

Н.П.Соловей, З.Н.Шалимо и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 10, с. 21. 2. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970, с.143. 3. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12. 4. Ермоленко Н.Н. Зависимость некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 5. Нарай-Сабо И. К вопросу о структуре стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние: Тр. четверт. Всесоюзн. совещ. М.-Л., 1965, с. 77-79.

УДК 666.11.01:538.569.3

Л.А.Аксенович, канд.техн.наук, доц.,
Л.М.Силич, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
Н.А.Борушко, мл. науч. сотр. (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БАРИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *

Благодаря своим свойствам стеклокристаллические материалы как конструкционный материал широко используются в различных областях техники: электронной, химической, текстильной и др. Однако использование их в ряде случаев (например, для некоторых целей в текстильной промышленности) затруднено в связи с возникновением зарядов статического электричества. Одним из возможных способов снижения электризации деталей является изготовление их из материалов, обладающих антистатическими свойствами. К ним относятся: восстановленная в среде водорода керамика, покрытый металлизированной глазурью фарфор, материалы с металлокерамическим покрытием и др. Как показывает опыт, степень снижения возникающего статического заряда снижается тем в большей степени, чем больше электропроводность и диэлектрическая проницаемость металла.

В связи с этим определенным интересом для нас представляло исследование влияния некоторых добавок на электропроводность ряда стекол в процессе их термообработки.

* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой.

В качестве исходного стекла был выбран один из составов бариево-кальциевой системы. На его основе в лаборатории разработан материал, обладающий высокими механическими свойствами, изделия из которого могут быть получены методом термопластической технологии. В связи с тем что электропроводность этого материала несколько ниже желаемой, и с целью уменьшения удельного сопротивления в качестве добавок в разных соотношениях вводились окислы Fe_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 . Электропроводность исходных и подвергнутых термообработке стекол изучалась в интервале температур 300–550°C.

Как показали результаты исследования, температурная зависимость удельного объемного сопротивления всех изученных стекол подчиняется экспоненциальному закону $\rho = Ae^{B/T}$, т. е. в координатах $\lg \rho - \frac{1}{T}$ эта зависимость представляла собой прямую линию. Довольно высокое сопротивление исследуемых нами стекол (стекло $B_{10}C_5 \sim 8 \cdot 10^8$ Ом·м с добавками $(1,6 - 4) \cdot 10^7$ Ом·м) свидетельствует о преимущественно ионном характере проводимости [1]. Переносчиками электрического тока являются, очевидно, в основном ионы Ba^{++} и Ca^{++} . Однако снижение удельного сопротивления в стеклах с добавками на полтора порядка и значительное снижение энергии активации стекол при введении добавок (от 1,6 у стекла $B_{10}C_5$ до 0,94–1,20 у стекол с добавками) дает возможность частично допустить электронный характер проводимости стекол с добавками. Электронный транспорт в этих стеклах осуществляется, по-видимому, между разновалентными ионами железа, ванадия и марганца [2].

Термическая обработка исследуемых стекол приводит к падению их сопротивления (рис. 1). Аналогично изотермам сопротивления изменяется и энергия активации электропроводности опытных стекол (рис. 2). Обращает на себя внимание более крутой характер этих кривых для стекол с добавками (кр. 2–7) по сравнению с аналогичными для исходного бариево-кальциевого стекла $B_{10}C_5$ (кр. 1).

У бариево-кальциевого стекла без добавок наблюдается сравнительно небольшое уменьшение удельного сопротивления с увеличением температуры термообработки, что связано с процессом образования кристаллических фаз. Наличие кристаллических фаз - цельзиана и рутила - фиксируется уже при 880°C. Дальнейшая термообработка не изменяет фазовый состав. Она приводит лишь к накоплению количества кристаллических фаз. Причина снижения электросопротивления по мере повышения содержания в стеклах кристаллической фазы заключается, вероят-

но, в том, что в результате наличия межкристаллических контактов появляется электронная составляющая проводимости [3]. Однако определяющую роль в проводимости полученных материалов играют ионы Ba^{++} и Ca^{++} остаточной стекловидной фазы, подвижность и степень закрепления в сетке стекла которых определяют в основном величину энергии активации электропроводности.

