

Научная статья
УДК: 666.112.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИКВИРОВАВШИХ ДВУЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Майя Кирилловна Лаврова¹, Марина Юрьевна Конон², Ирина Николаевна Анфимова³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^{1–3}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

¹may.lavrova@mail.ru

²marina-konon@mail.ru

³anfimova-i@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе изучены электрические свойства (энергия активации электропроводности, логарифм сопротивления и температура TK_{100}) методом измерения электропроводности при нагревании двухфазных и однофазных стекол системы $Na_2O - K_2O - B_2O_3 - SiO_2$, содержащих от 2 до 10 мол. % щелочных оксидов. Показано, что состав материала и тип его ликвационной структуры являются определяющими факторами в изменении этих параметров. Установлено отсутствие полищелочного эффекта и его влияния на свойства исследованных стекол.

Ключевые слова:

боросиликатное стекло, оксид натрия, оксид калия, электропроводность, полищелочной эффект

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС на 2025–2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

Для цитирования:

Лаврова М. К., Конон М. Ю., Анфимова И. Н. Электрические свойства ликвировавших двухщелочных боросиликатных стекол // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 75–80. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013.

Original article

ELECTRICAL PROPERTIES OF LIQUATED DIALKALI BOROSILICATE GLASSES

Maya K. Lavrova¹, Marina Yu. Konon², Irina N. Anfimova³

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

^{1–3}Institute of Silicate Chemistry (Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute of the National Research Centre “Kurchatov Institute”), Saint-Petersburg, Russia

¹may.lavrova@mail.ru

²marina-konon@mail.ru

³anfimova-i@mail.ru

Abstract

In this work, the electrical properties (activation energy of electric conductivity, electrical resistance logarithm and temperature TK_{100}) were studied by measuring the electrical conductivity when heating single phase and phase-separated glasses of the $Na_2O - K_2O - B_2O_3 - SiO_2$ system containing from 2 to 10 mol % of alkali oxides. It is shown that the composition of the material and the type of the phase-separated morphology are crucial factors in changing these parameters. The absence of the mixed alkali effect and its influence on the properties of the examined glass was established.

Keywords:

borosilicate glass, sodium oxide, potassium oxide, electroconductivity, mixed alkali effect

Funding:

the work was carried out within the framework of the state assignment of the Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” — PNPI-ICS for 2025-2027 (state registration number No. 1024030700034-2-1.4.3, Subject 3).

For citation:

Lavrova M. K., Konon M. Yu., Anfimova I. N. Electrical properties of liquated dialkali borosilicate glasses // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 75–80. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013.

Введение

Пористые стекла (ПС) на основе оксидных стекол боросиликатной (БС) системы представляют интерес для получения композиционных материалов с различными свойствами [1–2]. Они представляют собой кремнеземный каркас, получаемый в ходе кислотного травления щелочноборатной, химически нестойкой фазы, наличие которой обусловлено явлением метастабильной ликвации [3]. Долгое время стекла натриевой БС используют для получения ПС. Введение в состав дополнительного щелочного оксида делает возможным

создание аналогичных двухфазных материалов, снижая технологические параметры их синтеза [4, 5]. Между тем представляется интересным изучение их транспортных свойств (электропроводности, химической устойчивости) и влияния на них полищелочного эффекта (ПЩЭ) [6–8] и фазового разделения. Целью настоящей работы являлось исследование электропроводности двухфазных и однофазных стекол натриевокалиевоборосиликатной (НКБС) системы при нагревании.

Материалы и методы

Объектами являются стекла следующих составов: $(6-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $x = (0 \div 6)$ мол. % (серия 6/60) и $y(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-(40-2y)\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $y = 2, 3, 4, 5$ мол. % (серия Р60). Синтез и изучение структуры двухфазных стекол ранее проведено в работе [4]. Стекла в серии 6/60 обладают ликвационной структурой со взаимопроникающими каналами (двухкаркасной), а в серии Р60 — двухкаркасной и капельно-канальной в зависимости от y . Получение однофазных стекол серий 6/60-П и Р60-П осуществлялось изотермической выдержкой отожженных образцов при температуре выше температуры ликвации (790°C , 8 мин) согласно работе [3], при которой происходит смешение фаз и достигается однофазная структура.

