

М.П. ГЛАСОВА, канд.техн.наук (БТИ),
Л.Г. ХОДСКИЙ, канд.техн.наук,
Н.М. АМБРАЗЕВИЧ (ИОНХ АН БССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $V_2O_5-B_2O_3-BaO-CuO$

Стеклообразование, электрические и ряд физико-химических свойств стекол системы $V_2O_5-B_2O_3-BaO-CuO$, влияние совместного присутствия двух окислов переходных металлов V_2O_5 и CuO на эти свойства рассмотрены нами в [1-3].

В настоящей статье обсуждаются результаты электронно-микроскопического изучения стекол названной системы и их взаимосвязь со свойствами этих стекол.

Данные, полученные с помощью микроскопа УЭМБ-100К (метод платиноугольных реплик), свидетельствуют о том, что структура большей части опытных стекол неоднородна. Причем неоднородности имеют ликвационный характер, что подтверждается ярко выраженными контурами изолированных капель выделившейся фазы, распределенных в матрице стекла (рис. 1).

Ликвация в стеклах системы $V_2O_5-B_2O_3-BaO-CuO$ может быть вызвана тем, что бор и ванадий, как катионы с малым ионным радиусом ($r_{B^{3+}} = 0,23 \text{ \AA}$, $r_{V^{5+}} = 0,69 \text{ \AA}$, по Арренсу) и значительной силой поля z/a^2 (1,85, 1,62 и 1,45 соответственно для четырехкоординированного V^{5+} , трех- и четырехкоординированного B^{3+} , по Дитцелю), стремятся обеспечить себе нужное кислородное окружение.

Нами были изучены три серии стекол в сечениях с 40,30 и 15 % V_2O_5 . При введении в медьсодержащее ликвидирующее борно-бариевое стекло, включающее 40 % V_2O_5 , небольших количеств пятиоксида ванадия (5-15 %) можно наблюдать явление вторичного расслаивания (рис. 1, 1). В расслоившемся борсодержащем стекле наблюдаются вогнутые крупные, а также мелкие капли, по-видимому, обогащенные ванадием. При малых концентрациях V_2O_5 это единичные образования. Однако по мере увеличения ее содержания число образований растет, и они заполняют весь фон. При этом крупные капли растворяются. Происходит образование сотообразной микроликвационной структуры, состоящей из двух фаз, одна из которых, очевидно, обогащена бором, а другая — ванадием. При 25 % V_2O_5 замкнутые ранее капли соединяются тяжами, и ванадатная фаза из прерывистой становится непрерывной с каналобразными микронеоднородностями.

Рентгенофазовый анализ опытных стекол не фиксирует наличия кристаллических фаз. Отсутствие дифракционных максимумов на полученных рентгенограммах свидетельствует о стеклообразной природе наблюдаемых неоднородностей.

* Здесь и далее составы даны в молекулярных процентах.

