

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Исследование фосфатной системы $P_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3$ с введением в нее различных добавок окислов переходных металлов, таких, как Nb_2O_5 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , MnO_2 , и изучение их влияния на свойства синтезированных стекол представляет интерес для поиска и создания новых материалов с полупроводниковыми свойствами.

Изучение влияния добавок указанных окислов проводилось нами на трех составах опытных стекол с соотношением компонентов $P_2O_5 : TiO_2 : Fe_2O_3$, как 6 : 1 : 3 (стекло 15); 2 : 1 : 1 (стекло 27) и 2 : 2 : 1 (стекло 37). Причем эти соотношения поддерживались постоянными в течение всего эксперимента. Добавки вводились в количестве 5 - 20 мол. %. Зависимость физико-химических свойств стекол от содержания и рода вводимых добавок графически изображена на рис. 1 - 3.

Результаты эксперимента показали, что по характеру влияния на свойства стекол вводимые добавки можно разделить на три типа: I - окислы Bi_2O_3 и MnO_2 , которые способствуют снижению температуры начала размягчения стекол, повышению их плотности и коэффициента термического расширения, причем влияние Bi_2O_3 на вышеуказанные свойства проявляется в большей мере по сравнению с MnO_2 ; ко II типу относится пятиокись ванадия V_2O_5 , снижающая температуру начала размягчения, коэффициент термического расширения и повышающая плотность стекол и к III типу - пятиокись ниобия Nb_2O_5 , повышающая температуру начала размягчения, плотность стекол и снижающая их коэффициент термического расширения.

Снижение или повышение температуры начала размягчения стекол может быть объяснено исходя из влияния добавок на прочность структурной сетки самого стекла, которая, как известно, возрастает с увеличением заряда элемента и уменьшением его ионного радиуса. Поэтому стекла, содержащие окислы Bi_2O_3 и MnO_2 , которые характеризуются крупными катионами Bi^{3+} ($r_{Bi} = 1,2 \text{ \AA}$) и Mn^{2+} ($r_{Mn} = 0,91 \text{ \AA}$) и превосходят по своим размерам ионы фосфора P^{5+} ($r_P = 0,35 \text{ \AA}$) и титана Ti^{4+} ($r_{Ti} = 0,64 \text{ \AA}$), будут обладать менее прочной структурной сеткой по сравнению с исходными. Кроме

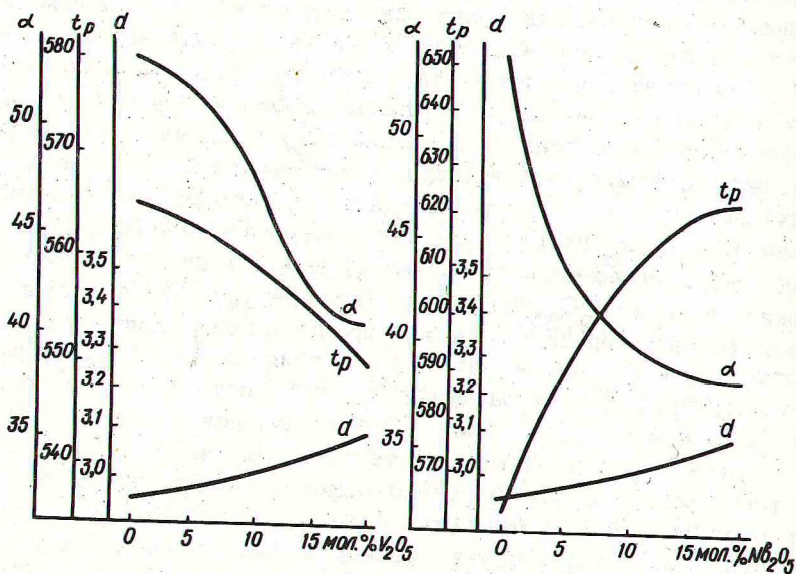
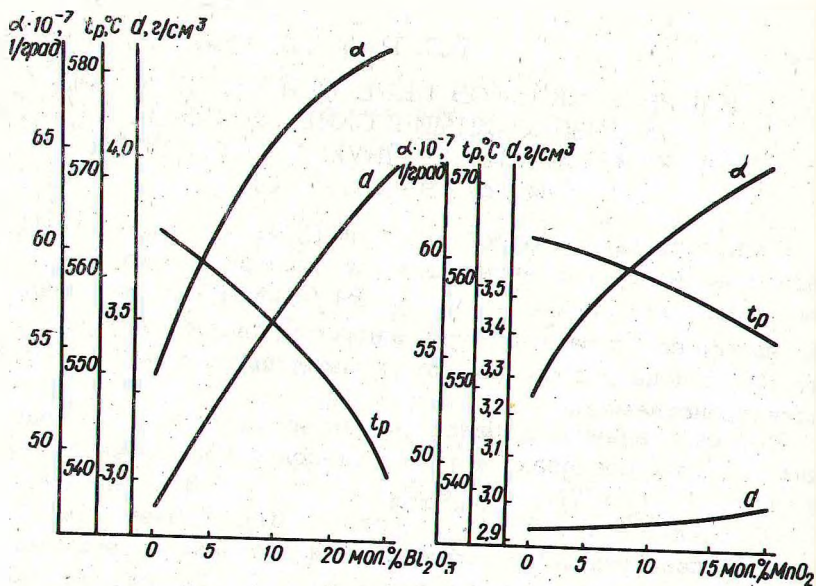


