

где t - температура размягчения стекла.

Анализ результатов изучения свойств некоторых фосфорно-силикатных стекол [9] показал, что и для них справедливы описанные выше закономерности зависимости теплового расширения и температуры размягчения от фактора связанности и силы связанности структурного каркаса. Это расширяет наши представления о природе стеклообразного состояния и может оказаться полезным при синтезе новых стекол с заданными свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Ермоленко Н.Н. - Тез.докл. к Всесоюз. совещанию "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 3 - 5.
2. Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 5 - 12.
3. Паулинг Л. Природа химической связи. М. - Л., 1947.
4. Pauling L. Nature of the Chemical Bond. N.-Y., 1940.
5. Клайд Дей М., Селбин Джоел. Теоретическая неорганическая химия. М., 1971.
6. Поваренных А.С. - Зап. Всесоюз. минералог. о-ва, 1955, 84, № 4, 469 - 492.
7. Поваренных А.С. Твердость минералов. Киев, 1963, 51 - 65.
8. Поваренных А.С. - ДАН СССР, 1957, 112, № 6, 1098 - 1100.
9. Седмалис У.Я., Швинка В.З., Эйдук Ю.Я. - В сб.: Стеклообразные системы и материалы. Рига, 1967, 169 - 178.

Г.Е. Рачковская, Н.М. Бобкова

РОЛЬ ОКИСИ НИОБИЯ В СТРУКТУРЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Большинство разработанных в настоящее время оксидных полупроводниковых стекол синтезировано на основе окислов ванадия и вольфрама при использовании в качестве стеклообразователя фосфорного ангидрида. Работы последних лет показали, что фосфатные стекла, содержащие окись ниобия, наряду с высокой электропроводностью характеризуются более высокими параметрами физико-химических свойств по сравнению с ванадатными и вольфраматными, что обусловлено возможностью иона ниобия участвовать в построении структурной сетки стекла.

Для оценки стеклообразующей способности Nb_2O_5 применение критерия прочности связей, предложенного К.Саном [1] и модифицированного Г. Роусоном [2], не представляется возможным из-за наличия в окисле Nb_2O_5 двух типов связей (двойной и одинарных) и неодинаковой их прочности.

Согласно критерию А. Дитцеля [3], ниобий по величине силы поля катиона, равной 1,49, может рассматриваться как

стеклообразователь, а по отношению ионных радиусов Гольд-шмита ($\frac{R_{Nb^{5+}}}{R_{O^{2-}}} = 0,52$) как модификатор, т.е. на осно-

вании этих двух критериев можно предположить двойную роль ниобия в структуре стекол.

Указывая на роль Nb_2O_5 в структуре щелочно-силикатных стекол как стеклообразователя и модификатора, Я. Рао считает, что ион Nb^{5+} находится только в шестикоординированном состоянии при всех концентрациях его в стекле [4].

Предположение о шестерной координации иона ниобия объясняет упрочнение структуры стекол в области низких концентраций Nb_2O_5 , вследствие того что удовлетворение координационных требований Nb^{5+} , согласно Я. Рао, обуславливает исчезновение немостиковых односвязных ионов кислорода, вводимых щелочным окислом (K_2O), и этим самым улучшает симметрию сил внутри сетки, упрочняя структуру стекла и повышая его свойства. Дальнейшее увеличение Nb_2O_5 (свыше 10 - 16 мол.%) приводит к обособлению групп $[NbO_6]$, являющихся слабыми участками в структуре стекла и снижающих его свойства.

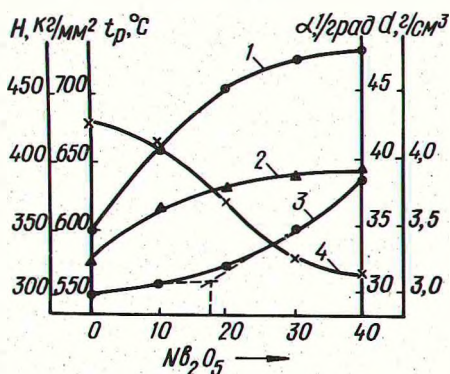
В.М. Янишевским сделано предположение о возможности существования иона ниобия в щелочно-силикатных стеклах в четверной и шестерной координациях в зависимости от его концентрации. Резкое повышение свойств наблюдалось автором при 2,7 мол. % Nb_2O_5 [5].

Присутствие разнокоординированных ионов ниобия в фосфатных бесщелочных стеклах подтверждено также работами [6-8].

Для выявления влияния пентаоксида ниобия на структуру и свойства стекол изучаемой системы $P_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3$ нами выбрана серия стекол с постоянным соотношением окислов $P_2O_5 : TiO_2 : Fe_2O_3$, как 2 : 1 : 1 и с постоянно возрастающей концентрацией Nb_2O_5 от 0 до 40 мол. %.

Зависимость свойств исследуемых стекол от процентного содержания пятиокси ниобия в них графически представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением содержания Nb_2O_5 от 0 до 40 мол.% плотность, микротвердость и температура начала размягчения увеличиваются и находятся соответственно в пределах: 3,0 – 3,8 г/см³; 350 – 50 кг/мм² и 575 – 655 °С, а коэффициент термического расширения снижается с 50 до $30 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств стекол от процентного содержания Nb_2O_5 : 1 — микротвердость; 2 — температура начала размягчения; 3 — плотность; 4 — коэффициент термического расширения.