Определение удельного объемного сопротивления (ρ) в температурном интервале $(100 \div 400)^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ проводилось с помощью тераомметра ЕБ-13М в измерительной ячейке с графитовыми электродами [6]. В качестве образцов использовались плоскопараллельные пластины стекла с размерами $(8 \times 6 \times 4)$ мм³. На поверхность стекол нанесен слой графита. В работе определены: энергия активации электропроводности (E_a) с погрешностью $\pm 0,09$ эВ, логарифм сопротивления при 300°C $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ (погрешность — $\pm 0,17$ Ом·см) и температуры TK_{100} (погрешность — $\pm 15,2^\circ\text{C}$). Полученные значения были сравнены с литературными данными для стекол серий $25(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 62\text{SiO}_2$ (серия 25/62) и $8(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (серия 8/60) [5, 7].

Результаты исследований

Состав всех НКБС, а также рассчитанные величины E_a , TK_{100} представлены в табл.

Таблица

Составы стекол (мол. %) и их электрические характеристики

Серия	Состав, мол. %				E_a , эВ	TK_{100} , $^\circ\text{C}$
	Na_2O	K_2O	B_2O_3	SiO_2		
6/60	6	0	34	60	1,15	306,9
	4	2			1,02	328,1
	3	3			1,04	327,6
	2	4			1,01	333,8
	0	6			1,04	332,4
Р60	2	2	36	60	0,99	333,4
	3	3	34		1,04	327,6
	4	4	32		1,06	319,3
	5	5	30		1,05	316,9
8/60	8	0	32	60	1,03	283,8
	6	2			1,09	353,6
	4	4			1,54	392,8
	2	6			1,11	445,5
	0	8			1,42	443,2
25/62	0	25	13	62	1,50	476,4
	5	20			1,72	582,1
	15	10			2,02	783,2
	20	5			1,90	769,1
	25	0			1,56	569,8
6/60-П	6	0	34	60	1,30	319,9
6/60-П	4	2	34	60	1,06	316,0
	3	3			1,06	302,9
	2	4			1,15	326,3
	0	6			1,01	326,0
Р60-П	2	2	36	60	1,05	331,0
	3	3	34		1,06	302,9
	5	5	30		1,05	310,0

Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от молярного соотношения щелочных оксидов $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол 25/62, 8/60 и 6/60 изображены на рис. 1. Вид верхней кривой соответствует изменению свойств однофазных стекломатериалов с ПЩЭ, на что также указывают экстремальные значения E_a и TK_{100} при $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,6$ (табл.). Электрические характеристики остальных серий меняются в пределах погрешностей, за исключением энергии активации стекол 8/60 с максимумом при равном содержании щелочных оксидов. У серии Р60 можно наблюдать незначительный спад сопротивления (рис. 2) и температуры TK_{100} при увеличении суммарной доли проводящих ионов и уменьшении концентрации B_2O_3 , что сопровождается изменением типа ликвационной структуры. Изменение энергии активации при этом имеет противоположный характер (табл.).

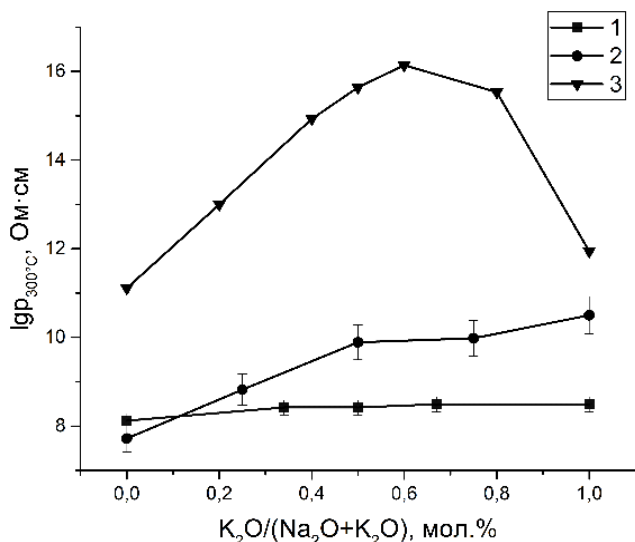


Рис. 1. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — 8/60 [6]; 3 — 25/62 [8]