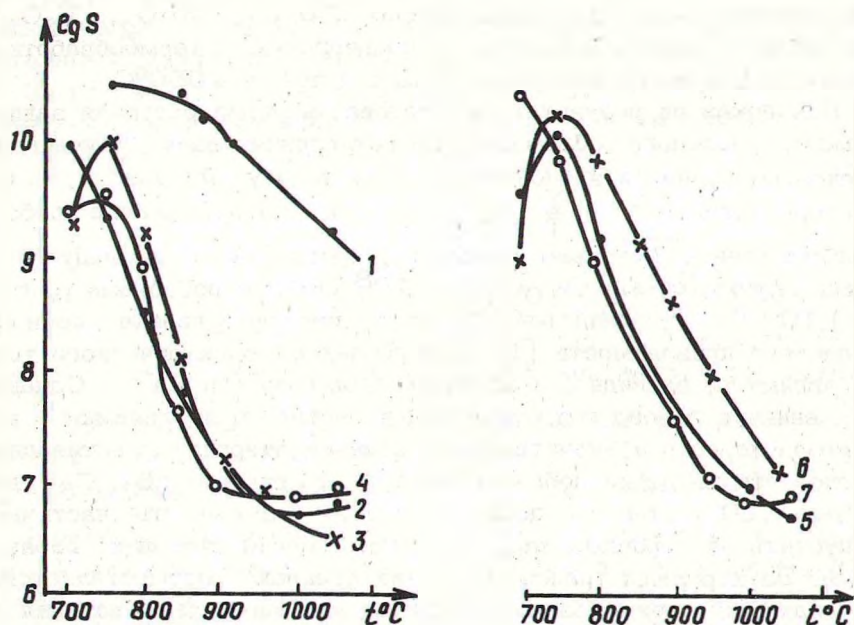


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления стекол в процессе их термообработки: 1 – стекло $B_{10}C_5$ без добавок; с добавками (в мол. %): 2 – 5% Fe_2O_3 + 1% MnO_2 ; 3 – 7,5% Fe_2O_3 + 1% MnO_2 ; 4 – 10% Fe_2O_3 + 1% MnO_2 ; 5 – 5% Fe_2O_3 + 1% V_2O_5 ; 6 – 7,5% Fe_2O_3 + 1% V_2O_5 ; 7 – 10% Fe_2O_3 + 1% V_2O_5 .

У всех стекол с выбранными добавками наблюдается более значительное увеличение электропроводности в процессе термической обработки (см. рис. 1, кр. 2 – 7). Как показали результаты рентгенофазового исследования, введение добавок не изменяет фазового состава полученных материалов. Оно приводит, вероятно, к изменению структуры исходных стекол, а следовательно, и условий формирования этих фаз, вызывая некоторое изменение их количественного соотношения. Наличие кристаллических фаз фиксируется при более низкой температуре ($\sim 780^{\circ}C$) по сравнению со стеклом без добавок. Последнее является следствием повышенной дефектности структуры стекла, содер-

жащего добавки, по сравнению с первоначальным составом. Наличие элементов с переменной валентностью в стекловидной фазе обуславливает, по-видимому, повышение доли электронной составляющей проводимости на всем этапе кристаллизации и в конечных продуктах кристаллизации по сравнению с таковой в материалах, полученных на основе бариево-кальциевого стекла без добавок.

