

Л. А. Жунина, В. Д. Мазуренко, З. И. Говорушко,  
А. К. Бабосова, Г. И. Фунтузина

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛОЛ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{R}_2\text{O}, y\text{R}_2\text{O}_3)$

В связи с запросами электроизоляционной техники все более расширяются исследования по разработке новых составов стекол, позволяющих получать высококачественные диэлектрики при использовании недорогостоящего, широко распространенного минерального сырья. Несомненный интерес с этой точки зрения представляют бесщелочные и малощелочные составы стекол.

Однако до настоящего времени вопрос о природе проводимости бесщелочных и малощелочных составов стекол не выяснен и выводы по этому вопросу различных авторов противоречивы [1—4]. Поэтому исследование электропроводности бесщелочных и малощелочных стекол не только расширяет химический состав стекол, которые могут быть основой для разработки высококачественной электроизоляции, но и представляет значительный теоретический интерес.

С целью синтеза диэлектриков на основе недефицитного сырья проведено систематическое исследование изменения электрических свойств стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$  в области составов (мол. %):  $\text{SiO}_2$  55—70;  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—30;  $\text{Na}_2\text{O}$  5 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7 мол. % вводилось сверх 100%. Одновременно преследовалась цель установить взаимосвязь между электрическими свойствами стекла и характером структурных группировок, образующихся в охлажденном стекле.

Для лучшего понимания теоретических закономерностей в изменении электрических свойств стекла по мере усложнения состава нами последовательно изучалось удельное объемное сопротивление четырех серий трех-, четырех- и пятикомпонентных составов:

I серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ;

II серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x\text{R}_2\text{O}$ ;

III серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

IV серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

Для синтеза стекол использовались окислы  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  марки «спектрально чистый» и  $\text{SiO}_2$  в виде кварцевой муки из горного хрусталя. Стекла варились в высокочастотной установке в кварцевых тиглях при температуре  $1550^\circ$  с выдержкой 4 ч. Температурная зависимость электросопротивления стекол измерялась на хорошо отожженных тонкошлифованных образцах в виде дисков диаметром  $30 \pm 1$  мм, толщиной 2—3 мм. Electroды из серебряной пасты вжигались при температуре  $400^\circ$ . Химические составы трехкомпонентных стекол приведены в табл. 1.

Табл. 1. Содержание окислов, мол. %

Окислы	Номер стекла							
	55	59	60	61	62	65	66	67
$\text{CaO}$	14,0	24,0	18,8	14,29	9,57	20,5	13,5	10,0
$\text{MgO}$	33,0	10,00	20,44	26,37	33,00	13,50	20,50	24,0
$\text{SiO}_2$	53,0	66,00	59,66	59,34	57,43	66,00	66,00	66,0

Электросопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  (рис. 1) в исследуемой области составов зависит от общего содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в стекле и мало зависит от соотношения  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Р. Л. Мюллер и А. А. Пронкин [5] при исследовании электропроводности стекол составов  $15 (\text{MgO} + \text{BaO}) \cdot 30 \text{PbO} \times \times 55 \text{SiO}_2$ ;  $15 (\text{CaO} + \text{BaO}) \cdot 30 \text{PbO} \cdot 55 \text{SiO}_2$  и  $15 (\text{SrO} + \text{BaO}) \cdot 15 \text{PbO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{SiO}_2$ , а также Р. Л. Мюллер и

Б. К. Лео [3] при изучении силикатов бария, кальция и свинца наблюдали отсутствие эффекта снижения электропроводности (аналогично щелочному эффекту) при эквивалентном замещении в бесщелочном стекле окисла двухвалентного металла одного вида окислом металла другого вида. Авторы объясняют данное явление тем, что в бесщелочных полярных стеклах в основном образуются смешанные ассоциированные группировки полярных структурных единиц, включающих двухзарядные катионы различных типов.

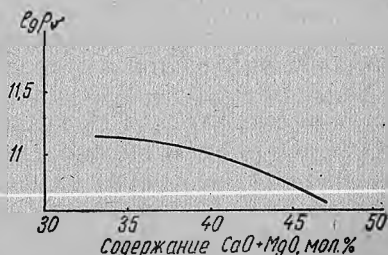


Рис. 1. Влияние суммарного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  на электросопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  при  $350^\circ$ .

Можно полагать, что в данном случае структурные полярные единицы включают двухзарядные катионы кальция и магния, что и приводит к отсутствию эффекта снижения электропроводности стекол при взаимной замене окислов двухвалентных металлов кальция и магния. По-видимому, эти группировки представляют собой диоксидоподобные структурные образования, которые были нами обнаружены при исследовании аналогичных составов стекол и продуктов их кристаллизации комплексным методом [6, 7].

