

Н. М. Бобкова, Н. С. Заволокин

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ С ДОБАВКАМИ PbO И TiO_2

Исследование ситаллов с анортитовой кристаллической фазой представляет большой интерес для получения жаростойких материалов с высокими диэлектрическими свойствами. Синтез их производился на основе составов, лежащих в поле анортита тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с добавками PbO и TiO_2 . Температура варки оптимальных составов стекол — 1480—1500°.

Анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) обладает высокими диэлектрическими свойствами (тангенс угла диэлектрических потерь при 1 Мгц составляет (2—3) 10^{-4} , диэлектрическая проницаемость — (6—7) и высокой жаростойкостью (температура плавления 1550°).

Нами исследовались электрические свойства бесщелочных анортитовых ситаллов, подвергнутых различным режимам термообработки. Известно, что активированное перемещение переносчиков тока в электрическом поле, т. е. миграционные процессы, могут представить более глубокие сведения о прошедших структурных превращениях под действием термообработки стекла [1, 2].

Электрическое сопротивление. Изучение зависимости удельного объемного сопротивления оптимальных стекол от режима из термообработки проводилось на дисках диаметром 30—35 мм с серебряными электродами. Электроды наносились методом сжигания серебра из пасты при 520°, а также методом вакуумного напыления серебра на установке ЭВП-2.

Влияние степени кристаллизации на изменение электропроводности изучалось на образцах четырех составов стекол, прошедших следующую термообработку: на первой ступени — 680, 720, 760° — 4 ч; на второй ступени — 950, 1000, 1050° — 1 ч.

Скорость подъема температуры для предкристаллизационного периода 100° в час, для окончательной кристаллизации

200° в час сохранялась постоянной для каждой серии термообработок. Таким образом, каждый состав подвергался кристаллизации по 12 режимам.

Рентгенофазовым анализом закристаллизованных образцов установлено выпадение при кристаллизации в качестве основной кристаллической фазы анортита и присутствие очень незначительных количеств сфена. Состав при различных режимах термообработки практически не изменялся.

Образцы для замеров помещались в специальную ячейку, сконструированную с учетом рекомендаций по данному вопросу О. В. Мазурина [3]. Сопротивление измерялось с помощью прибора МОМ-4.

На рис. 1 показаны результаты изменения удельного сопротивления стекол при 400° в зависимости от различных режимов термообработки. Измерение сопротивлений производилось при охлаждении образцов после нагрева их до 500°. Из рисунка видно, что предкристаллизационная термообработка стекла приводит к почти одинаковым увеличениям сопротивлений опытных стекол. Рост сопротивления стекол с повышением температуры предкристаллизационной термообработки от 680 до 720° составляет 1—1,5 порядка по сравнению со стеклом исходным, т. е. отожженным после формирования и неподвергшимся повторному нагреву. Термообработка стекла по режиму 760° — 4 ч приводит к восстановлению титана, что заметно по потемнению образцов, и сопротивление таких стекол снижается из-за появления электронной проводимости вследствие образования Ti^{3+} . Последующая кристаллизация таких образцов приводит к образованию рыхлой крупнокристаллической структуры, не упрочняющей материала; электрическое сопротивление материала еще более снижается.

По-видимому, в данном случае увеличение электропроводности такого стеклокристаллического материала связано не только с действием восстановленного титана [4]. Электрические свойства конечного материала будут, очевидно, определяться еще и характером формирования кристаллической структуры, приводящей к появлению «дефектной» проводимости [5].

Из зависимости сопротивления от режимов двухступенчатой термообработки экспериментальных стекол (рис. 1) заметна важность предкристаллизационной подготовки стекла для последующей кристаллизации. Например, для всех составов стекол первичная термообработка по режиму 680° — 4 ч в результате последующей кристаллизации при 950 и 1000° в течение 1 ч приводит к получению материала, сопротивление

