

## 高碱铝硅酸盐玻璃高温电阻特性

田英良<sup>1,2</sup>, 程金树<sup>2</sup>, 朱满康<sup>1</sup>, 郭现龙<sup>1</sup>, 孙诗兵<sup>1</sup>, 邵艳丽<sup>1</sup>, 张静<sup>1</sup>

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 研究了高碱铝硅酸盐玻璃熔体在 600 ~ 1 625 °C 的高温电阻特性. 结果表明: 在 900 ~ 1 625 °C 时玻璃熔体的电阻率随着  $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$  提高呈现出增大趋势, 玻璃电阻率随着温度变化符合 Arrhenius 方程, 反映出玻璃熔体的电导率是受离子迁移控制的. 研究电阻-温度依存性关系发现, 玻璃的电导行为在 900 °C 附近时出现了转变, 表明玻璃电阻率受玻璃网络结构聚集度和网络外体离子结合力的影响, 大于 900 °C 时电导主要受碱金属离子的扩散机制控制, 活化能为 50 ~ 65 kJ/mol; 在 600 ~ 900 °C 低温区电导能力较弱, 主要受碱金属离子的迁移机制所控制, 活化能为 100 ~ 120 kJ/mol.

**关键词:** 高碱铝硅酸盐玻璃; 高温电阻特性; 电导活化能

中图分类号: TQ 171.1<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2014)01-0127-04

## High Temperature Resistance of High Alkali Aluminosilicate Glasses

TIAN Ying-liang<sup>1,2</sup>, CHENG Jin-shu<sup>2</sup>, ZHU Man-kang<sup>1</sup>, GUO Xian-long<sup>1</sup>, SUN Shi-bing<sup>1</sup>,  
SHAO Yan-li<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** High temperature resistivity of high alkali aluminosilicate glasses at 600 – 1 625 °C is investigated in this paper. Experimental results show that the resistivity of glass melts increases with the  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ratio in an temperature range of 900 – 1 625 °C. The temperature dependence agrees well with the Arrhenius law, which implies that the resistivity of the glass melt is controlled by ion migration. The investigation of the temperature dependent resistivity of high alkali aluminosilicate glasses show that the electric conductivity behavior of glass has a transition near 900 °C, which indicates that the aggregation degree of glass network structure and the binding force of modifier ions have an effect on glass electrical resistivity, and the diffusion of alkali metal ions attributes to the electric conductivity above 900 °C, the activation energy is between 50 – 65 kJ/mol; while the glass conductivity capacity is poor at 600 – 900 °C, which is controlled by migration mechanisms of alkali metal ions, and the activation energy is 100 – 120 kJ/mol.

**Key words:** high alkali aluminosilicate glasses; high temperature resistance; conductance activation energy

玻璃在室温条件下属于电绝缘材料, 当玻璃温度超过转变温度后, 玻璃电阻率呈现快速下降, 尤其达到熔融状态时将成为良导体<sup>[1-2]</sup>. 高碱铝硅酸盐玻

璃因其具有优良的力学特性, 已经成功应用于 iPhone、iPad 电子显示产品, 将成为 21 世纪重要的玻璃品种, 将在电子显示产品的保护盖板和触控屏及高速交通工

收稿日期: 2012-12-12

基金项目: 湖北省科技计划资助项目(2011BAB041)

作者简介: 田英良(1969—), 男, 副教授, 主要从事新型玻璃材料方面的研究, E-mail: boli106@126.com

具(飞机和高铁)、新能源汽车车窗、光热发电高强度反射镜等新兴技术领域具有很好的应用前景<sup>[3-7]</sup>。

目前,由于高碱铝硅酸盐玻璃中含有大量  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>,致使该类玻璃的熔化温度相对较高<sup>[9]</sup>,必须采取辅助电熔化技术实现该玻璃的高效熔化。玻璃电熔技术发展至今已有 40 年的历史<sup>[10]</sup>,从玻璃的电助熔技术发展发展到全电熔技术,极大地促进了玻璃工业的熔化技术发展。玻璃的导电能力与玻璃中的碱金属含量和玻璃液温度密切相关<sup>[11]</sup>,只有更好地了解高碱铝硅酸盐玻璃高温电阻特性,才能有效地将全电熔和电助熔技术应用于该类玻璃的生

产,推动和促进该类玻璃熔化技术的发展。

## 1 实验

### 1.1 玻璃组成

摩尔百分比选取高碱铝硅酸盐玻璃作为研究对象,其化学组成摩尔百分比如表 1 所示。原料为:石英砂、氧化铝、氧化镁、碳酸钙、碳酸钠、硝酸钾、碳酸钾。为研究不同含量的碱金属离子对玻璃高温电阻的影响,本实验固定碱金属氧化物总量为 16.31mol.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{K}_2\text{O}$  的物质的量比  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{K}_2\text{O})$  在 0.5 ~ 9.0 进行改变。