Рис. 1. Влияние добавок на физико-химические свойства стекла 15.

того, окислы V_2O_5 и MnO_2 , подобно Fe_2O_3 , являются типичными модификаторами в фосфатной сетке стекла, образующими преимущественно ионные связи $\text{Me}-\text{O}$ и способствующие деполимеризации структурной сетки стекла в целом. Это приводит к некоторому снижению температуры начала размягчения.

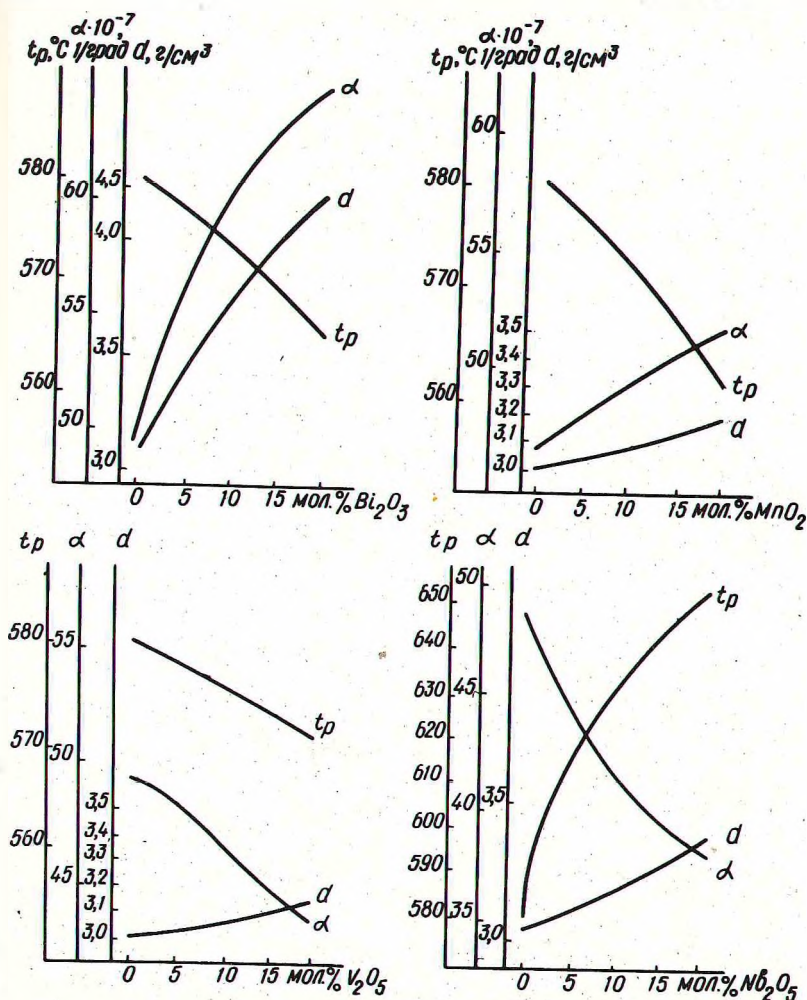


Рис. 2. Влияние добавок на физико-химические свойства стекла 27.