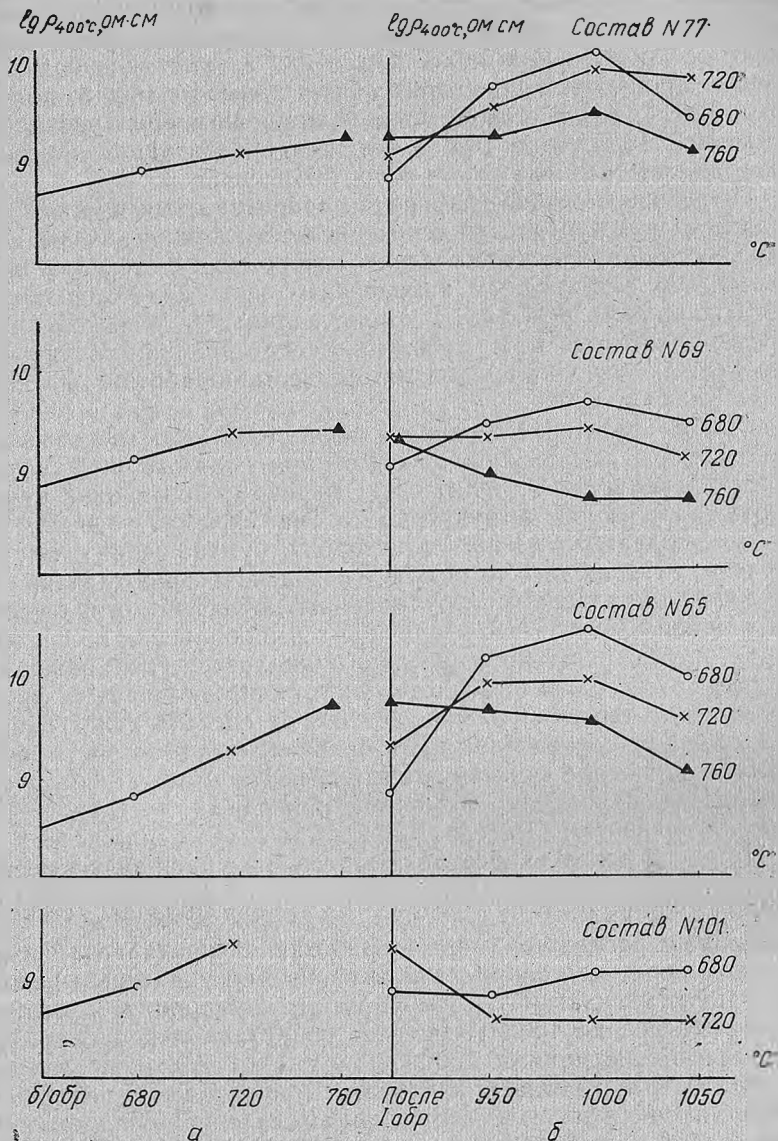


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления при 400° стекол после кристаллизации:

а — первичной; б — двухступенчатой.

которого при 400° выше, чем у исходного стекла на 1,5 порядка. Несколько в меньшей степени (до 1 порядка) увеличение электросопротивления наблюдается для закристаллизованных стекол, прошедших предварительную термообработку по режиму $720^\circ - 4$ ч, а стекла, прошедшие режим предкристаллизационной подготовки $760^\circ - 4$ ч, при последующей кристаллизации заметно снижают сопротивление.

Полученные данные изменения сопротивления при 400° от режимов двухступенчатой термообработки стекол показывают высокую чувствительность электропроводности стекол к происходящим структурным изменениям при кристаллизации. Оптимальными режимами кристаллизации исследуемых стекол, приводящими к повышению сопротивления закристаллизованных материалов, являются термообработки: на первой ступени — $680^\circ - 4$ ч, на второй ступени — $950 - 1000^\circ - 1$ ч. Вторичная термообработка выше 1000° , как показывает электронная микроскопия, даже при оптимальной предкристаллизационной подготовке ведет к получению крупнокристаллической структуры, а на кривых зависимости наблюдается изгиб в сторону уменьшения сопротивления. Наблюдаемое резкое уменьшение сопротивления у образцов, обладающих крупнокристаллической структурой, полученной в результате вторичной термообработки при 1050° , и результаты рентгеноструктурного анализа, указывающего на отсутствие количественного роста кристаллической фазы после такой термообработки, позволяют сделать заключение, что в данном случае благодаря большой скорости роста кристаллов последние формируются с дефектной решеткой, что и приводит к появлению дефектной проводимости. Электрическое сопротивление материалов в этом случае снижается.