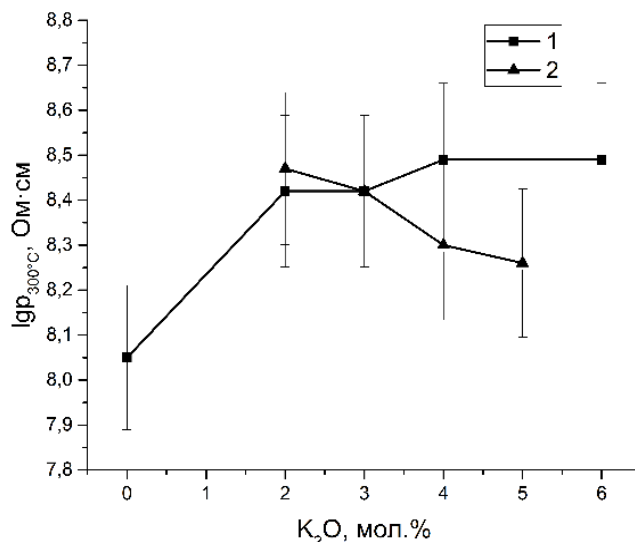


Рис. 2. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения мол. % K_2O для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — Р6/60

Электрические свойства двухфазных и однофазных стекол серий 6/60 и Р60 изменяются в пределах погрешности (табл., рис. 3, 4), однако у образцов из серий 6/60-П и Р60-П можно наблюдать исключительно низкое значение $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$, когда концентрации Na_2O и K_2O достигают значения 3 мол. %.

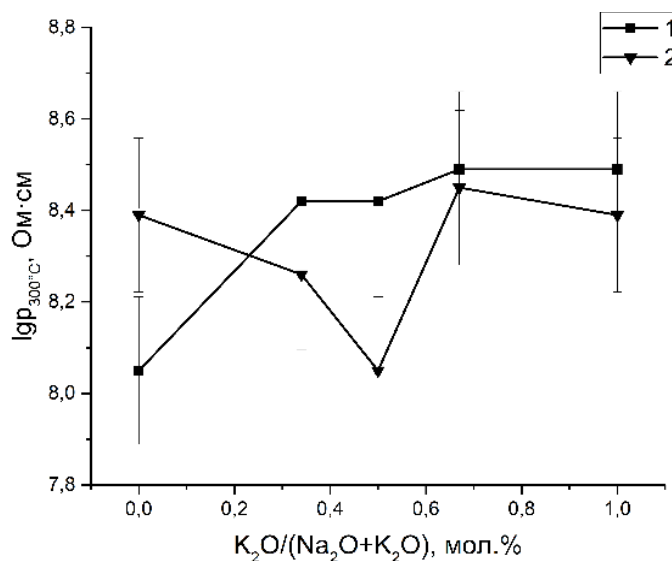


Рис. 3. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — 6/60-П

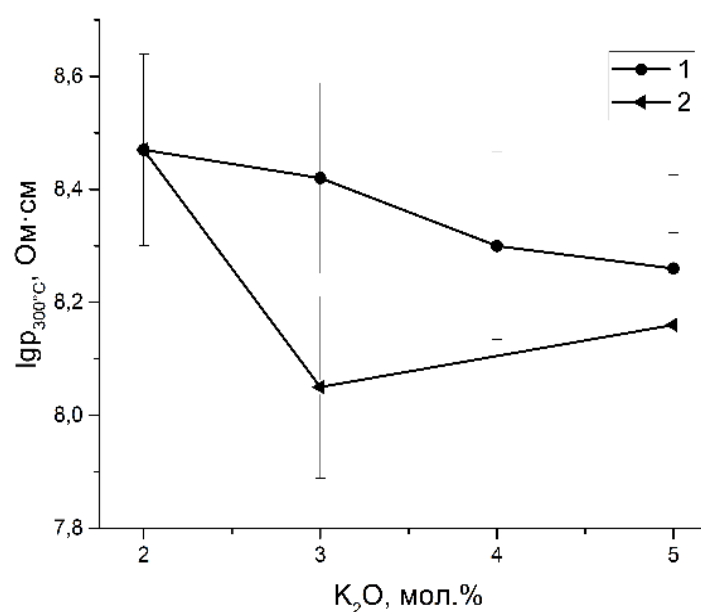


Рис. 4. Зависимости $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ от изменения мол. % K_2O для стекол серий: 1 — Р60; 2 — Р60-П