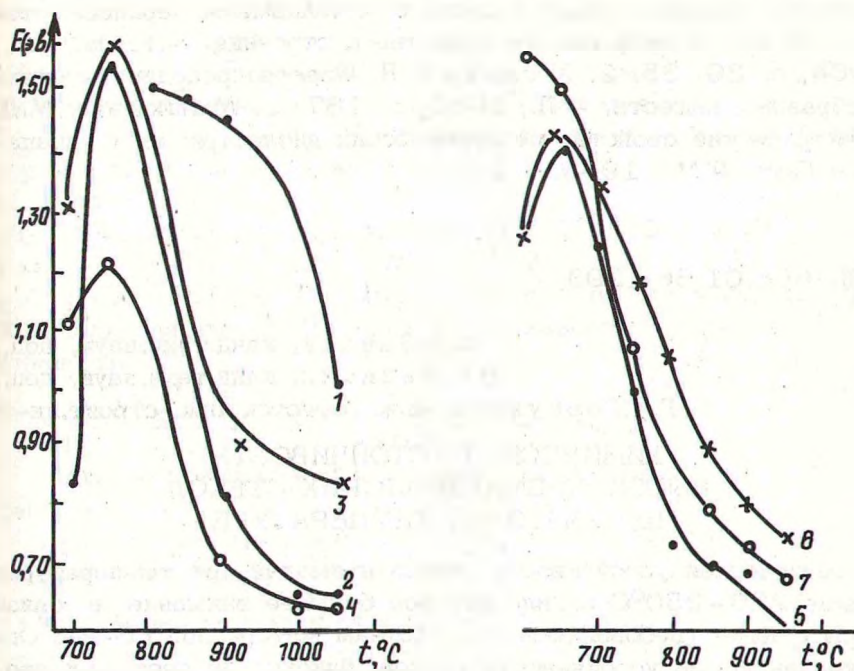


Рис. 2. Изменение энергии активации электропроводности стекол в процессе их термообработки. Усл. обозначения см. на рис. 1.

Таким образом, в результате проведенного исследования на основе бариево-кальциевого стекла и при введении ряда добавок окислов металлов переменной валентности получены материалы, обладающие более высокой электропроводностью (удельное сопротивление на два порядка ниже, чем у таковых без добавок). Благодаря этому степень накопления зарядов статического электричества на изделиях, работающих в условиях повышенного трения, значительно уменьшена и доведена до допустимых норм. Опытные стекла с добавками обладают смешанной проводимостью: ионной (осуществляется преимущественно ионами Ba^{++} и Ca^{++}) и электронной (электронный транспорт осуществляется между разновалентными ионами металлов переменной

валентности). Электропроводность полученных материалов имеет также смешанный характер. Однако по сравнению со стеклами доля электронной составляющей проводимости несколько выше.

Л и т е р а т у р а

1. Зерцалова И.Н., Файнберг Е.А., Гречаник Л.А. О характере изменения энергии активации и объемной электропроводности твердых стекол в связи с механизмами переноса тока. - В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М., 1964, с. 30-35. 2. Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ. - Л., 1968, с. 187. 3. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. - М., 1969. - 142 с.

УДК 666.01:666.293

А.А.Зайцев, канд.техн.наук, доц.,
В.И.Никитин, канд.техн.наук, доц.,
Г.И.Горбунова, инж. (Брестск.инж.-строит.ин-т)

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Химическая устойчивость стекол и эмалей при температурах свыше 200-250°C привлекает все большее внимание в связи с растущими требованиями к свойствам материалов [1-2]. Однако данные об устойчивости стекол, близких по составу к промышленным кислотоупорным эмалям, немногочисленны, а роль ряда компонентов недостаточно ясна, что затрудняет проектирование рациональных составов покрытий.

В этой связи нами изучено четыре серии стекол с компонентами, обычно входящими в эмалевые покрытия. В каждой из серий три компонента переменные. За основу была выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой Na_2O замещалась на Li_2O , K_2O , SrO , а SiO_2 - на CaO , SrO , ZrO_2 , SnO_2 . Это позволило изучить изменение свойств стекол в сравнительно широких пределах содержания компонентов, что необходимо для создания оптимальных практических составов кислотоупорных эмалей, устойчивых при повышенных температурах эксплуатации.

Кислотоустойчивость стекол определяли по ранее описанному методу [2]. Плавкость (растекаемость), характеризующую об-