На рис. 2 показаны результаты температурной зависимости сопротивления в координатах $\lg \rho - \frac{1}{T}$. Образцы стекол, прошедшие различные термообработки в предкристаллизационном периоде и закристаллизованные по указанным режимам двухступенчатой термообработки, помещались в ячейку и нагревались до 400° . Изменение сопротивлений производилось при охлаждении до 100° .

Рис. 2, а показывает изменение сопротивления образцов стекол, прошедших только предкристаллизационную термообработку $680, 720, 760^\circ - 4$ ч, а рис. 2, б — изменение сопротивления образцов при нагревании, прошедших двухступенчатую кристаллизацию (вторичная — $1000^\circ - 1$ ч).

В температурной зависимости сопротивления обращает на себя внимание изменение угла наклона кривых в интервале

температур 200—400°. Из температурной зависимости стекол, прошедших первичную термообработку, следует, что чем выше температура такой обработки, тем больше тангенс угла наклона кривых и выше энергия активации электропроводности. Рост энергии активации электропроводности у стекол, прошедших предкристаллизационную подготовку от 0,6 до 0,8 эв, также подтверждает, что уже на первой стадии термообработки происходит значительное изменение прочности закрепления ионов. При температурах ниже 250° на всех кри-

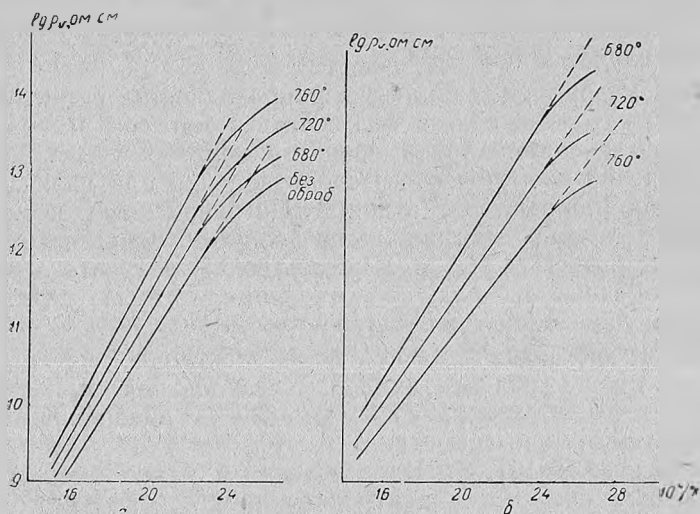


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления продуктов кристаллизации стекол (состав № 77):

a — первичной; *б* — двухступенчатой.

вых наблюдается характерный изгиб, а энергия электропроводности резко падает до 0,2—0,3 эв. Следовательно, температурный ход кривой сопротивления при температурах порядка 250—200° не подчиняется прямолинейной зависимости. Отклонение зависимости от прямолинейной в данном случае нельзя объяснить только погрешностями измерений в связи с наличием поверхностной электропроводности, с которыми часто сталкиваются при измерениях сопротивлений щелочных стекол [3, 6]. Как уже отмечалось, замеры сопротивлений снимались при охлаждении, т. е. после прокалики образцов, когда поверхностная проводимость стекол, по данным З. А. Левцовой [1], составляет практически очень малую величину.

Основываясь на результатах работ И. Н. Зерцаловой, Е. Л. Файнберг и Л. А. Гречаник [7], а также на выводах В. К. Лeko и М. Л. Дороховой [8], можно полагать, что основное влияние на температурную зависимость электрического сопротивления исследуемых стекол после термообработки оказывает изменение характера проводимости. Причем при низких температурах (от комнатной до $200\text{--}250^\circ$), судя по величине расчетной энергии активации электропроводности ($0,3\text{--}0,5$ эв), преобладает электронная проводимость, а при высоких температурах возрастает доля ионной проводимости за счет увеличения подвижности двухвалентных ионов (в данном случае ионов Ca^{2+}).

