

- Баранцева С.Е. Автореф. канд. дис. Минск, 1972. 13.
Matossi F., Bronder O.-- Leitshr. Phys. 1938 -
1939, N 1, 99. 14. Matossi F. -- Leitshr. techn, 18,
N 12, 1937, 585. 15. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 16. Маркин С.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Г.А., Черемисинов В.П.— В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 270. 17. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 215. 18. Ермолаева Е.В. Автореф. докт. дис. М., 1966.

Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, В.И. Русак

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ В СИСТЕМЕ
 $MgO--BaO--Al_2O_3--TiO_2--SiO_2$

Исследование электрических свойств бесщелочных стекол имеет большое практическое значение для решения задачи получения новых стекол и стеклокристаллических материалов с высокими диэлектрическими свойствами. Изучение влияния термообработки на их электропроводность во многих случаях позволяет ответить на вопрос о природе и роли ионов-переносчиков тока при структурных превращениях в стекле.

Отсутствие систематических исследований по вопросу влияния условий термообработки на изменение электрофизических свойств бесщелочных стекол подтверждает целесообразность проведения специальных исследований по установлению закономерностей этого процесса.

Целью данного исследования является изучение зависимости между электрическими свойствами и степенью закристаллизованности стекла.

Нами изучалась зависимость между электрическими свойствами и степенью закристаллизованности стекол, подвергнутых различным режимам двухступенчатой термообработки. Установление влияния степени кристаллизации на изменение электропроводности осуществлялось на образцах двух составов сте-

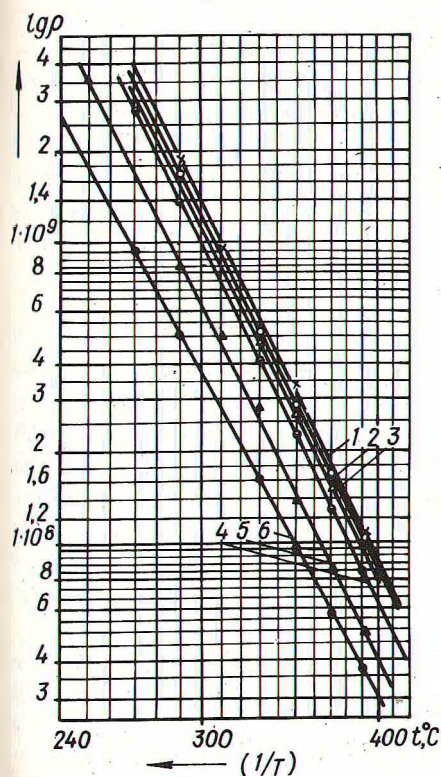


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объемного электросопротивления закристаллизованного стекла а по режимам: 1—700°—4ч, 1150°—1ч; 2—730°—4ч, 1150°—1ч; 3—760°—4ч, 1150°—1ч; 4—790°—4ч, 1150°—1ч; 5—820°—4ч, 1150°—1ч; 6—850°—4ч, 1150°—1ч.

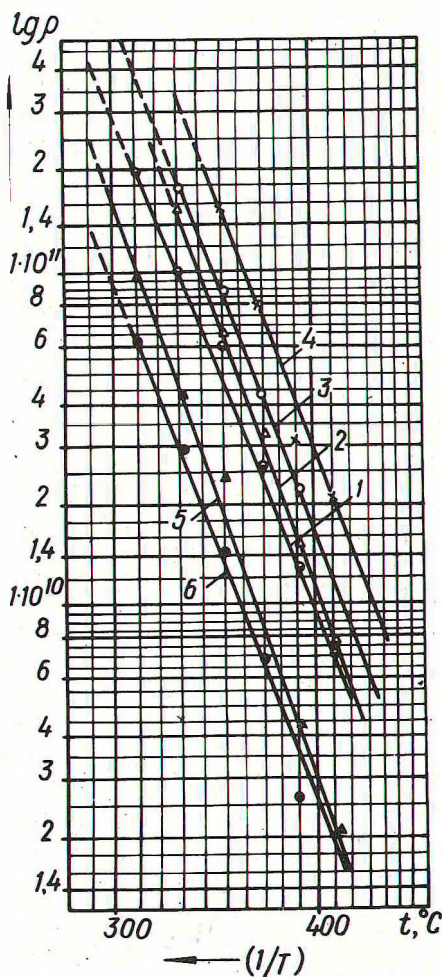


Рис. 2. Температурная зависимость удельного объемного электросопротивления закристаллизованного стекла б по режимам: 1—700°—4ч, 1100°—1ч; 2—730°—4ч, 1100°—1ч; 3—760°—4ч, 1100°—1ч; 4—790°—4ч, 1100°—1ч; 5—820°—4ч, 1100°—1ч; 6—850°—4ч, 1100°—1ч.

