

ВЛИЯНИЕ ПЯТИОКСИ НИОБИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Ванадийсодержащие фосфатные стекла относятся к группе материалов, обладающих высокой электронной проводимостью [1,2]. Однако наряду с хорошими полупроводниковыми свойствами ванадийсодержащие стекла весьма склонны к кристаллизации, что затрудняет их синтез, и характеризуются сравнительно низкими параметрами физико-химических свойств, в частности низкими термостойкостью и химической устойчивостью. Последняя настолько мала, что некоторые ванадатные стекла полностью разрушаются в холодной воде [3]. В связи с этим области практического применения ванадатных стекол как электронных полупроводников, способных работать в различных агрессивных и влажной средах, ограничены.

Данное исследование предпринято с целью изучения влияния пятиокси ниобия на физико-химические свойства ванадийсодержащих стекол в системе $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$.

Как известно из ряда работ [4-7], ион ниобия, следуя структурному мотиву $[PO_4]$, может встраиваться в структурную сетку фосфатного стекла и, благодаря высокому заряду и относительно малому ионному радиусу, способствовать созданию плотной структуры с прочными связями, улучшая физико-химические свойства фосфатных стекол.

Объектом для исследования послужила серия стекол с постоянным соотношением окислов $TiO_2 : V_2O_5 : P_2O_5$, равным 2 : 1 : 1, и возрастающей концентрацией Nb_2O_5 от 0 до 20 мол.%. На пяти составах стекол этой серии с содержанием Nb_2O_5 0, 5, 10, 15, 20 мол.% изучались температура начала размягчения, микротвердость, плотность, электропроводность и химическая устойчивость. Результаты эксперимента графически показаны на рис. 1.

С увеличением процентного содержания Nb_2O_5 в составах исследуемых стекол прослеживается тенденция к росту температуры начала размягчения, плотности, микротвердости и снижению электропроводности. Характер зависимости физико-химических свойств опытных стекол от содержания в них Nb_2O_5 коренным образом отличается от характера тех же зависимостей для стекол системы $P_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3$ [8],

где на кривых "состав-свойство" имеется явный перегиб, обусловленный, по нашему мнению, координационными перестройками ионов ниобия в структуре стекла. Поскольку в исследуемых стеклах такого перегиба не наблюдается, можно предположить, что координационное состояние ионов ниобия остается неизменным при всех рассматриваемых концентрациях Nb_2O_5 в стеклах.

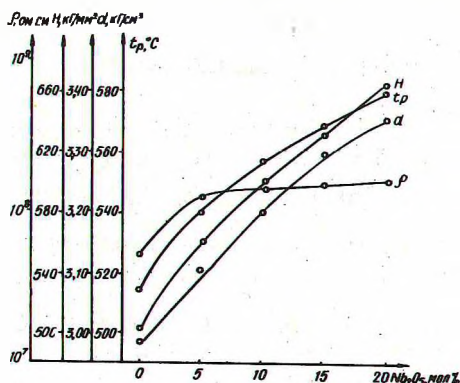


Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств стекол от процентного содержания Nb_2O_5 : H — микротвердость; d — плотность; t_p — температура начала размягчения; ρ — электрическое сопротивление.

Рост температуры начала размягчения, плотности и микротвердости обусловлен самой химической природой вводимого окисла Nb_2O_5 . В связи с тем что ион ниобия имеет относительно малый ионный радиус и высокий заряд, он обеспечивает плотную упаковку в структуре стекла и высокую прочность связей, что и способствует повышению указанных свойств стекол по мере увеличения в их составе содержания Nb_2O_5 .

Исследование химической устойчивости опытных стекол показало, что с увеличением содержания в них Nb_2O_5 кислотостойкость возрастает. Потери в весе снижаются с 3,3 до 0,3% (почти в 10 раз), но щелочестойкость мала и с увеличением Nb_2O_5 снижается (потери в весе составляют от 20 до 50%). Низкая щелочестойкость опытных стекол объясняется кислотным характером окислов, входящих в состав стекла. Все исследуемые стекла в воде практически нерастворимы.

Особый интерес вызывает рассмотрение электрических свойств опытных стекол, так как в них одновременно присутствуют три окисла элементов переменной валентности: V_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , каждый из которых вносит свою составляющую в электрическую проводимость стекла.

Введение первых добавок Nb_2O_5 в количестве 5 мол. % вызывает повышение электросопротивления от $7,2 \cdot 10^7$ до $1,3 \cdot 10^8$ Ом · см (рис. 1). Дальнейшее увеличение Nb_2O_5 от 5 до 25 мол. % существенного влияния на электросопротивление не оказывает. Кривая зависимости $\rho = f(C)$ (C — концентрация Nb_2O_5) на этом участке описывается уравнением прямой, причем электросопротивление растет незначительно: от $1,6 \cdot 10^8$ (для состава с 10 мол. % Nb_2O_5) до $2,0 \cdot 10^8$ Ом · см (для состава с 25 мол. % Nb_2O_5).

