

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛ ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

С целью синтеза диэлектриков на основе недефицитного сырья проведено систематическое исследование изменения электрических свойств стекол системы $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ в области составов (мол %): 55—70 SiO_2 , 10—25 CaO , 10—30 MgO ; 3—7 Na_2O и 3—7 Al_2O_3 вводились сверх 100%. Для лучшего понимания закономерностей в изменении электрических свойств стекла нами последовательно исследовано удельное объемное сопротивление четырех серий стекол и трех-, четырех- и пятикомпонентных составов:

- I серия — CaO—MgO—SiO_2 ;
 II „ — $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O})$;
 III „ — $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (y\text{Al}_2\text{O}_3)$;
 IV „ — $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Составы трехкомпонентных стекол приведены в таблице.

№ стекла	Содержание, мол %		
	CaO	MgO	SiO ₂
55	14,00	33,00	53,00
59	25,40	13,56	61,04
60	19,90	20,44	59,66
61	14,29	26,37	59,34
62	9,57	33,00	57,43
65	20,45	13,63	65,92
66	14,52	20,69	64,79
67	10,00	26,66	63,34

Измерение температурной зависимости электросопротивления стекол проводилось на хорошо отожженных шлифованных образцах в виде дисков диаметром 30 ± 1 мм и толщиной 2—3 мм с помощью мегомметра МОМ-4. Результаты измерения электросопротивления трехкомпонентных составов стекол системы CaO—MgO—SiO_2 приведены на рис. 1.

При этом видно, что увеличение содержания суммы CaO и MgO в составе стекла приводит к некоторому уменьшению электросопротивления. Электросопротивление стекол системы CaO—MgO—SiO_2 в исследуемой области составов зависит от общего содержания CaO и MgO в стекле и мало зависит от соотношения CaO и MgO .

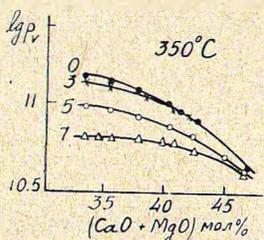


Рис. 1. Влияние суммарного количества CaO и MgO при постоянном содержании Na_2O на электросопротивление стекол системы $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$ (II серия). У кривых обозначено содержание Na_2O .

Изменение электросопротивления стекол II серии, в которой к трехкомпонентным составам добавлялось Na_2O в количестве 3, 5, 7 мол %, приведено на рис. 2, на котором прослеживается влияние количества Na_2O на сопротивление бесщелочного стекла. Из рис. 1 и 2 видно, что при увеличении содержания щелочноземельных окислов введение 3, 5, 7 мол % Na_2O не сказывается на электросопротивлении стекол. По-видимому, для состава 55, который содержит $\sum \text{CaO} + \text{MgO}$ в количестве 47 мол %, при добавке даже 7 мол % Na_2O доля щелочной проводимости в переносе электрического тока невелика. В стеклах с более низким содержанием щелочноземельных окислов (№ 65,

62, 59), в которых сумма $\text{CaO} + \text{MgO} = 33 - 35 \text{ мол}\%$, введение Na_2O более 3 мол% 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 влияние окиси натрия на проводимость зависит от суммарного содержания CaO и MgO в стекле.

В III серии составов исследовалось влияние добавок Al_2O_3 , вводимых в количествах 3, 5, 7 мол% в трехкомпонентные стекла, на электрическое сопротивление бесщелочных стекол. Результаты измерений при-

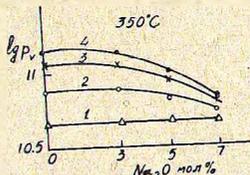


Рис. 2. Влияние добавок Na_2O на электросопротивление стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. 1—состав 55; 2—состав 59; 3—состав 62; 4—состав 65.

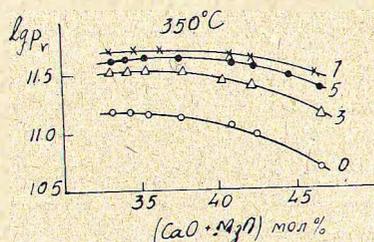


Рис. 3. Влияние суммарного количества CaO и MgO при постоянном содержании Al_2O_3 на электросопротивление стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y \text{Al}_2\text{O}_3$ (III серия). У кривых обозначено содержание Al_2O_3 .

ведены на рис. 3 и 4. На рис. 3 показано, что введение Al_2O_3 в бесщелочные стекла системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ приводит к повышению электрического сопротивления. Как видно из рис. 4, наибольшее влияние на повышение электросопротивления бесщелочных стекол оказывают первые порции окиси алюминия. Увеличение сопротивления при введении Al_2O_3 мало зависит от суммарного содержания $\text{CaO} + \text{MgO}$.

