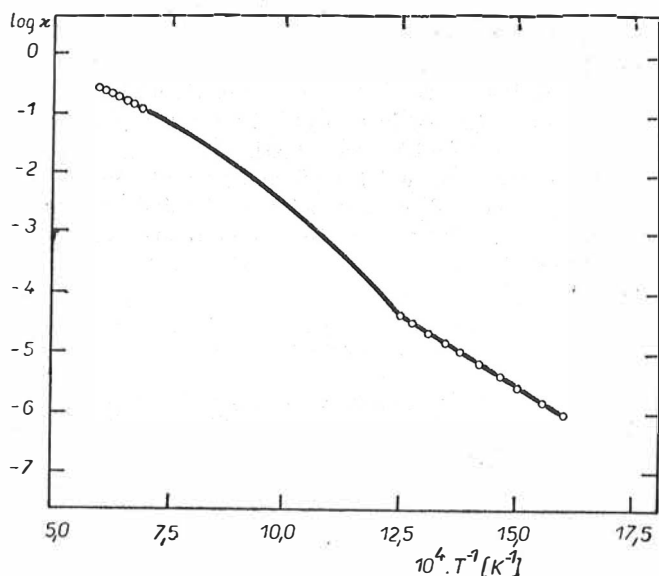
Obr. 6. Teplotní závislost relativního volného objemu f , vypočteného pro bílé obalové sklo z dat elektrické vodivosti podle rovnice (1).



Obr. 7. Teplotní závislost elektrické vodivosti bílého obalového skla v širokém rozmezí teplot.

Body: experimentální hodnoty.

Křivka: vypočtená podle rovnice (1) s použitím hodnot parametrů uvedených v tabulce II.



Obr. 8. Teplotní závislost elektrické vodivosti skla plaveného v širokém rozmezí teplot.

Body: experimentální hodnoty

Křivka: vypočtená podle rovnice (1) s použitím hodnot parametrů uvedených v tabulce II.

se pohybuje v intervalu 0,085—0,095. Veličina $(\alpha_f, G T_0)$ a $(\alpha_f, L T_0)$ je u všech tří skel prakticky konstantní, a to:

označení skla	$(\alpha_f, G T_0)$	$(\alpha_f, L T_0)$
středové sklo	1,15	2,96
obalové sklo	1,08	3,01
plavené sklo	1,03	2,98

ZÁVĚR

1. Popis elektrické vodivosti Arrheniovou rovnicí: Arrheniova rovnice odvozená, za předpokladu existence aktivovaného komplexu ve skle a sklovině, vystihuje průběh teplotní závislosti elektrické vodivosti pouze v těch případech, kdy nedochází k příliš velkým změnám strukturního uspořádání skel a sklovin, neboť předpokládá konstantní hodnotu aktivační energie vodivostního procesu. Z těchto důvodů je sklon přímek vodivosti v arrheniovských souřadnicích různý pro sklo a sklovinu. V transformační oblasti tudíž existuje diskontinuita. V širokém teplotním intervalu se však struktura mění, což vyvolává i nutnost změny aktivační energie vodivosti a závislost v arrheniovských souřadnicích se odchyluje od přímkového průběhu. Z těchto důvodů byla provedena studie možnosti aplikace rovnice volnoobjemové na vyjádření teplotní závislosti měřených skel v širokém teplotním intervalu.

2. Volnoobjemová teorie vychází z předpokladu, že hodnota elektrické vodivosti je určena velikostí relativního volného objemu, a je proto možno příslušnou rovnicí vyjádřit průběh elektrické vodivosti skel v širokém teplotním intervalu. Při přechodu z taveniny do skelného stavu se však změna relativního volného objemu mění skokem (sklon přímek f na T je různý) a je nutno pracovat rovněž v těchto úsecích s jinými konstantami funkční závislosti relativního volného objemu f na teplotě T . V teplotním intervalu nad transformační teplotou však rovnice volnoobjemová vystihuje lépe naměřené hodnoty nežli rovnice arrheniovska, neboť v tomto teplotním intervalu se dá předpokládat, že změna relativního volného objemu f probíhá prakticky lineárně.