кол: а (отношение $\text{BaO} : \text{MgO} = 1:5$) и б ($\text{BaO} : \text{MgO} \approx 1 : 1$), прошедших следующие режимы термообработки: на первой ступени 700, 730, 760, 790, 820, 850°C — 4 ч; второй ступени 1100, 1150, 1200°C — 1 ч. Скорость подъема температуры (для предкристаллизационного периода 3—5°C град/мин, а для окончательной кристаллизации 200 град/ч) сохранялась постоянной для каждой серии термообработок.

На рис. 1 и 2 показана температурная зависимость удельного объемного электросопротивления стеклокристаллических материалов, полученных по различным режимам термообработки.

Как видно из рис. 1 и 2, для закристаллизованных стекол а и б температурная зависимость удельного объемного электросопротивления в координатах $\lg \rho - \frac{1}{T}$ подчиняется уравнению

$\rho = A e \frac{B}{T}$, где А и В — постоянные, Т — абсолютная температура, е — основание натурального логарифма.

Повышение температуры обработки стекла а приводит к значительному снижению объемного электрического сопротивления. На кривых зависимости электросопротивления от режимов двухступенчатой термообработки экспериментальных стекол заметно влияние предкристаллизационной подготовки на формирование структуры ситалла. Например, для состава а термообработка по режимам 700—850°C — 4 ч и 1150°C — 1 ч приводит к получению стеклокристаллического материала, сопротивление которого при 330°C ниже, чем у исходного стекла на 2—2,5 порядка.

У стекла б характер изменения электрического сопротивления при термообработке отличается от этого же показателя у стекла а. Как видно из рис. 2,3 у стекла, обработанного по режимам 700—760°C — 4 ч и 1100°C — 1 ч, электрическое сопротивление при температуре 330°C возрастает на один порядок по сравнению с исходным стеклом.

Резкое уменьшение электрического сопротивления наблюдается для закристаллизованного стекла б, прошедшего первичную термообработку выше температуры 790°C и вторичную при 1100°C — 1 ч. Это, очевидно, объясняется формированием крупнокристаллической структуры в результате большой скорости роста кристаллов, что приводит к появлению дефектной проводимости [1,2].

Одной из причин снижения электрического сопротивления, вероятно, является также увеличение количества ионов трехвалентного титана в процессе кристаллизации, являющихся до-

норами свободных электронов, участвующих в проводимости. Электронная проводимость обуславливается переходом электронов между разновалентными ионами титана (Ti^{3+} и Ti^{4+}), находящихся в шестикоординированном состоянии. Наличие групп $[TiO_6]$ подтверждается инфракрасными спектрами исследуемых образцов. Кроме того, увеличение электропроводности стеклокристаллического материала может быть связано не только с действием восстановленных ионов титана [3], но и с характером формирования кристаллической структуры, приводящей к появлению "дефектной" проводимости [1,2].

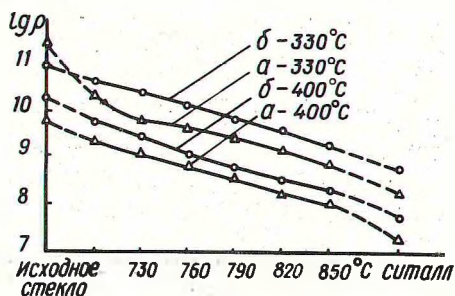


Рис. 3. Изменение электропроводности стекол а и б, обработанных по различным тепловым режимам.

Более высокое электросопротивление закристаллизованного стекла б по сравнению со стеклом а (см. рис. 1,2), по-видимому, вызвано меньшим количеством двухвалентных катионов в остаточной стекловидной фазе у состава б, а также меньшей дефектностью кристаллической фазы, так как цельзиан обеспечивает формирование плотной кристаллической решетки [4].

Можно предположить, что в изученных стеклах, подвергнутых различным режимам термообработки, имеет место смешанная проводимость — ионная и электронная, причем доля электронной составляющей повышается с количественным ростом кристаллических фаз. Ионная проводимость осуществляется двухвалентными ионами магния и бария, электронная — переходами электронов между разновалентными ионами Ti^{4+} и Ti^{3+} . Возможность существования смешанной проводимости подтверждается другими исследователями [5].