В IV серии составов нами исследовалось влияние на электросопротивление стекла совместного присутствия Na_2O (3, 5 мол% сверх 100%) и Al_2O_3 (3, 5, 7 мол% сверх 100%). Результаты исследования приведены на рис. 5—8. Как видно из рис. 5 и 6, совместное влияние добавок Al_2O_3 и Na_2O на электросопротивление пятикомпонентных стекол также зависит от общего содержания $\text{CaO} + \text{MgO}$ в стекле. Если в составе 55, содержащем 47% $\sum \text{MgO} + \text{CaO}$, при введении 5 мол% Na_2O и 7 мол% Al_2O_3 сопротивление пятикомпонентного стекла ($\rho_v = 1 \cdot 10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 350°) выше сопротивления исходного трехкомпонентного стекла ($\rho_v = 4 \cdot 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 350°), то в стекле 65, содержащем 34 мол% $\sum \text{CaO} + \text{MgO}$, сопротивление при введении 5 мол% Na_2O и 7 мол% Al_2O_3 падает ($1,6 \cdot 10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$ и $2,2 \cdot 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$ соответственно), что может быть вызвано преобладающим влиянием щелочной проводимости.

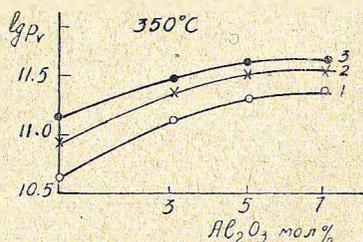


Рис. 4. Влияние добавок Al_2O_3 на электросопротивление стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. 1—состав 55; 2—состав 59; 3—состав 65.

Таким образом, исследование электрического сопротивления бесщелочных и малощелочных стекол в изучаемой области составов (мол %): 10—25 CaO, 10—25 MgO, 60—70 SiO₂ показало, что в присутствии 3, 5, 7 мол % Al₂O₃ и 3, 5, 7 мол % Na₂O стекла указанных составов имеют достаточно высокие значения удельного сопротивления ($\rho_v = 3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{11}$ ом · см при 350°). Количество щелочного окисла, которое не ухудшает электрические свойства стекла, зависит от суммарного содержания двухвалентных окислов (CaO+MgO) в исходном стекле. Установлено, что введение совместных добавок Na₂O и Al₂O₃ повышает сопротивление стекол, содержащих более 40 мол % щелочноземельных окислов, и понижает сопротивление составов стекол, содержащих менее 40 мол % \sum CaO+MgO.

Анализ проведенных исследований стеклообразования, кристаллизационной способности стекол в системе CaO—MgO—SiO₂+ (x Na₂O, y Al₂O₃) и сравнение удельного электрического сопротивления стекол данной системы позволили выбрать состав 55 (мол %): 14 CaO, 33 MgO, 53 SiO₂, с добавками 5 мол % Na₂O и 7 мол % Al₂O₃. Этот состав отличается удовлетворительными варочными свойствами, не агрессивен к огнеупору, имеет такое соотношение температуры начала деформации (1000°) и температуры начала объемной кристаллизации (850—900°), при котором отсутствует опасение деформации изделий в процессе термообработки. Электрическое сопротивление стекла $\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$ ом · см при 350°.

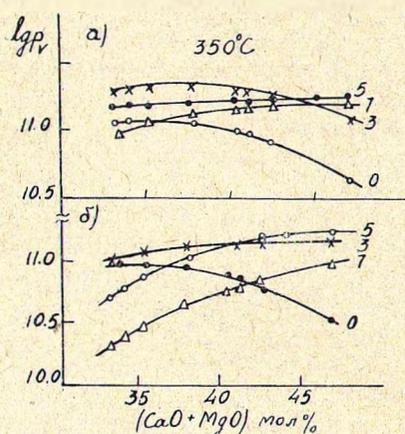


Рис. 5. Влияние суммарного количества CaO и MgO на электросопротивление стекол системы CaO—MgO—SiO₂+xNa₂O при различных содержаниях Al₂O₃, указанных на кривых.

а) x=3; б) x=5.