表 1 高碱铝硅酸盐玻璃化学组成

Table 1 Chemical composition of high alkali aluminosilicate glasses

序号	x/%						$n(\text{Na}_2\text{O})/$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$n(\text{K}_2\text{O})$
A1	68.76	10.35	0.57	4.00	14.68	1.63	9
A2	68.76	10.35	0.57	4.00	14.27	2.04	7
A3	68.76	10.35	0.57	4.00	13.98	2.33	6
A4	68.76	10.35	0.57	4.00	13.59	2.72	5
A5	68.76	10.35	0.57	4.00	12.23	4.08	3
A6	68.76	10.35	0.57	4.00	10.87	5.44	2
A7	68.76	10.35	0.57	4.00	8.16	8.16	1
A8	68.76	10.35	0.57	4.00	4.87	9.74	0.5

### 1.2 熔制过程

依据图 1 所示的玻璃熔化温度曲线,按表 1 玻璃化学组成转换成玻璃配方,称取原料,形成 400 g 配合料,将其混合均匀,置于 500 mL 铂铑坩埚内,在硅钼棒高温电阻炉中进行熔融。玻璃熔体在空气中倒入石墨模具中后,置于马弗炉中于 580 °C 保温 2 h,其后随炉冷却。

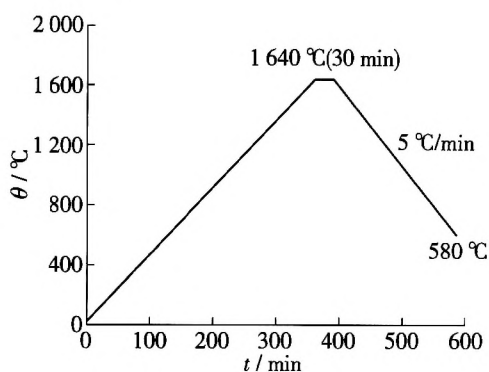


图 1 高碱铝硅酸盐玻璃熔化工艺曲线

Fig.1 Melting curve of high alkali aluminosilicate glasses

### 1.3 电阻测量

图 2 为玻璃高温电阻测量装置示意图。将玻璃

破碎至 20 ~ 40 目颗粒,清洗、干燥,并将其添加到瓷舟内,添加的高度控制在瓷舟高度的 80% 左右;然后,将铂金电极置入测试瓷舟两端,将瓷舟水平移入管式高温电炉中,将电极引线引至高温电炉之外,采用 Keythley2410 型高压源表测量不同温度下的电阻,升温至 1 640 °C,使玻璃粒熔融形成玻璃液体,从 1 625 °C 至 600 °C 每间隔 25 °C 测量 1 次,每个温度点保温 0.5 h,确保玻璃温度稳定,并在保温结束前 5 min 前进行电阻测量。

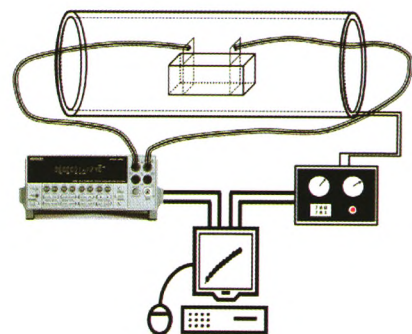


图 2 玻璃高温电阻测量装置

Fig.2 Resistivity measurement device

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度对玻璃高温电阻的影响

高碱铝硅酸盐玻璃的电阻率随着玻璃温度变化曲线,如图 3 所示. 在 1 625 °C 时电阻率  $\rho$  仅为 4 ~ 6  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 1 100 °C 时电阻率提升到 7.5 ~ 23  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 而当温度下降到 600 °C 时, 电阻迅速上升到  $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . 而且, 玻璃电阻的这种变化随着  $\text{K}_2\text{O}$  的增大更加剧烈. 高碱铝硅酸盐玻璃的电阻率随温度的升高而快速降低, 并逐步收敛. 而在 1 100 °C 时, 玻璃电阻率存在明显的区别和发散趋势. 该种玻璃的转变温度为 550 ~ 580 °C, 所以测试温度条件高于, 因此玻璃中碱金属离子可发生显著重排和迁移.