Поэтому при изучении электропроводности бесщелочных стекол и ситаллов нельзя пользоваться методом экстраполяции данных, снятых при высоких температурах, для получения значений электрического сопротивления при низких температурах (порядка 100° и ниже). На рис. 2 штриховыми линиями показана экстраполяция сопротивления в область низких температур. Легко заметить, что в результате можно получить очень высокие сопротивления, которые далеки от реальной характеристики материала.

Возможность значительной доли электронной проводимости при малом значении ионной составляющей для относительно низких температурах (до 250°) предполагается у алюмосиликатов в работе В. А. Иоффе, Г. И. Хвостенко и И. С. Янчевской [9]. В. И. Оделевский и А. Ф. Хомылев [10] также отмечают, что «...электронные процессы в разного рода силикатных стеклах, при температурах, близких к комнатной, могут выступать на первый план в бесщелочных стеклах, особенно при наличии переходных элементов». Г. И. Сканави [5] объясняет происхождение изгибов на температурной кривой электропроводности образованием при низких температурах объемных зарядов, которые при высоких температурах рассылаются.

Изгибы на кривых зависимости $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ получены также для бесщелочных стекол другого химического состава Н. М. Веребейчик и В. И. Оделевским [11, 12], но объяснения этому явлению ими не приводятся. Вероятно, такие изгибы характерны для многих бесщелочных стекол.

Аналогичные изломы получены и для кристаллических материалов. В. Л. Белкевич и В. А. Антропов [12] связывают наличие дефектной структуры кристаллического материала с полученными изгибами на кривых проводимости при нагрева-

нии и предлагают рассматривать такое явление как «шунтирующее» действие дефектов структуры.

Интересно отметить, что для фосфатсодержащего ситалла [13] график зависимости $\lg \rho - \frac{1}{T}$ показан двумя прямыми, пересекающимися в точке, соответствующей температуре 230°. Авторы объясняют такое пересечение моментом разрыхления структуры ситалла, обусловленным процессом превращения кристобалита, количество которого в этом ситалле составляло 95%, и делают вывод, что ионы — переносчики тока — при нагревании диффундируют не через стекловидную фазу, а через разрыхленный кристобалит.

Так как изгибы на температурных кривых сопротивления наблюдаются как у стекол, так и у кристаллических веществ, то считать, что они вызваны лишь дефектами структуры или разрыхлением структуры ситалла, нельзя. Остается предположить, что у бесщелочных стекол они связаны прежде всего с изменением характера проводимости, т. е. с резким возрастанием роли ионной проводимости при нагревании в области температур 200—250°.

Полученные данные по электропроводности стекол после различных режимов кристаллизации, а также температурная зависимость сопротивления образцов при нагревании показывают, что электрические свойства стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в присутствии PbO и TiO_2 в процессе кристаллизации претерпевают значительные изменения. Установлено, что предкристаллизационная термообработка в зоне температур на 30—50° ниже температуры размягчения оказывает ощутимое влияние на электропроводность данных стекол (как и последующая их кристаллизация).

Если исходить из распространенного предположения, что на первой стадии термообработки происходит лишь образование центров кристаллизации основной кристаллической фазы или фазы, предшествующей ее выпадению [14], то в этом случае количество кристаллических образований (в виде центров, или в виде мельчайших кристалликов) в составе стекла, по-видимому, не превышает 5%, так как рентгеноструктурный анализ их не обнаруживает [15].

Вряд ли образование менее 5% кристаллической фазы при первичной термообработке может привести к такому ощутимому изменению электропроводности стекол. По-видимому, структурные изменения в предкристаллизационный период не ограничиваются лишь образованием центров кристаллизации. В предкристаллизационном периоде происходит значительно более глубокая перестройка структуры стекла, сопро-

вождающаяся изменением характера и прочности большинства связей между ионами. Такое стекло по своему строению и характеру связей в значительной мере подготовлено к процессу кристаллизации, хотя формирование кристаллов еще не началось, и стекла в этом интервале не только практически прозрачны, но и рентгеноаморфны.

Примерно к аналогичному выводу пришли и В. А. Флоринская с сотрудниками при исследовании инфракрасных спектров литиево-алюмосиликатных стекол, отмечая, что процессу кристаллизации стекла предшествует период скрытой подготовки структуры [16—17].