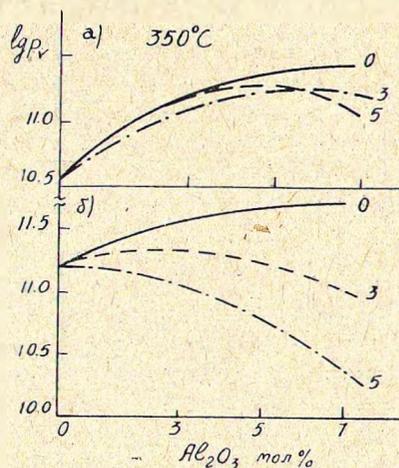


Рис. 6. Влияние добавок Al₂O₃ и Na₂O на электросопротивление стекла 55(а) и 65(б). У кривых обозначено содержание Na₂O.

Отсутствие эффекта снижения электропроводности, аналогичное полищелочному эффекту, при одновременном присутствии в бесщелочных составах стекол двух видов катионов двухвалентных металлов может быть объяснено отсутствием дифференциации ассоциированных полярных групп по типу полярных структурных единиц. Такое явление

может быть объяснено переменным значением дипольного момента $\text{—}\overset{-}{\text{O}}\text{—}\overset{2+}{\text{M}}\text{—}\overset{-}{\text{O}}\text{—}$ и образованием вследствие этого смешанных ассоциированных группировок полярных структурных единиц, включающих двухзарядные ионы различных типов. Формирование тех или иных структурных группировок стекла следует рассматривать не только в связи с диаграммой состояния, но и с учетом всей истории и предыстории процесса [1]. Известно, что в стекле формируются и сохраняются те структурные группировки, которые входили в состав соответствующего расплава [2]. Однако взаимосвязь между продуктами взаимодействия компонентов шихты, характером структурных группировок расплава и стекла недостаточно освещена в литературе.

Специально проведенным исследованием нами [3, 4] было показано, что диопсидоподобные группировки, образующиеся в процессе динамического нагревания шихты состава $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O})$, входящего в область изучаемых составов, сохраняют свой ближний порядок в расплаве и охлажденном стекле, а в продуктах кристаллизации стекла выделяется диопсидоподобная фаза.

В настоящем исследовании нами прослежена взаимосвязь между диопсидоподобными группировками стекла и его электрическими свойствами. Испытуемая шихта составлялась из основного углекислого магния, углекислых кальция и натрия, окиси алюминия квалификации «чда» и двуокиси кремния. Исследование продуктов термообработки шихты производилось с помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Дифрактограммы снимались на установке УРС-50И. Исследовались шихты, изотермически обработанные в течение двух часов при температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°. Расшифровка дифрактограмм продуктов взаимодействия компонентов шихты производилась с помощью картотеки ASTM. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 7.

ИК-спектры на приборе ИКС-14 снимались с образцов этого же стекла, выдержанного при 1500° в течение 2-х часов и закаленного от разных температур. Для сравнения приведен ИК-спектр эталонного диопсида (рис. 8).

Рентгенофазовый анализ показал, что первые признаки диопсидоподобной фазы в шихте наблюдаются при 1000° (рис. 7, дифрактограмма *в*, линия 2,97). По мере повышения температуры, количество диопсидоподобной фазы возрастает и достигает максимума при 1200° (рис. 7, дифрактограмма *д*, линии 2,98; 2,51; 1,62). На дифрактограммах, наряду с линиями диопсида, прослеживаются линии, относящиеся к отдельным компонентам шихты и продуктам их разложения и взаимодействия. Однако по мере повышения температуры интенсивность линий силикатов ослабляется, а линии диопсидоподобной фазы усиливаются; при 1300° диопсидоподобная фаза и остатки других фаз переходят в расплав (рис. 7, дифрактограмма *е*). Следует обратить внимание на то, что по мере повышения температуры в изучаемой шихте реакции последовательно протекают в направлении образования и увеличения количества диопсидоподобной фазы, которая при 1300° переходит в расплав. Остальные фазы при этой температуре практически отсутствуют. С помощью термодинамических расчетов нами подтверждена возможность протекания реакции в направлении образования диопсида.

На спектрограмме стекла, закаленного от 1500° (рис. 8,а), имеются две размытые полосы поглощения, максимумы которых расположены в областях $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Быстрая закалка расплава от 1500° позволяет полагать, что в данном случае зафиксирована в первом приближении структура расплава. В стекле же, охлажденном в печи до 1350° (рис. 8,б) и затем быстро закаленным в воде, успевают частично развиваться процессы агрегации одностипных ионов. На спектрограмме данного образца появляются небольшие полосы поглощения в области $630, 665, 740\text{ см}^{-1}$, которые отсутствовали на спектре первого образца (рис. 8,а). По мере снижения температуры выдержки до 1300° (рис. 8,в) интенсивность полос поглощения увеличивается, а сами они несколько сдвигаются в область $635, 670$ и 740 см^{-1} , что свидетельствует о структурных превращениях, протекающих в расплаве в процес-