В связи с тем, что ион Nb^{5+} имеет малый ионный радиус (0,67 Å) и высокий заряд, он обеспечивает в структуре стекла плотную упаковку и высокую прочность связей. Поэтому введение Nb_2O_5 в состав стекла должно способствовать повышению таких свойств, как температура начала размягчения, микротвердость, и снижению коэффициента термического расширения, что и подтверждается экспериментальными данными.

Однако, как видно из рис. 1, зависимость свойств стекол от содержания Nb_2O_5 не носит прямолинейного характера. Более заметное влияние на свойства оказывает Nb_2O_5 при введении его до 15 – 17 мол.%. Затем на кривых проявляется резкий порегиб. По мере увеличения концентрации Nb_2O_5 в стекле ход кривых становится более пологим, и при содержании от 30 до 40 мол.% Nb_2O_5 последний практически перестает оказывать ощутимое влияние на свойства стекла (за исключением плотности). По нашему мнению, такое резкое изменение характера зависимости стекол от состава, наблюдаемое при содержании 15 – 17 мол.% Nb_2O_5 , обусловлено изменением координационного состояния ионов ниобия. Причем вначале ука-

занные ионы присутствуют преимущественно в низкокоординированном состоянии в виде групп $[\text{NbO}_4]$, при повышении же содержания Nb_2O_5 свыше 15 - 17 мол.% резко начинает возрастать доля шестикоординированного ниобия в виде групп $[\text{NbO}_6]$.

Ярким подтверждением изменения координационного состояния ионов Nb^{5+} в области концентраций 15 - 17 мол.% является нелинейность изменения плотности стекол с увеличением содержания Nb_2O_5 . На кривой плотности четко проявляются два участка: до 12 - 15 мол.% Nb_2O_5 - почти горизонтальный, свидетельствующий о практически несущественном влиянии низких концентраций Nb_2O_5 на плотность стекол, и свыше 15 мол.% - резкого возрастания плотности стекол с повышением концентрации Nb_2O_5 .

Это может быть обусловлено, прежде всего, возрастанием координационного числа ионов ниобия. Как показано в работах А.А. Аппена [9], изменение координационного числа катиона резко сказывается на свойствах стекла. Согласно правилу В.Соболева [10], переход к более высокому координационному числу приводит к уплотнению упаковки ионов и уменьшению удельного объема. В связи с этим резко возрастают плотность, показатель преломления, химическая стойкость.

В низкокоординированном состоянии ионы ниобия, встраиваясь в общую анионную сетку стекла в виде групп $[\text{NbO}_4]$, практически не влияют на плотность упаковки структурных элементов и поэтому влияние ниобия на плотность стекол в этом случае очень незначительное. При образовании групп $[\text{NbO}_6]$, появляющихся при дальнейшем увеличении содержания Nb_2O_5 (свыше 15 - 17 мол.%), плотность упаковки структурных элементов начинает существенно возрастать, а стекло - соответственно увеличиваться.

ИК-спектроскопические исследования опытных стекол также свидетельствуют о существенных структурных изменениях в области содержаний Nb_2O_5 15 - 17 мол.%.

При сопоставлении ИК-спектров поглощения серии опытных стекол с возрастающим количеством Nb_2O_5 (рис. 2) видно, что максимум основной полосы поглощения при 1075 см^{-1} сдвигается в низкочастотную область спектра при введении Nb_2O_5 примерно до 15 мол.%. Свыше 15 мол.% Nb_2O_5 положение максимума основной полосы поглощения стабилизируется в области 1030 см^{-1} . По нашим данным, внедрение групп $[\text{NbO}_4]$ в общую анионную сетку стекла сопровождается частичным вы-

1030 см^{-1} у стекол при содержании свыше 15 мол.% Nb_2O_5 , вероятно, обусловлено тем, что последний в виде групп $[\text{NbO}_6]$ перестает влиять на строение фосфатных группировок в стекле (рис. 3).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о двойной роли ионов ниобия в структуре стекла. Эти экспериментальные данные не согласуются с выводами Я.Рао [4] о существовании в структуре силикатных стекол ионов ниобия исключительно в шестикоординированном состоянии. Во всяком случае в фосфатных стеклах дело обстоит иначе. Поскольку при разных концентрациях ниобия в стекле физико-химические и электрические свойства последнего резко изменяются, это свидетельствует о существовании иона ниобия в двух координационных состояниях и в связи с этим выполняющих двойную роль в структуре стекла — как стеклообразователя и как модификатора. Подтверждением роли Nb_2O_5 как стеклообразователя может служить расширение области стеклообразующих составов на диаграмме стеклообразования системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при введении до 15 мол.% Nb_2O_5 [8].

Л и т е р а т у р а

1. Sun K. H. Journ. Amer. Cer. Soc. 30, 1947, 277.
2. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970, 33 — 37.
3. Dietzel A. Zs. Elektrochem. 48, 1942, 9.
4. Рао В.Н.В. Journ. Sci. Ind. research, 3, 1962, 108—115.
5. Янишевский В.М. — В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, 1964, 76 — 82.
6. Матвеев М.А., Ржевуская Т.Л., Ходский Л.Г., Рачковская Г.Е., Фисюк Г.К. — В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. Техн. информ. М., 1967, 116 — 123.
7. Матвеев М.А., Ржевуская Т.Л., Рачковская Г.Е. — В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, 147 — 150.
8. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24 — 28.
9. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974.
10. Соболев В. Введение в минералогию. силикатов. Львов, 1949.