Таким образом, полученные данные по изучению электропроводности стекол, закристаллизованных по различным температурным режимам, показывают, что электропроводность стекол системы $MgO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в процессе кристаллизации претерпевает значительные изменения и зависит от химического состава и степени их закристаллизованности.

Л и т е р а т у р а

1. Машкович М.Д. — В сб.: Физика твердого тела, вып. 6, 6, 1964, 1862—1865.
2. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М., Л., 1949.
3. Сканави Г.И. — "Изв. АН СССР. Сер. физ", 24, 2, 1960, 124—131.
4. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969.
5. Косман М.С., Созина И.И. — ЖЭТФ, вып. 4, 17, 1947.

В.Д. Мазуренко, Л.В. Девяткова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКА

Шлаки комбината "Буруктальский никельный завод" относятся к поликомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Они имеют следующий химический состав (мас. %): SiO_2 53,0; CaO 1,0; MgO 22,0; FeO 11,0; Al_2O_3 10,0; Cr_2O_3 3,0. Основной характер этих шлаков обусловливает образование в них наряду с диопсидом богатых кальцием силикатов-мелилитов [1]. Наличие же в составе шлака значительного количества Cr_2O_3 (до 3,0%) способствует образованию хромшпинелидов. Кристаллы хромшпинелидов в шлакоситаллах вызывают, в свою очередь, кристаллизацию пироксена [2].

Эпитаксиальному росту пироксена на хромшпинелидах способствует близость линейных параметров их кристаллических решеток и общность их природы, допускающая возможность образования между ними твердых растворов. Температура обработки стекол при этом должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить "укладку" цепочечных кремнекислородных анионов в кристаллическую решетку [2].

Известно [3], что наибольшую склонность к кристаллизации обнаруживают стекла пироксеновых составов с повышенным содержанием окислов железа. Они пригодны для получения шлакоситаллов без введения специальных нуклеирующих добавок [4 - 6]. Особенностью же стекол на основе никелевого шлака является их способность к объемной тонкозернистой кристаллизации в широком температурном интервале.

С целью выяснения возможности использования шлаков комбината "Буруктальский никельный завод" для синтеза стекол и стеклокристаллических материалов нами проведено исследование их свойств и структуры.

Варка стекол на основе шлака и подшихтовочных материалов (песка, мела и доломита) проводилась в фарфоровых 250-граммовых тиглях в лабораторной печи муфельного типа, отапливаемой естественным газом. Максимальная температура варки 1420°С с выдержкой 1 ч. Поскольку при 1200°С наблюдалось интенсивное вспенивание, то при этой температуре делалась одночасовая выдержка для завершения процессов диссоциации и только тогда производился дальнейший подъем температуры. Было синтезировано 72 состава (3 серии по 24 состава в каждой) содержащих 55, 60 и 65 мас. % шлака.

Анализ варочных и выработочных свойств показал, что хорошо проварились и осветились стекла I серии, синтезированные с 55 мас.% шлака. Во II серии из 24 синтезированных составов получено 7 стекол, которые хорошо проварились и осветлились. В этих стеклах присутствует 60 % шлака. В составах обеих серий, содержащих около 67 мас.% SiO_2 и 20 мас.% $\text{CaO} + \text{MgO}$ образуется спек. Увеличение содержания SiO_2 за счет сокращения CaO усиливает кристаллизационные свойства стекол этих серий. Хорошо проварились и осветлились стекла III серии, содержащие 65% шлака, около 50% SiO_2 и 35 - 40% $\text{CaO} + \text{MgO}$. Стекла с иным соотношением этих окислов кристаллизуются при выработке.

Для всех трех серий наблюдается закономерность, связанная с возрастанием кристаллизационной способности стекол при выработке по мере увеличения количества вводимого в них шлака. Это обстоятельство, как подтверждается [3 - 6], обусловлено тем, что увеличение содержания шлака влечет за собой введение возрастающего количества окислов железа, стимулирующих кристаллизацию. Увеличивается при этом также и количество Cr_2O_3 , инициирующего этот процесс.

Вязкость стекол определялась визуально. Они - жидкотекучи и относительно медленно твердеют.

Выработка стекол проводилась методом отливки на металлическую плиту. Изготовленные образцы были исследованы на кристаллизационную способность и некоторые другие свойства. Была изучена также структура прошедших тепловую обработку образцов.