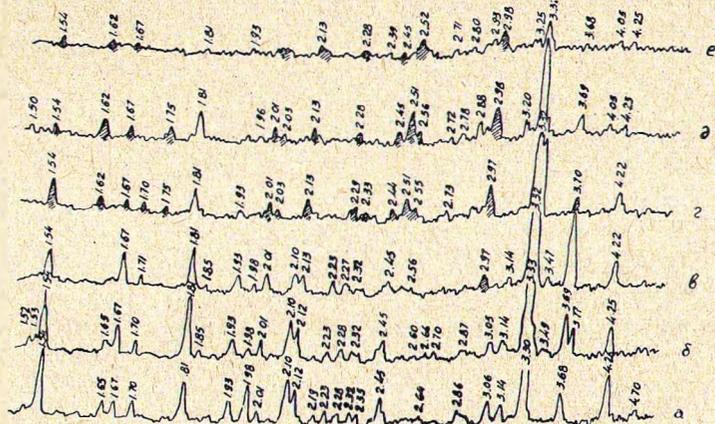


Рис. 7. Дифрактограммы шихты, обработанной при а— 800° , б— 900° , в— 1000° , г— 1100° , д— 1200° и е— 1300° .

се его остывания. В стекле, охлажденном до 1250° , процессы агрегации усиливаются еще больше, о чем свидетельствует более сильная интенсивность полос поглощения (рис. 8,з). Кроме того, на спектре этого образца появилась новая полоса поглощения у 875 см^{-1} . Следует отметить, что данный образец имеет сильную объемную опалесценцию. Сравнивая спектры стекла, закаленного от температур $1500, 1350, 1300$ и 1250° , со спектром эталонного диоксида (рис. 8,д), видим, что полосы поглощения, расположенные у $635\text{--}640, 670\text{--}675$ и 875 см^{-1} , имеют место в обоих случаях. Это дает основание полагать, что еще в расплаве при 1500° существуют диоксидсоставляющие группы, которые затем развиваются в процессе остывания стекла вплоть до его полного затвердевания. Стремление к формированию диоксидоподобной фазы в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле объясняется, по-видимому, отсутствием принципиальной разницы в структурах жидкого и твердого состояния силикатов, на которую указывал Белов [5, 6]. В области температур плавления в расплавах находятся координационные группировки различной степени ковалентности связей и различной степени полимеризации в зависимости от состава и термодинамического состояния системы. При нагреве силикатных расплавов, даже выше температуры ликвидуса, в них сохраняются характерные для кристаллических силикатов координационные комплексы различной степени

диссоциации, расположенные вокруг катионов-модификаторов и связанные с кислородом преимущественно ионными связями [7—9].

Увязывая литературные данные [1—7] с результатами нашего экспериментального исследования, видим, что диопсидоподобная фаза, представляющая собой конечный кристаллический продукт взаимодействия компонентов шихты (рис. 7, дифрактограммы *д*, *е*), сохраняет в расплаве характерные для диоксида структурные группировки—цепочки кремнекислородных тетраэдров. В продуктах термообработки исследуемого стекла нами [10] была зафиксирована на дифрактограммах также диопсидоподобная фаза. Образование и устойчивое состояние диопсидоподобной фазы на разных стадиях процесса удовлетворительно объясняется с кристаллохимических позиций Белова [5, 6, 11, 12].

Катионы с малым ионным радиусом (Mg и Al), обладающие соизмеримыми размерами октаэдров (2,7—2,8 Å) с ребрами SiO₄-тетраэдров (2,55—2,7 Å), плотно упаковываются друг с другом. Наиболее плотная упаковка достигается при чередовании цепей октаэдров и тетраэдров. Катионы магния четверной координации также могут образовывать группировки Si—O—Mg [1], которые хорошо соизмеримы с SiO₄-тетраэдрами. Такая плотность упаковки структурных элементов сообщает пироксеновому кристаллическому продукту высокие физико-механические и антикоррозийные свойства [14].

Существенное значение в формировании диопсидоподобной структуры на разных стадиях процесса имеет степень основности [2] катионов кальция и магния, входящих в состав диоксидов. Катионы Ca и Mg обладают достаточно высокой основностью, которая определяется небольшими значениями энергии диссоциации решетки (257 и 222 ккал/г-атом соответственно) и энергии связи M—O (32 и 37 ккал/г-атом) по сравнению с стеклообразователями (для Si энергия диссоциации решетки 424 ккал/г-атом и энергия связи M—O 106 ккал/г-атом). Этим, по-видимому, также можно объяснить, что диопсидовые образования склонны не к стеклообразному состоянию, для которого характерны высокие значения энергии диссоциации решетки и энергии связи M—O, а к кристаллизации.

