

РАЗДЕЛ I. СТЕКЛО

Н.Н. Ермоленко

О ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ

Исследование физических свойств стекол разных систем указывает на существование некоторых общих их зависимостей от химического состава.

При изучении ряда бесщелочных и щелочных систем было установлено, что температура размягчения стекол в них повышается с увеличением содержания окислов кремния, титана и алюминия и понижается при повышении количества окислов магния, кальция и натрия. Опытные данные свидетельствуют о том, что значения микротвердости стекол также повышаются по мере увеличения в их составах количества окислов кремния, титана, алюминия и бора и при уменьшении щелочноземельных и щелочных окислов. Коэффициент теплового расширения указанных стекол увеличивается при повышении содержания в них окислов натрия, кальция и магния.

Анализ и некоторое обобщение результатов изучения свойств стекол названных систем позволяют высказать предположение о том, что повышению температуры размягчения, микротвердости и снижению теплового расширения способствуют окислы металлов, обладающих по сравнению с другими более высокими валентностью и степенью ковалентности связей, которые способны участвовать в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла. Обратное влияние на свойства стекол оказывают окислы щелочноземельных и щелочных металлов.

Нами сделана попытка определить зависимость некоторых свойств стекол от фактора связанности и силы связанности их структурного каркаса.

Фактор связанности структурного каркаса стекла [1, 2], который представляет собой среднее количество мостиковых связей каждого структурного полиэдра, подсчитывался по формуле

$$Y = \frac{\sum I_i^{z>1} z_i - \sum I_j^{z=1}}{\sum I_i^{z>1}}, \quad (1)$$

где $\sum I_i^{z>1}$ - сумма ионов с положительным зарядом больше 1; $\sum I_j^{z=1}$ - сумма ионов с зарядом, равным 1 (ионы щелочных металлов и галогены); z - заряд иона.

Средняя сила связанности структурного каркаса стекла может быть подсчитана по уравнению

$$F_y = F_c Y. \quad (2)$$

Здесь F_c - средняя сила мостиковых связей, которая выражается следующей формулой:

$$F_c = \frac{(\sum I_i^{z>1} z_i - \sum I_j^{z=1}) F_i^{z>1}}{\sum I_i^{z>1} z_i}, \quad (3)$$

где F_i - сила единичной валентной мостиковой связи полиэдров.

Для бесщелочных и бесфторных стекол эта формула приобретает вид

$$F_c = \frac{\sum I_i^z z_i F_i}{\sum I_i^z z_i}. \quad (4)$$

Сила единичных валентных связей оценивалась на основе электроотрицательности атомов [3, 4].

Электроотрицательность представляет собой энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами. Она характеризует силовое поле атомного ядра и зависит как от его заряда, так и от степени экранирования ядра законченными электронными слоями и отдельными электронами. Следовательно, величина электроотрицательности прежде всего зависит от валентности, проявляемой данным атомом в соединении, а также от строения электронной оболочки и ее завершенности.

На основании общих представлений о химических связях известно, что истинно ионные связи образуются только между элементами, резко отличающимися по электроотрицательности. Теоретические расчеты химической связи показывают, что энергия смешанной ионно-ковалентной связи больше, чем энергия чисто ковалентной или чисто ионной связи [5].

А.С. Поваренных [6 - 8] предложил вычислять электроотрицательности по формуле

$$E = \frac{I_n}{n} + F, \quad (5)$$

где I_n - потенциал ионизации атома до соответствующего валентного состояния ($x^{n-1} \rightarrow x^n$), ккал/г-ат; n - валентность атома в соединении; F - сродство к электрону, ккал/г-ат.

Сродство к электрону F учтено только для существенно электроотрицательных элементов У, УІ и УІІ групп, причем часть значений получена экстраполяцией достаточно надежных данных. Вместе с тем для кислорода и фтора сделано исключение.

Полная система электроотрицательностей элементов в различных валентных состояниях приведена в табл. 1.

В основе метода оценки состояния химической связи в веществах лежит разность электроотрицательностей составляющих элементов.

Очевидно, что связь в соединениях, состоящих из одинаковых атомов, должна быть в силу равенства электроотрицательностей чисто ковалентной. Наоборот, связь в соединениях, состоящих из предельно различных по величине электроотрицательностей элементов, например Cs и F , должна быть чисто ионной. Следовательно, чем больше разность электроотрицательностей $\Delta \text{Э}$ составляющих элементов в соединении, тем более ионной будет в нем химическая связь, а весь диапазон или ряд постепенного перехода от предельной ионной до предельной ковалентной связи имеет следующие границы: $\Delta \text{Э} = \text{макс}$ и $\Delta \text{Э} = 0$.

Промежуточное состояние между ионной и ковалентной связями представляет собой результат осцилляции двух различных состояний связующего электрона: одного в оболочке электроотрицательного атома (чисто ионное состояние), другого - в оболочках двух соседних атомов (чисто ковалентное состоя-

Табл. 1. Электроотрицательность элементов ЭО, ккал/г-ат [6,8]