Пятиокись ванадия, вводимая в состав исходных стекол, оказывает влияние на их свойства, что, безусловно, связано как с валентным, так и с координационным состоянием ионов ванадия в стекле.

Аналогично V_2O_3 и MnO_2 пятиокись ванадия снижает температуру начала размягчения стекол. Ванадий относится к элементам, легко меняющим свою валентность даже в обычных условиях. Поэтому в фосфатных стеклах, благодаря восстано-

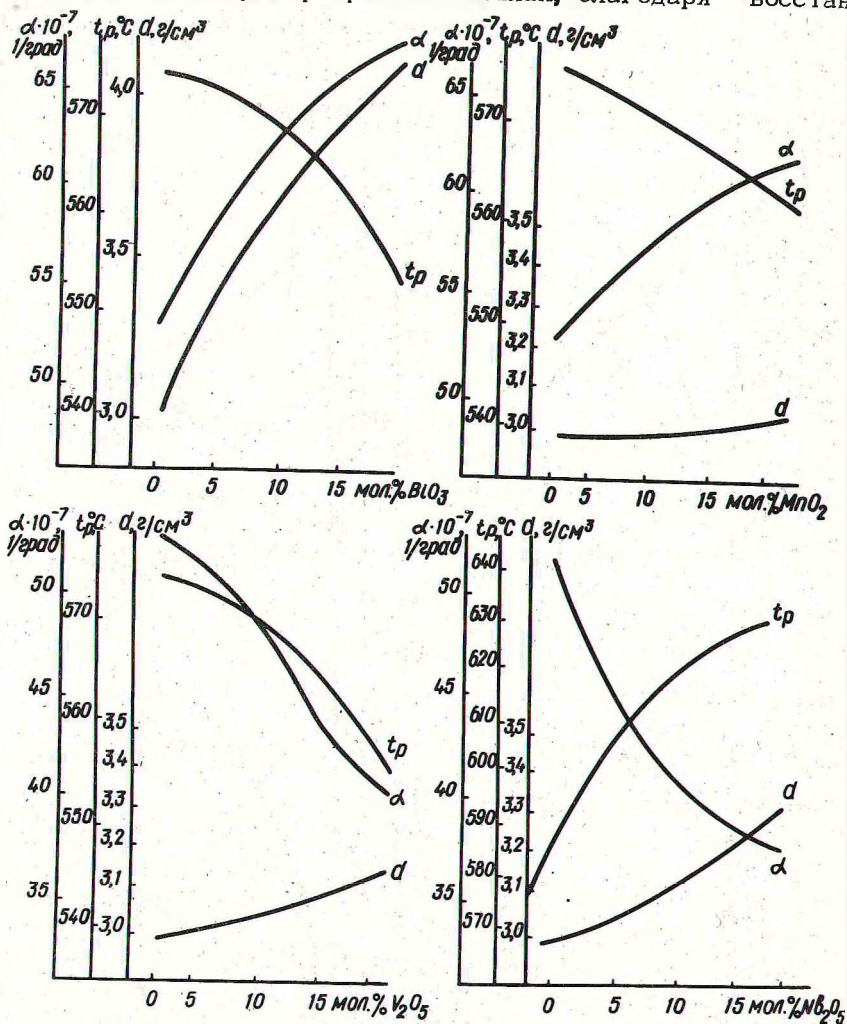


Рис. 3. Влияние добавок на физико-химические свойства стекла 37.