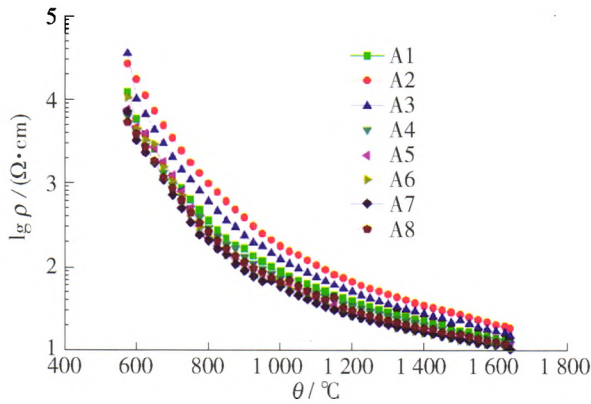


图 3 高碱铝硅酸盐玻璃的电阻率随着温度变化曲线

Fig. 3 Variation of high alkali aluminosilicate glasses resistance with the temperature

### 2.2 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比对玻璃高温电阻的影响

在 1 625 °C 温度条件下, 高碱铝硅酸盐玻璃的电阻率随  $\text{K}_2\text{O}$  变化关系曲线, 如图 4 所示. 发现随着  $n(\text{K}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  增加, 玻璃电阻率逐步递增. 从结果来看高碱铝硅酸盐玻璃的电阻率受

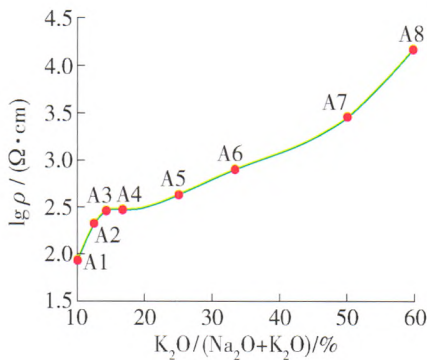


图 4  $\text{K}_2\text{O}$  对玻璃高温电阻的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{K}_2\text{O}$  content on high temperature resistivity

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  摩尔比制约, 尽管碱金属离子是玻璃中的主要导电成份, 由于碱金属离子半径的差别, 导致电阻率显现出较大差别. 高温条件下, 在外电场作用下碱金属离子由不规则的热运动转变为定向运动而显示出导电性<sup>[12-13]</sup>. 当碱金属离子浓度相同时, 玻璃的电阻率与碱金属离子的键强和半径有关, 由于 M—O 键强较弱 ( $M = \text{K}/\text{Na}/\text{Li}$ ), 因此碱金属离子半径大小成为主要的制约因素. 因为  $\text{K}^+$  半径为 0.133 nm,  $\text{Na}^+$  半径为 0.098 nm, 显然  $\text{K}^+$  半径更大, 所以阻碍了离子的迁移能力.

### 2.3 玻璃组成对玻璃高温电导活化能的影响

一般而言, 玻璃熔体的电导率是由离子迁移控制, 其电导率一般符合 Arrhenius 方程<sup>[14]</sup>

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中:  $\rho$  为电导率;  $\rho_0$  为指前因子;  $E$  为电导活化能;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度.

以电导率的对数为纵轴, 以温度的倒数为横轴, 得到图 5. 高碱铝硅酸盐玻璃的高温电导行为可分为 2 个阶段. 由式(1)计算出不同温度区间的电导活化能, 结果如表 2 所示.

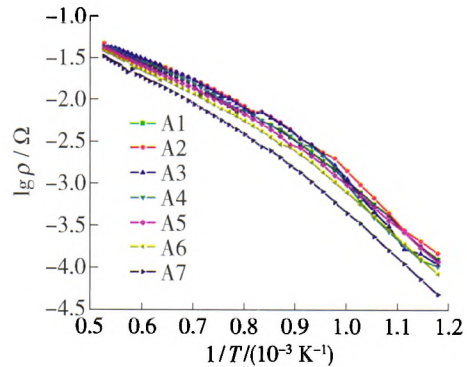


图 5 玻璃液温度对玻璃高温电阻的影响

Fig. 5 Effect of glass melts temperature on electric resistivity

表 2 不同温度区间的电导活化能

Table 2 Activation energy of electrical conductivity in different temperature ranges  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

序号	高温区 (900 ~ 1 625 °C)	低温区 (600 ~ 900 °C)
A1	55.3	99.0
A2	51.5	105.5
A3	53.4	115.9
A4	56.4	124.7
A5	55.2	98.0
A6	58.5	103.9
A7	65.4	103.8

高温区 900 ~ 1 625 °C 时的活化能仅为 50 ~ 65 kJ/mol, 而低温区 600 ~ 900 °C 时的活化能达到 100 ~ 120 kJ/mol. 这表明, 不同温度区间的导电的机制不同. 作者认为, 这种不同温度范围内的导电行为差异, 起源于玻璃网络结构随着温度变化而呈现的变化.