Обсуждение полученных результатов

Характер изменения свойств исследованных двухфазных стекол отличается от такового для стекол с установленным для них ПЩЭ. Стекла серии 6/60 имеют двухкарасную структуру [4], поэтому $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$, E_a и TK_{100} изменяются незначительно при смене одного токопроводящего иона на другой. В разрезе 8/60 при увеличении $K_2O/(Na_2O + K_2O)$ меняется структура стекол с двухкарасной на капельно-матричную [5], что также отражается на исследованных параметрах. Ликвация может быть основным фактором при изменении свойств стекол, хотя может и препятствовать влиянию ПЩЭ. Если в двухфазных стеклах ток проводится исключительно по ликвационным каналам и каплям, то в однофазных — по всему объему стекол за счет свободного распределения проводящих ионов. Таким образом, можно ожидать снижения сопротивления и энергии активации. Напротив, эти величины меняются в пределах погрешности (табл.), за исключением минимального значения $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ у однофазного стекла при $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,5$ (рис. 3). Представляется трудным объяснить наблюдаемый факт присутствием ПЩЭ, поскольку явление должно приводить к максимуму электросопротивления [6, 7]. К тому же, известно, что этот эффект не проявляется в составах с суммарной концентрацией щелочных оксидов менее 9 % [7, 9]. Таким образом, накопление равного содержания ионов натрия и калия не препятствует их миграции и снижает $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$, поскольку катионы во всем объеме однофазного стекла движутся по вакантным местам, оставленным ионом того же или большего размера [6]. Увеличение суммарного содержания щелочных оксидов в серии Р60 сопровождается сужением ликвационных каналов [4], при этом уменьшаются параметры электрических свойств (табл.). Противоположный характер изменения $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ (рис. 2) обусловлен увеличением доли щелочных ионов и снижением концентрации B_2O_3 . Свойства однофазных и двухфазных стекол в разрезе Р60 изменяются аналогично разрезу 6/60. Температура TK_{100} (табл.) показывает, в какой температурной области электрическое сопротивление материала достигнет 10^8 Ом·см [10]. Эта техническая характеристика может применяться для оценки изоляционных свойств стекол. Параметр увеличивается, как и логарифм сопротивления, при последовательной замене Na_2O на K_2O в серии 6/60 и обуславливает повышение изоляционных свойств, а при увеличении суммарного содержания щелочных оксидов, наоборот, снижается.

Выводы

Изучена электропроводность однофазных и двухфазных стекол серий 6/60 и Р60, а также получены параметры энергии активации электропроводности, логарифма сопротивления и температуры TK_{100} . При сравнительном анализе полученных данных с имеющимися в литературе выявлено, что электрические свойства исследованных материалов меняются вследствие модификации составов и смены типа ликвационной структуры. Установлено отсутствие ПЩЭ и его влияния на свойства стекол. Рассчитаны и использованы значения технологического параметра TK_{100} для исследования изоляционных характеристик. При смене оксида натрия на оксид калия в разрезе 6/60 эта температура повышается незначительно, как и электросопротивление. Увеличение суммарного содержания щелочных оксидов в серии Р60 приводит к уменьшению TK_{100} и, следовательно, изоляционных свойств материалов.