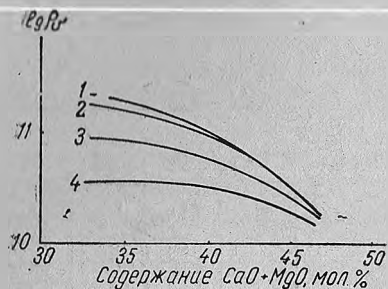


Рис. 2. Влияние  $\text{CaO} + \text{MgO}$  на электросопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$  при  $350^\circ$ : 1 — 0 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2 — 3 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3 — 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 4 — 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

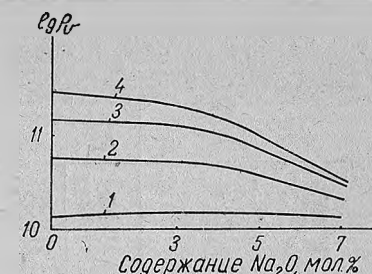


Рис. 3. Влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  на электрическое сопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$  при  $350^\circ$ : 1 — 47 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; 2 — 42 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; 3 — 39 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; 4 — 34 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

При измерении электрического сопротивления четырехкомпонентных составов стекол II серии системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x\text{R}_2\text{O}$  (где  $\text{R}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ) нами [8] было установлено, что для составов стекол, в которых содержание  $\text{RO}$  ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) высоко и составляет 33—47 мол. %, величина радиуса щелочного катиона не оказывает большого влияния на электропроводность стекла. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными О. В. Мазурина [11], приведенными им для стекол системы  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ . Поскольку радиус катиона щелочного металла при повышенных содержаниях  $\text{CaO} + \text{MgO}$  почти не оказывает влияния на электросопротивление стекла, для дальнейших исследований нами выбрана в качестве щелочного компонента  $\text{Na}_2\text{O}$ , которая экономически более выгодна, чем  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ .

На рис. 2 показано влияние суммарного количества  $\text{CaO} + \text{MgO}$  при постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  на электросопротивление

тивление стекла; на рис. 3 прослеживается влияние количества  $\text{Na}_2\text{O}$  на сопротивление стекла. Эти рисунки показывают, что при увеличении содержания щелочноземельных окислов введение 3, 5, 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  не сказывается на электросопротивлении стекол. По-видимому, для состава № 55, который содержит 47 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , при добавке даже 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  доля щелочной проводимости в переносе электрического тока невелика.

В стеклах с более низким содержанием щелочноземельных окислов (стекла № 65, 62, 59) введение  $\text{Na}_2\text{O}$  более 3 мол. %

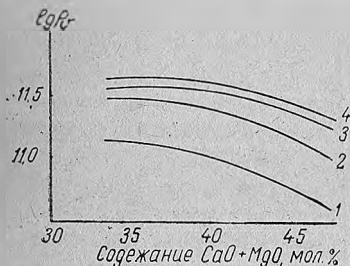


Рис. 4. Влияние  $\text{CaO} + \text{MgO}$  на электросопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $350^\circ$ : 1—0 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2—3 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3—5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4—7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

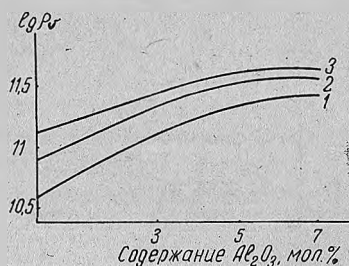


Рис. 5. Влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электросопротивление стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y \text{Al}_2\text{O}_3$ : 1—47 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; 2—42 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ; 3—39 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ .

приводит к возрастанию электропроводности, что, видимо, вызывается влиянием щелочной проводимости. Таким образом, исследование электропроводности стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x \text{Na}_2\text{O}$  показало, что количество щелочного окисла, которое не снижает электрическое сопротивление стекол, зависит от суммарного содержания  $\text{CaO} + \text{MgO}$  в стекле.

По-видимому, в малощелочных составах (II серия), так же как в бесщелочных (I серия), при определенной концентрации  $\text{CaO} + \text{MgO}$  (более 40%) последние являются ответственными за перенос тока в стекле; при меньшей концентрации  $\text{RO}$  резко возрастает доля щелочной проводимости. Полученные нами результаты согласуются с данными для стекол систем  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$  [9, 10, 11].

В III серии составов нами исследовалось влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вводимых в количествах 3, 5, 7 мол. % в трехкомпонентные стекла, на электрическое сопротивление бесщелочных стекол. На рис. 4 показано, что введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бесщелочные

стекла системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  приводит к повышению электрического сопротивления стекла. Как видно из рис. 5, наибольшее влияние на повышение электросопротивления бесщелочных стекол оказывают первые порции окиси алюминия. Ход кривых на рис. 4 и 5 свидетельствует, что увеличение сопротивления при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало зависит от  $\text{CaO} + \text{MgO}$  в бесщелочных четырехкомпонентных стеклах.