Таким образом, устойчивое состояние на разных стадиях процесса диопсидовых группировок, характеризующихся одновременным присутствием Ca и Mg, может быть объяснено простотой образования цепочечного мотива диоксида (пироксена) из расплава, энергетической равноценностью катионов Ca и Mg, а также повышенной степенью основ-

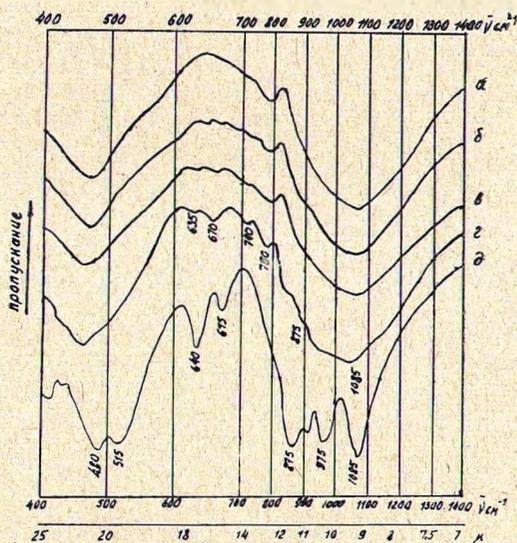


Рис. 8. ИК-спектры стекла после выдержки в течение 2-х часов и затем закаленного от *а*—1500°, *б*—1350°, *в*—1300°, *г*—1250° и *д*—спектр эталонного диоксида.

ности этих катионов. В результате благоприятного сочетания указанных факторов диопсидоподобная фаза формируется как продукт взаимодействия компонентов шихты, затем сохраняет ближний порядок в расплаве, образует устойчивые предзародышевые диортогруппы в стекле и при благоприятных термодинамических условиях кристаллизуется диопсидовая цепочка в процессе термообработки стекла. Эти диопсидоподобные группировки, по-видимому, обладают свойствами смешанных ассоциированных полярных структурных единиц, определяющих электрические свойства стекла. В свете проведенного исследования значительный интерес представляет изучение происхождения и характера структурных групп, определяющих электрические и другие свойства стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Флоринская, Док. дисс., Минск, 1966.
2. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, М., Металлургиздат, 1966.
3. Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, А. М. Калинина, «Изв. АН СССР» (неорг. материалы), 2, 248 (1967).
4. Н. С. Басова, Л. А. Жунина, «Изв. АН СССР» (неорг. материалы), 11, 182 (1968).
5. Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., Изд. АН СССР, 1961.
6. Н. В. Белов, Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов, М., Промстройиздат, 1955.
7. Е. В. Ермолаева, Автореф. докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1966.
8. Д. А. Гоганов, Е. А. Порай-Кошиц, сб. «Стеклообразное состояние», М.—Л., «Наука», 1965.
9. Н. С. Андреев, В. И. Аверьянов, Е. А. Порай-Кошиц, сб. «Стеклообразное состояние», М.—Л., «Наука», 1965.
10. Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов, И. И. Кулешева, «Изв. АН БССР» (сер. хим. наук), 1965, № 4.
11. Н. В. Белов, сб. «Строение стекла», М., Изд. АН СССР, 1955.
12. Н. В. Белов, сб. «Стеклообразное состояние», М., Изд. АН СССР, 1960.
13. Х. Г. Ярокер, Автореф. канд. дисс., Минск, БПИ, 1967.
14. М. И. Кузьменков, Канд. дисс., Минск, БПИ, 1966.

*И. Д. Тыкачинский, Г. В. Катаева,
И. Л. Федоровская, Я. А. Федоровский*

ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_3$

В настоящее время для ряда областей техники требуются материалы с хорошими диэлектрическими свойствами и спаивающиеся с металлами. С целью выяснения возможности получения таких материалов нами была исследована четверная система $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_3$. Изучались разрезы с постоянным содержанием V_2O_3 , равным 10, 20 и 30 вес%. Выбор разрезов по наиболее летучему компоненту вызван стремлением сохранить постоянное содержание окиси бора для изучаемой серии стекол. Во всех разрезах были определены области стеклообразования при температуре варки до 1600°C . Варка проводилась в газовой