Literatura

- [1] Bockris J. O. M., Kitchener J. A., Ignatowicz S., Tomlinson J. W.: Trans. Farad. Soc. 48 75 (1952).
- [2] Stevels J. M.: *Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass*, Elsevier, New York 1948.
- [3] Stevels J. M.: *The Electrical Properties of Glass, Handbuch der Physik*, vol. 20, s. 350. Springer, Berlin 1957.
- [4] Mjuller R. L.: ŽTF, 25, 246 (1955).
- [5] Tickle R. E.: Physics Chem. Glasses 8, 113 (1968).
- [6] Cohen M. H., Turnbull D.: J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- [7] Macedo P. B., Litowitz T. A.: J. Chem. Phys. 42, 245 (1965).
- [8] Meissner B., Meissnerová H., Šašek L.: Glastechn. Ber. 46, 240 (1973).
- [9] Mjuller R. L.: ŽTF 25, 1868 (1955).
- [10] Tickle R. E.: Physics Chem. Glasses 8, 113 (1967).
- [11] Meissner B., Meissnerová H.: Glastechn. Ber. 47, 209 (1974).
- [12] Šašek L.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze I 1, 39 (1972).
- [13] Staněk J., Šašek L., Meissnerová H.: Silikáty 9, 177 (1965).
- [14] Šašek L.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze I 4, 49 (1973).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОМАСС

Мадислав Шаšek, Гана Мейсснерова

Кафедра технологии силикатов, Химико-технологический институт, Прага

В предлагаемой работе исследуется применение теории свободного объема для установления температурной зависимости электропроводности многокомпонентных промышленных стекол и стекломасс. Экспериментальным путем было доказано, что уравнение Аррениуса, выведенное из предположения существования активированного комплекса в стекле и стекломассе, выражает ход температурной зависимости электропроводности только в тех случаях, когда не проходит слишком большие изменения в структурном упорядочении стекол и стекломасс, так как предполагает постоянную величину энергии активации процесса проводимости. По этой причине наклон прямых проводимости в координатах Аррениуса оказывается разным для стекла и стекломассы. Следовательно, в области превращения имеется прерывистость. Однако в широком температурном интервале происходят изменения в структуре, вызывающие обязательные изменения энергии активации проводимости и зависимость в координатах Аррениуса отклоняется от хода прямой. Поэтому исследована возможность применения уравнения свободного объема для выражения температурной зависимости рассматриваемых стекол в широком температурном интервале.

Теория свободного объема основывается на предположении, что величина электропроводности определяется величиной относительного свободного объема и поэтому

с помощью соответствующего уравнения можно выразить ход электропроводности стекол в широком температурном интервале. Однако при переходе расплава в стеклообразное состояние относительный свободный объем прыжком изменяется (наклон прямых f в T разен) и приходится работать также в этом диапазоне с другими константами функциональной зависимости относительного свободного объема f от температуры T . Однако в температурном интервале выше температуры превращения уравнение свободного объема находится в лучшем соответствии с измеренными величинами, чем уравнение Аррениуса, так как в данном температурном интервале можно предполагать, что изменение относительного свободного объема f протекает практически линейно.

Рис. 1. Сравнение температурной зависимости удельного объема v примерного состава [●], тарного [○] и плавленого [◐] стекол в области ниже температуры превращения t_g и в ее близости.

Рис. 2. Сравнение температурной зависимости удельного объема v примерного состава [●], тарного [○] и плавленого [◐] стекол в области выше температуры превращения t_g .

Рис. 3. Зависимость относительного свободного объема f стекла примерного состава от температуры, рассчитанного с помощью величин электропроводности, а именно с применением трех разных величин $\log \kappa_0$: прямая 1 — $\log \kappa_0 = 0,65$, штриховые зав.: 1а — $\log \kappa_0 = 0,60$, 1б — $\log \kappa_0 = 0,70$.

Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности расплава стекла примерного состава, сопоставление эксперимента с уравнением (I). Точки: экспериментальные величины, штриховая линия: зависимость по Аррениусу. Кривая (сплошная): величины, рассчитанные с помощью уравнения (I), с применением величин параметров, приводимых в табл. II.

Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности стекла примерного состава в широком температурном пределе. Точки: экспериментальные величины. Кривая: величины, рассчитанные с помощью уравнения (I), с применением величин параметров, приводимых в табл. II.

Рис. 6. Температурная зависимость относительного свободного объема f , рассчитанного для белого тарного стекла на основании данных электропроводности согласно уравнению (I).

Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности белого тарного стекла в широком температурном пределе. Точки: экспериментальные величины. Кривая, рассчитанная с помощью уравнения (I) с применением величин параметров, приводимых в табл. II.

Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности плавленого стекла в широком температурном пределе. Точки: экспериментальные величины. Кривая, рассчитанная с помощью уравнения (I) с применением величин параметров, приводимых в табл. II.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SILICATE GLASSES AND MELTS

Ladislav Šašek, Hana Meissnerová

Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates, Prague

The paper is concerned with application of the free-volume theory on the temperature dependence of electrical conductivity of multicomponent industrial glasses and melts. It has been proved experimentally that the Arrhenius equation, derived on the assumption that an activated complex exists in glass or melt, complies with the course of temperature dependence of electrical conductivity only when no great changes in the structural arrangement of glasses or melts have taken place, because the Arrhenius equation assumes a constant value of the activation energy of the conductivity process. For this reason the slope of conductivity straight lines in Arrhenian co-ordinates for glass differs from that for glass melt. A discontinuity thus occurs in the transformation region. However, a change in structure takes place within the wide temperature range which necessarily brings about a change in the conductivity activation energy and the dependence in Arrhenian co-ordinates deviates from linear course. This is why an attempt was made to apply the free-volume equation for expressing the temperature dependence of conductivity for the glasses in question within a wide temperature interval.

The free-volume theory is based on the assumption that the electrical conductivity value is given by the size of the relative free volume so that it should be possible to express the course of electrical conductivity of glasses in a wide temperature interval by means of the respective equation. However, the relative free volume changes discontinuously during solidification of the melt, the slopes of straight lines f in terms of T showing a difference so that other constants of the temperature dependence of relative free volume have to be used in these ranges. The free-volume equation describes better the values measured in the temperature range above the transformation temperature than the Arrhenian equation because within this temperature range the change in relative free volume f may be assumed to have a virtually linear course.

Fig. 1. A comparison of the temperature dependence of free volume v of mean composition [●], container [○] and float glass [⊙] in the region below transformation temperature t_g and in its proximity.

Fig. 2. A comparison of the temperature dependence of free volume v of mean composition [●], container [○] and float glass [⊙] in the region above transformation temperature t_g .

Fig. 3. Relative specific volume f of mean composition glass calculated from electrical conductivity values using three various $\log \kappa_0$ values:

straight line 1 — $\log \kappa_0 = 0.65$,

dashed dependences: 1a — $\log \kappa_0 = 0.60$,

1b — $\log \kappa_0 = 0.70$

vs. temperature.

Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity of mean composition glass melt, a comparison of the equation (1) with experimental values.

Points: experimental values.

Dashed line: dependence after Arrhenius.

Curve (full line): values calculated from equation (1) using the parameter values listed in Table II.

Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity of mean composition glass in a wide temperature range.

Points: experimental values.

Curve: values calculated from equation 1 using the parameter values listed in Table II.

Fig. 6. Temperature dependence of relative free volume f calculated for white container glass from the electrical conductivity values obtained from equation (1).

Fig. 7. Temperature dependence of electrical conductivity of white container glass in a wide temperature range.

Points: experimental values.

The curve was calculated from equation (1) using the parameter values listed in Table II.

Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity of float glass in a wide temperature range. Points: experimental values.

Curve: calculated from equation (1) using the parameter values listed in Table II.