Подобные закономерности были установлены также О. В. Мазуриным с сотрудниками [9, 11—13] для стекол систем  $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Аналогич-

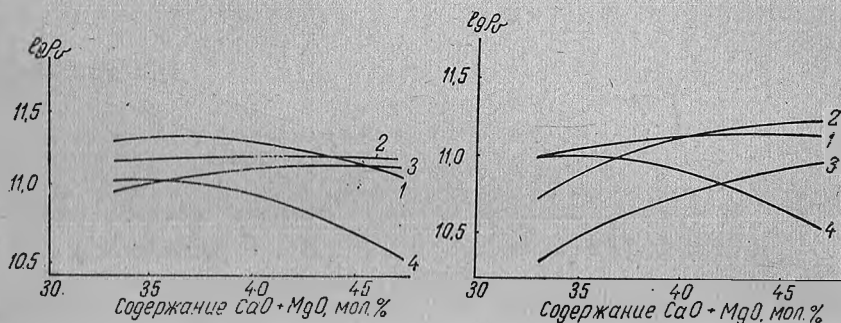


Рис. 6. Влияние  $\text{CaO} + \text{MgO}$  на электрическое сопротивление стекол при  $350^\circ$ :

слева — системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (3\% \text{Na}_2\text{O}; y\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ ; справа — системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (5\% \text{Na}_2\text{O}; y\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ ; 1 — 3 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 — 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 — 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — 0 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ный характер кривых на рис. 4 и 5 показывает, что в стеклах I серии, не содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и алюмосодержащих составах (III серия) изменение электросопротивления протекает по одному и тому же закону. Кривые отличаются только порядком величин. По-видимому, в данном случае при росте  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет место уменьшение концентрации  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , что и приводит к увеличению электрического сопротивления.

Нами исследовалось также влияние совместных добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , введенных в различных сочетаниях, на электрическое сопротивление стекол (IV серия). Как видно из рис. 6, совместное влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на электросопротивление пятикомпонентных составов стекол также зависит от общего содержания  $\text{CaO} + \text{MgO}$ . При постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ , равном 3 и 5 мол. %, введение 5 и 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к некоторому росту электросопротивления (по мере увеличения  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ). Абсолютное значение электросопротивления уменьшается в составах с 3 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в боль-

шей степени по сравнению с составами, содержащими 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Если в составе № 55, содержащем 47 мол. %  $\text{MgO} + \text{CaO}$ , при введении 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопротивление пятикомпонентного стекла ( $\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$  ом · см при  $350^\circ$ ) выше сопротивления исходного трехкомпонентного стекла ( $\rho_v = 4 \cdot 10^{10}$  ом · см при  $350^\circ$ ), то в стекле № 65, содержащем 34 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$ , сопротивление при введении 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  падает ( $\rho_v = 1,6 \cdot 10^{11}$  ом · см и  $2,2 \cdot 10^{10}$  соответственно), что может быть вызвано преобладающим влиянием щелочной проводимости. Эти выводы хорошо согласуются с работами О. В. Мазурина и К. С. Евстропьева для свинцово-силикатных и бариево-силикатных стекол [9—11].

Таким образом, исследование электрического сопротивления бесщелочных и малощелочных стекол в изучаемой области составов показало, что в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3, 5, 7) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (3, 5, 7) мол. % стекла указанных составов имеют достаточно высокие значения удельного электрического сопротивления ( $\rho_v = 3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{11}$  ом · см при  $350^\circ$ ).

Полученные нами закономерности показывают, что как в бесщелочных (рис. 1), так и в малощелочных (рис. 2, 3) составах стекол ответственными за перенос электричества являются совместно присутствующие катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при условии их высокой концентрации в исследуемых стеклах (не менее 47 мол. %). В случае понижения концентрации ионов  $\text{RO}$  (менее 47 мол. %) резко возрастает доля щелочной проводимости.

Эта закономерность может быть объяснена поляризационными свойствами ионов и изменением их координации [14]. Подвижность щелочных ионов в стекле зависит от степени деформации внешней электронной оболочки кислородных ионов, которая определяется поляризующей способностью катионов (последняя растет с увеличением заряда и уменьшением эффективного радиуса иона). Чем больше поляризованы кислородные ионы соседними катионами, тем слабее связь с ними щелочных ионов и тем больше подвижность щелочных ионов в стекле [9, 11—13].

Введение  $\text{RO}$  в стекло приводит к увеличению концентрации слабо поляризованных ионов, что ограничивает подвижность щелочных ионов в стекле и снижает его электропроводность. Аналогичная зависимость наблюдалась другими исследователями [15].

При введении щелочных ионов в стекло, являющихся донорами кислорода, изменяется координация щелочноземель-

ных ионов. В отличие от катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которые входят, как правило, в стекло в октаэдрической координации, катионы  $\text{Mg}^{2+}$  могут быть как в четверной, так и в шестерной координациях в зависимости от концентрации катионов  $R^+$  и соотношения  $RO:R^+$ .