Список источников

1. Enke D. Porous glasses in the 21st century — a short review / D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger // *Microporous and Mesoporous Materials*. — Vol. 60. — 2003. — Vol. 60. — pp. 19–30.
2. Lopez J. A. R. Infrared and Raman Spectra of Nanoporous SiO₂ Matrix Filled with BaTiO₃ Nanoparticles / J. A. R. Lopez, L. M. A. Silva, N. A. Emelianov, L. N. Korotkov // *Key Engineering Materials*. — 2020. — Vol. 834. — pp. 110–114.
3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]; под ред. Б. Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.
4. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2016. 139 с.
5. Пшенко О. А. Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2017. 212 с.
6. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла (Область слабых полей) / О. В. Мазурин. Л.: ЛТИ, 1962. 161 с.
7. Мюллер Р. Л. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол / Р. Л. Мюллер, А. А. Пронкин // *Химия твердого тела*: сб. ст. / отв. редактор З. У. Борисова. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1965. С. 134–145.
8. Пронкин А. А. Электропроводность стекол системы $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ / А. А. Пронкин, В. Е. Коган // *Физика и химия стекла*. 1988. Т. 14, № 3. С. 408–412.
9. Никулин В. Х. Зависимость электросопротивления малощелочных боросиликатных стекол от их состава / В. Х. Никулин, В. Н. Сигаев, Р. И. Айнетдинова [и др.] // *Физ. и хим. стекла*. 1986. Т. 12, № 1. С. 37–41.
10. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. Л.: Химия, 1974. 352 с.

References

1. Enke D., Janowski F., Schweiger W. Porous glasses in the 21st century — a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, Vol. 60, pp. 19–30.
2. Lopez J. A. R., Silva L. M. A., Emelianov N. A., Korotkov L. N. Infrared and Raman Spectra of Nanoporous SiO₂ Matrix Filled with BaTiO₃ Nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 2020, Vol. 834, pp. 110–114.
3. Masurin O. V., Roskova G. P., Averyanov V. I., Antropova T. V. *Dvuhfaznye stekla: struktura, svoystva, primeneniye* [Two-phase glasses: structure, properties, application]. Leningrad, Nauka, 1991, 276 p. (In Russ.).
4. Konon M. Yu. *Fazovoe razdeleniye i fiziko-khimicheskiye svoystva stekol sistemy Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃*. Diss. kand. him. nauk. [Phase separation and physical-chemical properties of the glass Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ system. PhD (Chemistry) diss.]. Saint-Petersburg, 2016, 139 p. (In Russ.).
5. Pshenko O. A. *Sintez, struktura i svoystva dielektricheskikh i ferromagnitnykh poristyykh stekol i kompozitov so svoystvami segnetoelektrikov i mul'tiferroikov na ih osnove*. Diss. kand. him. nauk. [Synthesis, structure and properties of dielectric and ferromagnetic porous glasses and composites with the properties of ferroelectrics and multiferroic based on them. PhD (Chemistry) diss.]. Saint-Petersburg, 2017, 212 p. (In Russ.).
6. Mazurin O. V. *Elektricheskiye svoystva stekla (Oblast' slabyykh poley)* [Electrical properties of glass (Weak field area)]. Leningrad, LTI, 1962, 161 p. (In Russ.).
7. Myuller R. L., Pronkin A. A. *Polishchelochnoy effekt u borosilikatnykh stekol* [Mixed alkali effect in borosilicate glass]. *Himiya tverdogo tela: sbornik statej* [Solid state chemistry: collection of articles], Leningrad, Izd-vo Leningradskogo un-ta [Leningrad University Publishing House], 1965, pp. 134–145 (In Russ.).
8. Pronkin A. A., Kogan V. E. *Elektroprovodnost' stekol sistemy $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$* [Electrical conductivity of the glass of $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1988, Vol. 14, No.3, pp. 408–412 (In Russ.).

9. Nikulin V. H., Sigaev V. N., Ajnetdinova R. I., SHashkov A. Yu., Viktorova A. S. *Zavisimost' elektrosoprotivleniya maloshchelochnyh borosilikatnyh stekol ot ih sostava* [Dependence of the electrical resistance of small borosilicate glasses on their composition]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1986, Vol. 12, No. 1, pp. 37–41 (In Russ.).
10. Appen A. A. *Himiya stekla* [Chemistry of glass]. Leningrad, Himiya, 1974, 352 p. (In Russ.).

Информация об авторах

М. К. Лаврова — студент;

М. Ю. Конон — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

И. Н. Анфимова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. K. Lavrova — Student;

M. Yu. Konon — PhD (Chemistry), Leading Researcher;

I. N. Anfimova — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.