Сопоставление данных по электропроводности стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ с данными, полученными для стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [8,9], показало, что зависимости электросопротивления от содержания Nb_2O_5 для стекол рассматриваемых систем резко отличаются друг от друга и имеют совершенно противоположный ход кривых. Если для стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации пятиокси ниобия электросопротивление снижается и при 15–17 мол. % Nb_2O_5 на кривой зависимости $\rho = f(C)$ имеет место перегиб [8], то для стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ с увеличением содержания Nb_2O_5 до 5 мол. % наблюдается некоторый рост электросопротивления, а затем величина ρ практически не изменяется.

Согласно нашему мнению, роль пятиокси ниобия в обеспечении полупроводниковых свойств стекол системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ сводится лишь к косвенному влиянию Nb_2O_5 , т.е. ионы ниобия непосредственного участия в электропереносе не принимают. Повышение содержания Nb_2O_5 приводит к изменению структурного состояния ионов титана и железа и установлению определенного донорно-акцепторного соотношения этих ионов, обеспечивающего повышение электропроводности стекол.

В работах Л. Муравского [10, 11] показано, что в бинарных фосфатных железо- и ванадийсодержащих стеклах донорно-акцепторное отношение не должно превышать для $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx \approx 0,33\%$ и для $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+} \approx 0,5\%$. С ростом этого отношения электропроводность стекол резко снижается.

Вероятно, в стеклах системы $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$ с введением пятиоксида ниобия нарушается то предельное соотношение между донорными и акцепторными ионами, от которого зависит электропроводность опытных стекол. С ростом содержания Nb_2O_5 увеличивается восстановительный потенциал расплава, и это приводит к восстановлению ионов титана и ванадия до состояния низшей валентности. Донорно-акцепторное равновесие смещается в сторону образования ионов-доноров; число ионов-акцепторов при этом снижается, и процесс миграции электронов проводимости ослабевает, что вызывает понижение электропроводности.

Температурная зависимость удельного объемного электро-сопротивления для всей серии стекол прямолинейная и носит строго экспоненциальный характер, т.е. подчиняется уравнению

$$\rho = A e^{\frac{B}{T}} \quad (\text{рис. 2}).$$

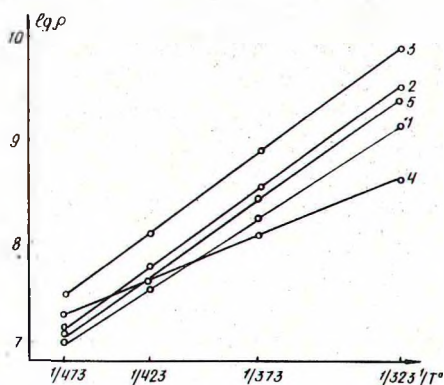


Рис. 2. Зависимость $lg \rho$ от температуры: стекло, не содержащее Nb_2O_5 (1) и содержащее 5 (2), 10 (3), 15 (4), и 20 мол. % Nb_2O_5 (5).

Таким образом, положительное влияние пятиоксида ниобия на физико-химические свойства исследуемых стекол обусловлено высоким зарядом иона ниобия и относительно малым ионным радиусом, благодаря чему создаются высокая прочность связей и плотная упаковка в структуре стекла, обеспечивающие повышение его свойств. Координационное состояние ионов ниобия остается неизменным для всех составов опытных стекол.

Пятиокись ниобия повышает кислотостойкость стекол и устойчивость их к воде и значительно снижает щелочестойкость.

Электропроводность опытных стекол зависит от донорно-акцепторного соотношения ионов переходных металлов, на величину которого оказывает влияние процентное содержание Nb_2O_5

Л и т е р а т у р а

1. Гречаник Л.А., Карпеченко В.Г., Петровых Н.В. - Научно-технический сборник НИИЭС, вып. 14, М., 1959, 19-38.
2. Петровых Н.В. Научно-технический сборник НИИЭС, вып. 10, М., 1958, 14.
3. Китайгородский И.И., Карпеченко В.Г. - "Стекло и керамика", 1958, № 6, 8-10.
4. Янишевский В.М. - В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, 1968, 76-82.
5. Ni - rayama Ch., Berg D., J. Amer. Ceram. Soc. 46, 2, 1963, 85-88.
6. Матвеев М.А., Ржевуская Т.Л., Рачковская Г.Е. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. ВНИИНТИ и ЭПСМ, М., 1971, 147-150.
7. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24-28.
8. Рачковская Г.Е., Бобкова Н.М. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 5. Минск, 1976, 9-14.
9. Рачковская Г.Е., Бобкова Н.М. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 4. Ярославль, 1974, 214-220.
10. Murauski L, Fizyka XV, 229, 1975, 47-57.;
11. Murauski L., Gzowski O. - Fizyka, X, N200. Gdansk, 1973, 81 - 92.

А.К. Синевич

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ ОКИСЛАМИ РЗЭ

В настоящее время в составы сортовых цветных стекол, окрашенных окислами редкоземельных элементов, обычно вводят 2-4% K_2O , объясняя это необходимостью улучшения выработочных и механических свойств. Между тем имеется ряд теоретических предпосылок [1, 5, 7, 8] и выводов лабораторных опытных варок, противоречащих этому распространенному мнению.

В данной работе сделана попытка выяснить, насколько технологически и экономически оправдан ввод в стекла с РЗЭ K_2O . Изучается влияние K_2O на свойства стекла, а также возможность его замены на Na_2O .