Рост упорядоченности структуры приводит к изменению подвижности ионов. Как показано во многих работах [3, 6, 18], в бесщелочных силикатных стеклах при повышенных температурах основными переносчиками тока являются ионы двухвалентных металлов.

В данном случае такими ионами должны быть прежде всего ионы кальция. Увеличение сопротивления стекол после термообработки показывает, что прочность связи ионов кальция с другими ионами увеличивается и их подвижность падает. Следовательно, уже первая термообработка сопровождается значительным изменением прочности связей между ионами и снижением их подвижности.

В стеклах изучаемой системы, помимо двухвалентных ионов кальция, присутствуют ионы свинца. Последние, как установлено при исследовании механизма кристаллизации, не входят в состав кристаллической фазы, а остаются в стекловидной, поэтому подвижность их не должна претерпевать существенных изменений. Электрическое же сопротивление при термообработке стекла в предкристаллизационном периоде значительно возрастает. Отсюда следует, что основную роль в электропроводности стекол изучаемой системы играют только ионы кальция. По-видимому, валентность свинца в стекле не соответствует двум. Если бы ионы свинца так же активно участвовали в переносе тока, как и ионы кальция, то при кристаллизации стекла должна была бы резко увеличиться электропроводность остающейся стекловидной фазы, в которой относительно высокое содержание ионов окиси свинца увеличивается по мере выпадения кристаллических фаз анортита и сфена. Увеличение электропроводности стекловидной фазы в какой-то мере компенсировало бы рост сопротивления за счет связывания ионов кальция и такого резкого увеличения сопротивления стекол при их кристаллизации не наблюдалось бы.

Диэлектрические потери. Исследование тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) производилось на дисках диа-

метром 35—40 мм с серебряными электродами при комнатной температуре и при нагревании образца на частотах 10^5 — 10^7 гц по методике, согласно ГОСТ 5458—64. Режим термообработки образцов на первой и второй ступенях оставались прежними. Замеры емкостей (C_x) при комнатной температуре производились при установке образцов на контакты прибора КВ-1 с помощью специально припаянных к серебряным электродам проволочек. Измерения температурных зависимостей диэлектрических потерь производились при охлаждении образцов от 400° .

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от степени закристаллизованности стекла приведена на рис. 3. Кривые показывают значительное изменение $\text{tg } \delta$, особенно при первичных термообработках. Тангенс угла диэлектрических потерь, составляющий для исходного стекла (25—26) 10^{-4} , в результате предкристаллизационной подготовки снижается до (14—16) 10^{-4} .

Двухступенчатая кристаллизация стекол приводит к дальнейшему снижению диэлектрических потерь. Из рис. 3 видно, что для состава № 77 с предкристаллизационной термообработкой при 680° диэлектрические потери снизились: после второй термообработки при 950° — от 18 до $8 \cdot 10^{-4}$, после 1000° — от 8 до $7 \cdot 10^{-4}$, а после 1050° они оставались постоянными.

Предкристаллизационная термообработка того же состава при 760° в течение 4 ч после последующего режима кристаллизации 950° —1 ч приводит к уменьшению диэлектрических потерь только от 16 до $12 \cdot 10^{-4}$ и далее почти не изменяется. Последующая кристаллизация после термообработки при 720° в течение 4 ч приводит к получению материала, диэлектрические потери которого постепенно снижаются от 16 до $10 \cdot 10^{-4}$. Примерно такие же закономерности снижения $\text{tg } \delta$ наблюдаются и у других составов экспериментальных стекол.