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H ⁺	312	Mn ³⁺	260	Mo ⁴⁺	235	Ta ⁴⁺	190
Li	125	Mn ²⁺	170	Tc	(310)*	W ⁶⁺	(235)
Be	210	Fe ³⁺	245	Ru ⁴⁺	270	W ⁴⁺	205
B	290	Fe ²⁺	185	Ru ³⁺	220	Re ⁷⁺	260
C	370	Co ³⁺	260	Rh ³⁺	240	Re ⁴⁺	215
N	450	Co ²⁺	200	Rh ²⁺	210	Os ⁸⁺	(285)
O	530	Ni ³⁺	275	Rd ⁴⁺	280	Os ⁴⁺	(220)
F	605	Ni ²⁺	220	Rb ²⁺	230	Ir ⁶⁺	(270)
Na	118	Cu ²⁺	235	Ag ²⁺	250	Ir ⁴⁺	(230)
Mg	175	Cu ¹⁺	177	Ag ¹⁺	175	Pt ⁴⁺	240
Al	220	Zn	208	Cd	195	Pt ²⁺	200
Si	270	Ga	235	In	215	Au ¹⁺	212
P	320	Ce ⁴⁺	265	Sn ⁴⁺	235	Hg ²⁺	215
S	385	Ce ²⁺	185	Sn ²⁺	170	Tl ³⁺	230
Cl	460	As ⁵⁺	310	Sb ⁵⁺	270	Tl ¹⁺	140
K	100	As ³⁺	220	Sb ³⁺	195	Pb ⁴⁺	245
Ca	137	Se ⁶⁺	360	Te ⁶⁺	315	Pb ²⁺	170
Sc	200	Se ⁴⁺	250	Te ⁴⁺	220	Bi ⁵⁺	275
Ti ⁴⁺	260	Br	425	J	375	Bi ³⁺	195
Ti ³⁺	220	Rb	97	Cs	90	Po	(310)
V ⁵⁺	315	Sr	125	Ba	115	At	(350)
V ⁴⁺	280	V	160	La	150	Fr	(85)
V ³⁺	235	Zr	200	Ce ⁴⁺	190	Ra	113
Cr ⁶⁺	370	Nb ⁵⁺	240	Ce ³⁺	160	Th	(170)
Mn ⁷⁺	420	Nb ⁴⁺	215	Hf	(180)	U ⁶⁺	(215)
Mn ⁴⁺	310	Mo ⁶⁺	275	Ta ⁵⁺	(210)	U ⁴⁺	(190)

* В скобках даны цифры, полученные методом экстраполяции.

ние), т.е. большее или меньшее время (вероятность) пребывания электрона в одном из них. Эта схема перехода от ионной к ковалентной связи позволяет принять прочность чисто ионной связи за единицу (подобно электронной связи с помощью s-орбит), а прочность наиболее распространенной среди минералов ковалентной тетраэдрической sp^3 -связи - за два. По величине относительной прочности сюда же можно отнести линейную связь и треугольную sp^2 -связь. Тогда, прибавляя к единице величины степени ковалентности связи, получаемые по номограмме или таблице в виде процентов (но выраженных в десятых и сотых долях), находим величины относительной прочности связи для любого ее состояния, заключающиеся в пределах от 1 до 2. Так, относительная прочность связи между металлом и кислородом в Al_2O_3 будет $1 + 0,41 = 1,41$; в SiO_2 $1 + 0,54 = 1,54$; в TiO_2 $1 + 0,51 = 1,51$; в MgO $1 + 0,29 = 1,29$ и в CaO $1 + 0,19 = 1,19$.

Все подобные расчеты имеют силу только в отношении тех соединений, в которых химическая связь осуществляется с помощью s- и p-электронов. Такого рода связь образует главную массу элементов периодической системы. Следовательно, она доминирует в подавляющем числе минералов и искусственных соединений [8].

Используя метод Л.Паулинга, А.С. Поваренных [7,8] предложил универсальную номограмму для оценки ионно-ковалент-

Табл. 2. Зависимость степени ковалентности связи в соединениях от разности электроотрицательностей [8]

$\Delta \text{ЭО}$	Степень ковалентности						
550	0	380	22,5	270	51,4	160	80
525	1	370	25	260	54	150	82
500	3	360	27,5	260	56,7	140	84
475	6	350	30	240	59,4	130	86
450	9	340	32,7	230	62	120	88
440	10	330	35,4	220	64,7	110	90
430	12	320	38	210	67,4	100	91
420	14	310	40,7	200	70	75	94
410	16	300	43,4	190	72,5	50	97
400	18	290	46	180	75	25	99
300	20	280	48,7	170	77,5	0	100

ной связи от 0 до 100% степени ковалентности (или ионности). Для удобства вместо номограммы можно пользоваться соответствующей ей цифровой табл. 2. Использование номограммы или таблицы для количественной оценки ионно-ковалентной связи позволило выявить повышение твердости соединений с увеличением в них степени ковалентности. С переходом от ионной связи к ковалентной твердость соединений при прочих равных условиях возрастает [7].

Исследование свойств стекол ряда бесшелочных и некоторых щелочных систем, содержащих окись натрия и графически изображенные зависимости микротвердости, коэффициента теплового расширения и температуры размягчения опытных стекол от фактора связанности и средней силы связанности их структурного каркаса, показало, что существует определенная корреляционная связь между значениями свойств и средней силой связанности пространственно-непрерывного каркаса мостиковых связей.

Установлено, что зависимость между коэффициентом теплового расширения и средней силой связанности структурной сетки описывается следующим уравнением:

$$\alpha = a_{\alpha} - b_{\alpha} F_y, \quad (6)$$

где α - коэффициент теплового расширения; a , b - постоянные величины.

Чем больше средняя сила связанности, тем ниже коэффициент теплового расширения. Чем выше она у сетки, тем больше микротвердость стекла. Причем эта зависимость носит довольно четкий линейный характер и может быть описана следующим уравнением:

$$H = a_H + b_H F_y, \quad (7)$$

где H - микротвердость.

Графическое изображение зависимости температуры начала размягчения стекол системы от силы связанности структурной сетки показывает, что температура размягчения стекол повышается с увеличением прочности структуры. Зависимость температуры размягчения от силы связанности сетки также описывается уравнением прямой линии

$$t = a_t + b_t F_y, \quad (8)$$

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 Всесоюзн. 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. Всесоюзн. 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.