вительным условиям синтеза, ионы V^{5+} легко переходят в V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , а так как по мере снижения заряда иона ванадия его ионный радиус растет, то присутствие таких ионов с низким зарядом и сравнительно большим ионным ради-

усом будет снижать прочность связей в стекле и способствовать снижению температуры начала размягчения.

Совершенно противоположное влияние на температуру начала размягчения стекол оказывает пятиокись ниобия. Характеризуясь малым ионным радиусом ($r_{\text{Nb}} = 0,66 \text{ \AA}$) и высоким зарядом, ион ниобия, встраиваясь в структурную сетку стекла, упрочняет ее и обеспечивает более плотную упаковку структуры стекла и высокую прочность связей, что приводит к повышению температуры начала размягчения [1].

При рассмотрении влияния вводимых добавок на коэффициент термического расширения исследуемых стекол следует отметить, что здесь, несомненно, большую роль играют структурные особенности стекла, а также эффект упрочнения сетки стекла при введении катионов с координационным числом, превышающим величину их заряда.

Из рис. 1 - 3 видно, что с введением окислов V_2O_5 и Nb_2O_5 КТР стекол резко снижается. Проявляемый перегиб на кривых зависимости КТР от количества добавок, вероятно, обусловлен происходящими в стекле структурными перестройками, вызванными изменением координационного состояния ионов ванадия и ниобия.

Влияние вводимых окислов на плотность опытных стекол объясняется их природой. По влиянию на повышение плотности вводимые окислы располагаются в зависимости от величины их атомных весов в такой последовательности:



Наибольшую плотность имеют стекла с добавкой Bi_2O_3 , наименьшую - ванадийсодержащие.

Введение добавок Bi_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 существенно влияет на кристаллизационную способность исходных стекол. Добавки Bi_2O_3 несколько повышают кристаллизационную способность, обуславливают создание стеклокристаллической структуры, однако снижают механическую прочность образцов. Окись марганца MnO_2 в одних случаях способствует созданию плотной мелкокристаллической структуры в интервале температур 720 - 995°C, а в других - отрицательно сказывается на структуре закристаллизованного материала, способствуя формированию рыхлой грубозернистой структуры. Введение V_2O_5 в составы исходных стекол приводит к грубозернистой кристаллизации образцов.

Введение в составы исходных стекол Nb_2O_5 значительно повышает их кристаллизационную способность. Во всех образцах без исключения при 15 мол. % Nb_2O_5 происходит образование плотной мелкокристаллической структуры в широком интервале температур кристаллизации.

Результаты исследования показали, что из всех вводимых добавок следует отдать предпочтение пятиокиси ниобия, которая оказывает упрочняющий эффект на структуру стекол и улучшает их технологические свойства.

Л и т е р а т у р а

1. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24 - 28.

Л.Г. Дашинский, Ю.М. Костюнин,
С.Е. Баранцева, Т.И. Томчина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШЛАКОВОЙ ШИХТЕ

В настоящее время шлаки различных металлургических производств все больше используются для получения различных строительных материалов, а также стекол и шлакоситаллов. В медеплавильных шлаках содержится до 45 вес. % окислов железа, в основном в виде FeO . При нагревании стекольной шихты, содержащей такой шлак, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала среды будет изменяться соотношение между окислами железа различной валентности, что оказывает определенное влияние на процессы, протекающие в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле [1, 2].

С целью изучения влияния степени окислительного потенциала при термообработке шихты на минералообразование исследовались исходный шлак и шлакосодержащая шихта, отвечающая стеклу в системе $SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - FeO - CaO - MgO - ZnO$. В нее входили: шлак, песок, доломит, мел. Корундизовые тигли со шлаком или шихтой помещались в силитовую или газовую печь и нагревались со скоростью $250^\circ C$ в ч. В температурном интервале $500 - 1450^\circ C$ тигли извлекались из печи через $100^\circ C$ и охлаждались на воздухе. Затем отбиралась средняя проба и производился рентгенофазовый анализ на дифрак-