Диэлектрические потери стекла в интервале частот $5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$ гц резко падают (от 60 до $25 \cdot 10^{-4}$), затем до $1 \cdot 10^7$ гц остаются почти без изменения и составляют (20—25) 10^{-4} . У закристаллизованного стекла того же состава снижение диэлектрических потерь с повышением частоты происходит монотонно и составляет: в диапазоне $5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$ гц — (18—10) 10^{-4} , а при частотах $5 \cdot 10^5$ — $1 \cdot 10^7$ гц изменяется от 10 до $7 \cdot 10^{-4}$. Полученные данные дают основание полагать, что в интервале опытных частот 10^4 — 10^7 гц в стекле проявляются

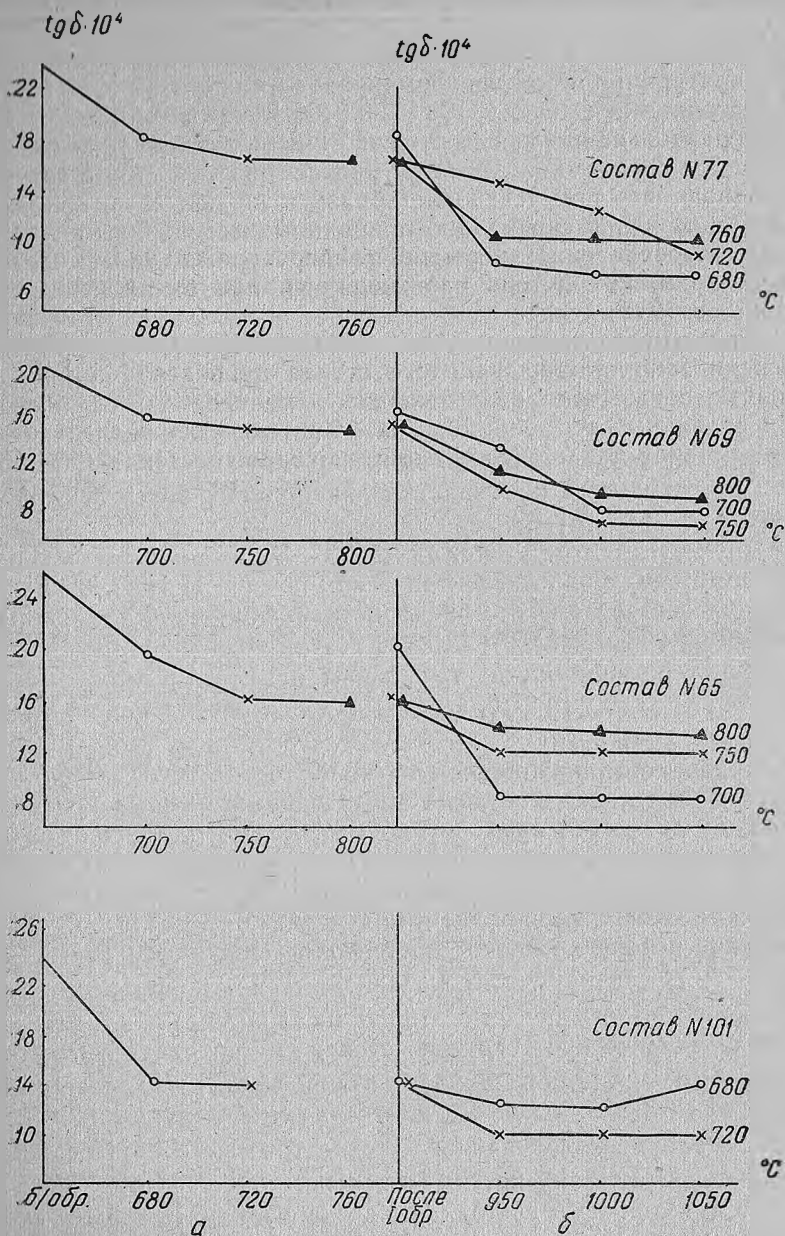


Рис. 3. Изменение $\text{tg } \delta$ при частоте 1 Мгц и 20° после кристаллизации:

а — первичной; б — двухступенчатой.

потери проводимости. Для закристаллизованного стекла этот вид потерь, по-видимому, мал, и в опытном интервале частот при комнатной температуре преобладают, очевидно, релаксационные потери, которым соответствует смещение максимума с уменьшением частоты в область более низких температур [3, 6].