图 6 是高碱铝硅酸盐的温度-黏度曲线. 由图 6 可见, 该玻璃的软化温度范围出现在 900 °C 左右. 当温度低于 900 °C 时, 玻璃熔体中的网络形成体对碱金属离子牵引阻滞作用力较强, 碱金属离子主要通过扩散机理来实现导电, 需要克服较高的能量势垒, 导致其活化能增高. 当温度超过 900 °C 时, 玻璃网络形成体结构开始疏松, 碱金属离子与玻璃网络形成体的结合力变弱, 金属离子在电场作用下容易发生迁移, 使其活化能呈现下降趋势.

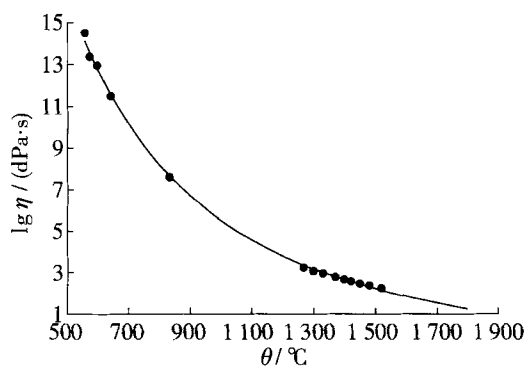


图 6 玻璃黏度随着温度的变化

Fig. 6 Glass viscosity with temperature

### 3 结论

1) 在 1 640 °C 熔化澄清温度条件下, 随着  $K_2O$  增加, 玻璃液电阻率呈现增大趋势, 这是由于  $K^+$  半径较大, 阻碍和限制了  $K^+$  的迁移.

2) 随着温度降低, 玻璃电阻率呈现快速增长趋势, 并且随着  $K_2O$  增加, 其电阻率增加趋势更加显著, 1 100 °C 时玻璃电阻率达 7.5 ~ 23  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

3) 高碱铝硅酸盐玻璃的高温电导行为分为 2 个阶段, 在 900 ~ 1 625 °C 高温区电导能力较强, 活化能为 50 ~ 65 kJ/mol, 碱金属离子主要通过扩散机制来实现导电; 在 600 ~ 900 °C 低温区电导能力较弱, 活化能为 100 ~ 120 kJ/mol, 碱金属离子主要通过迁移机制来实现导电. 不同温度区间的导电机制主要由玻璃网络结构疏松情况和离子间作用力大小决定.

### 参考文献:

- [1] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 123-128.
- [2] SAMOTEIKIN V V, GLADUSHKO O A. Specifics of electrical conduction in alkali-silicate glasses[J]. Glass and Ceramics, 2002, 59(1/2): 8-10.
- [3] VARSHNEYA A K. Fundamentals of inorganic glasses[M]. Burlington: Academic Press, Inc, 1993: 513-515.
- [4] FECHNER J H, BRIKDR P, OTT F. Alkaline-earth aluminosilicate glass and use thereof; CN, 1625532A[P]. 2005-06-08.
- [5] NAUMANN K, OTT F, DIEZEL R. Method for producing aluminosilicate glass; CN, 1443143A[P]. 2003-09-17.
- [6] PEUSCHT U, BRICKES P. Silicate glass containing boron and aluminium without alkali and its use; CN, 1303826A[P]. 2001-07-18.
- [7] NAOMANN K, AOTER F. Boron-aluminium silicate glass containing alkaline-earth metal for bulb and use thereof; CN, 1217300A[P]. 1999-05-26.
- [8] BRIX P, LINZ W. Aluminosilicate glass for flat display devices; CN, 1200359A[P]. 1998-12-02.
- [9] 张港. 铝硅酸盐玻璃澄清方法研究[D]. 北京: 北京工业大学材料科学与工程学院, 2010.  
ZHANG Gang. The research on clarification of aluminosilicate glass[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, 2010. (in Chinese)
- [10] LABORDE P, RICOULT D L G. Organic lens molds in inorganic glass and novel inorganic glasses; US, 6836858[P]. 2002-08-20.
- [11] 陈金方. 玻璃电熔窑炉技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 279-299.
- [12] SOLVANG M, YUE Y Z, JENSEN S L. The effects of Mg-Ca and Fe-Mg substitution on rheological and thermodynamic properties of aluminosilicate melts[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345/346: 782-786.
- [13] PAREMESH G, VAISH R, VARMA K B R. Electrical transport properties of 0.5Li<sub>2</sub>O-0.5M<sub>2</sub>O-2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Li, Na and K) glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(5): 1479-1484.
- [14] XESUS P B. Electro-diffusion equations of monovalent cations in glass under charge neutrality approximation for optical waveguide fabrication[J]. Optical Materials, 2008, 31(2): 418-428.

(责任编辑 杨开英)