В данном случае в стекле № 55 концентрация катионов  $\text{Mg}^{2+}$  превышает концентрацию катионов  $\text{Na}^+$  ( $\text{MgO}$  33 мол. %,  $\text{Na}_2\text{O}$  3—5 мол. %). Магний, по-видимому, частично меняет свою координацию, в результате ослабляются связи

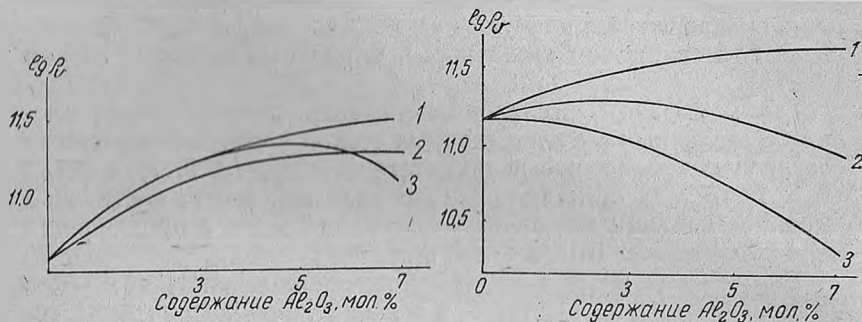


Рис. 7. Влияние при  $350^\circ$  добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на электросопротивление: слева — стекла № 55 (состав мол. %:  $\text{CaO}$  — 14;  $\text{MgO}$  — 33;  $\text{SiO}_2$  — 53); справа — стекла № 65 (состав мол. %:  $\text{CaO}$  — 20,45;  $\text{MgO}$  — 13,63;  $\text{SiO}_2$  — 64,79): 1 — 0 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2 — 3 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3 — 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

$R-O$ , уменьшается поляризующая способность катионов  $\text{Mg}^{2+}$ , при этом катионы  $\text{Na}^+$  оказываются менее подвижными в стекле и электросопротивление стекла возрастает [9].

Закономерности, наблюдаемые нами при исследовании бесщелочных алюмосодержащих стекол (рис. 4, 5), показали, что введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывает рост электросопротивления стекла, причем электросопротивление изменяется главным образом в зависимости от концентрации  $\text{CaO} + \text{MgO}$  в стекле аналогично тому, как это имело место для трехкомпонентных составов стекол (рис. 1).

При совместном введении  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6, 7) электросопротивление стекла тоже зависит от  $\text{CaO} + \text{MgO}$ . При содержании в стекле 47 мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$  доля щелочной проводимости весьма незначительна (рис. 7, а), при снижении концентрации  $\text{CaO} + \text{MgO}$  до 40 мол. % доля щелочной проводимости весьма ощутима (рис. 7, б).

Исследование изменения электрических свойств стекол пироксеновых составов показывает, что в этих составах пер-

востепенную роль играют диопсидовые структурные группировки, которые определяют и другие свойства стекла [8, 16].

#### Литература

1. К. К. Евстропьев, В. А. Харьюзов. ДАН СССР, 1961, т. 1, стр. 136.
2. R. Linder. Z. Phys. chem., 1960, № 23, p. 5.
3. Р. Л. Мюллер, В. К. Лeko. В сб.: Химия твердого тела. Л., 1965, стр. 151.
4. Н. В. Друкаревич, Н. Т. Плащинский. Тезисы докладов на 3-й межвузовской конференции по современной технике диэлектриков и полупроводников. Л., 1960.
5. Р. Л. Мюллер, А. А. Пронкин. В сб.: Химия твердого тела. Л., 1965, стр. 173.
6. М. И. Кузьменков. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1966.
7. Л. А. Жунина и др. Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1968, т. 4, № 11, стр. 2048; 1970, т. 6, № 1, стр. 164.
8. Э. И. Говорушко. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1967.
9. О. В. Мазурин. В сб.: Электрические свойства стекла, вып. 62. Л., 1962.
10. S. Straus a. o. I. Res. Nat. Bur. Stand, 1956, № 56, p. 135.
11. О. В. Мазурин, Е. Я. Лев. Изв. вузов, сер. физ., 1960, № 3, стр. 43.
12. О. В. Мазурин, Е. В. Брайловский. Изв. вузов, сер. физ., 1959, № 1.
13. В. А. Харьюзов. «Оптико-механическая промышленность», 1959, № 7, стр. 31.
14. Энергии разрыва химических связей, потенциалы поляризации и родство к электрону, справ. М., 1962.
15. Е. К. Мазурин. Автореф. дисс. Л., ЛТИ, 1967.
16. Л. А. Жунина и др. Настоящий сб., стр. 167.