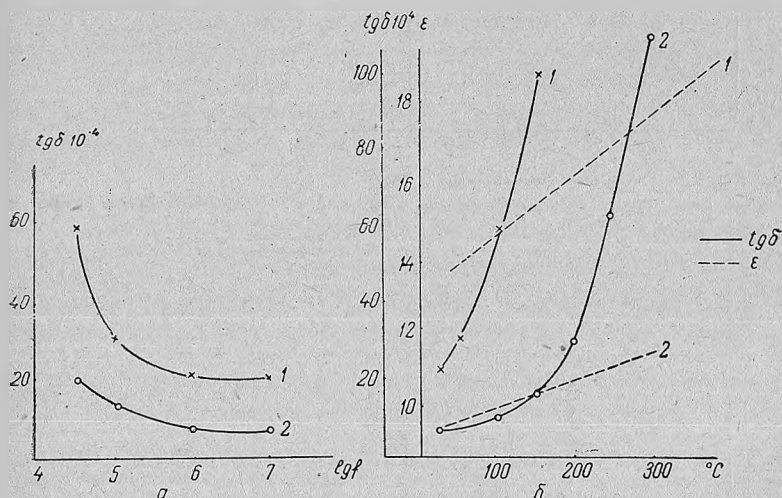


Рис. 4. Зависимости $\text{tg } \delta$ и ϵ для стекла (1) и ситалла (2) состава № 77: -

а — от частоты; б — от температуры.

На рис. 4 показаны результаты исследования частотной и температурной зависимости $\text{tg } \delta$ для стекла и закристаллизованного материала состава № 77 при частоте 10^6 гц. Более плавный характер изменения диэлектрических потерь стекла после кристаллизации, показывающий стремление к максимуму с повышением температуры, подтверждает предположение о релаксационном происхождении потерь.

На рис. 5 показано изменение диэлектрической проницаемости стекол экспериментальных составов после первичной и двухступенчатой кристаллизации. Результаты показывают слабое изменение диэлектрической проницаемости в процессе кристаллизации стекол. По-видимому, это свойство менее чувствительно к структурным изменениям по сравнению с электропроводностью и диэлектрическими потерями. Диэлектрическая проницаемость стекол после предкристаллизационной

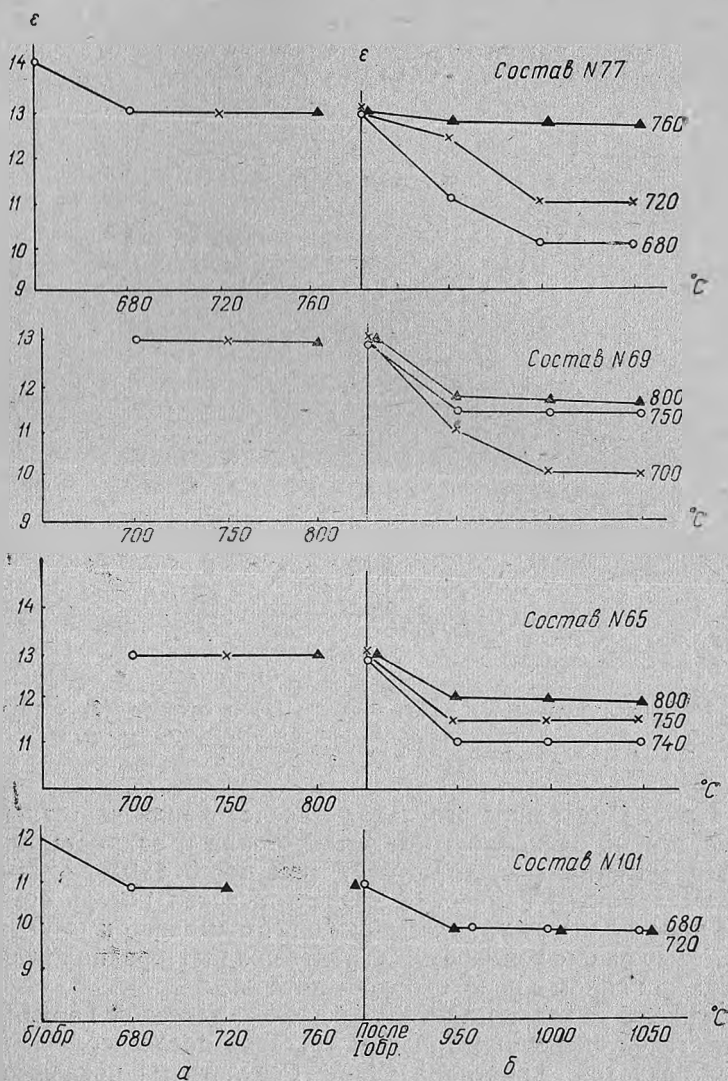


Рис. 5. Изменение ϵ при частоте 1 Мгц и 20° после кристаллизации:

а — первичной; б — двухступенчатой.

термообработки изменяется от 13—14 до 12, а после двухступенчатой кристаллизации снижается до 9—10.

Так как в закристаллизованных стеклах преобладает анокритовая кристаллическая фаза, представляло интерес сравнить имеющиеся данные об изменении диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости с данными для синтетического анокрита, приведенными в работе В. И. Оделевского и А. Ф. Хомылева [10].

Наблюдаемое принципиальное сходство хода кривых изменения $\text{tg } \delta$ и ϵ с повышением температуры позволяет предполагать, что в процессе кристаллизации электрические свойства материала постепенно приближаются к свойствам основной кристаллической фазы (в данном случае — анокриту).

Выводы

Электрические свойства стекла более чем другие физико-механические свойства чувствительны к структурным изменениям, происходящим в процессе термообработки.

Электрические свойства материала зависят как от степени кристаллизации стекла, т. е. от соотношения кристаллической и аморфной фаз, так и от размеров кристаллов.

При термообработке стекол исследуемой системы в предкристаллизационном периоде происходит не только формирование отдельных центров кристаллизации, а идет более глубокая перестройка всей структуры стекла, сопровождающаяся изменением характера и прочности большинства связей между ионами.

С повышением температуры стекол и закристаллизованных материалов исследуемой системы происходит изменение проводимости. При низких температурах преобладает электронная, а при температурах выше 200—250° резко возрастает доля ионной проводимости, причем основными ионами — переносчиками тока — являются ионы кальция.

В бесщелочных стеклах для получения данных по электропроводности при низких температурах нельзя пользоваться методом экстраполяции высокотемпературных значений.

Свинец в данных составах стекол присутствует в виде четырехвалентного иона, а не двухвалентного.

Диэлектрические потери стекол системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ с добавками PbO и TiO_2 снижаются при кристаллизации и носят релаксационный характер. Диэлектрическая проницаемость при этом остается параметром, менее чувствительным к степени закристаллизованности материала.

В процессе кристаллизации электрические свойства материала постепенно приближаются к свойствам основной кристаллической фазы (в данном случае — анортиту).

Литература

1. К. С. Евстропьев. В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М.—Л., 1964, стр. 7—13.
2. Р. Л. Мюллер. Изв. АН СССР, сер. физ., 1940, № 4, стр. 607; В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 61.
3. О. В. Мазурин. Электрические свойства стекла. Тр. ЛТИ, вып. 62, 1962.
4. В. Н. Яглов. Канд. дисс. Минск, БПИ, 1966.
5. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков. М.—Л., 1949; Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, № 4, стр. 124.
6. Дж. Стевелс. Электрические свойства стекла. М., 1961.
7. И. Н. Зерцалова и др. В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М.—Л., 1964, стр. 30.
8. В. К. Лeko, Л. М. Дорохова. В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М.—Л., 1964, стр. 84—88.
9. В. И. Иоффе и др. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 278.
10. В. И. Оделевский, А. Ф. Хомылев. Там же, стр. 286.
11. Н. М. Веребейчик, В. И. Оделевский. Там же, стр. 360.
12. В. Л. Белкевич, В. А. Антропов. Тр. МХТИ, вып. 27, 1959, стр. 232.
13. S. Partridge, P. W. Mc Millan. Glass Technology, 1963, Vol. 4, № 6, p. 173—182.
14. Г. С. Богданова и др. «Стекло», 1966, № 3, стр. 55—57.
15. И. И. Китайгородский и др. «Стекло», 1966, № 1.
16. В. А. Флоринская и др. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1963, стр. 120.
17. А. Г. Алексеев и др. Катализируемая кристаллизация стекол литиево-силикатной системы, ч. 1. Л., 1964.
18. И. И. Китайгородский и др. «Стекло и керамика», 1964, № 6.