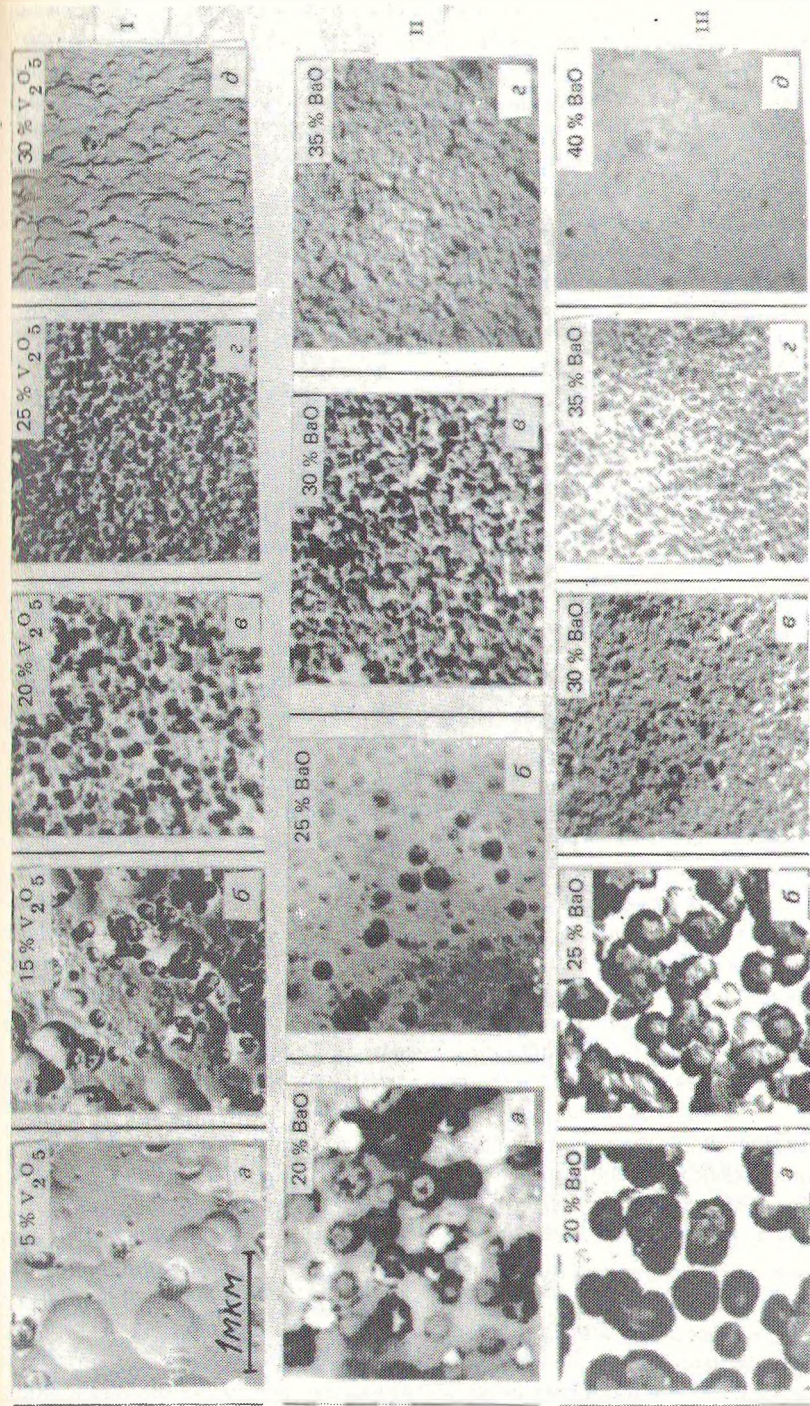


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стекол системы $V_2O_5-BaO-CuO$ (a-д), содержащих: I - 40 % V_2O_5 ; 25 % BaO , V_2O_5 от 5 до 30 %; II - 30 % V_2O_5 , 30 % BaO , V_2O_5 от 20 до 35 %; III - 40 % V_2O_5 , 15 % BaO , V_2O_5 от 20 до 40 %.

На рис. 1, II и 1, III приведены микрофотографии стекол II и III серий с постоянным содержанием стеклообразующих оксидов V_2O_5 и B_2O_3 . В первом случае эти оксиды содержатся в одинаковой концентрации (30 %), а во втором — концентрация V_2O_5 значительно превышает количество B_2O_3 (40 и 15 % соответственно). Концентрация BaO в стеклах обеих серий последовательно возрастает. Влияние этого фактора на структурные особенности опытных стекол представляет несомненный интерес.

В первом стекле II серии, содержащем 20 % BaO , наблюдается ликвационная структура с отдельными капельными неоднородностями. При увеличении концентрации BaO размер капель начинает уменьшаться, а их число увеличиваться. При 30 % BaO наблюдается сотообразная ликвационная структура, при 35 % — ликвация исчезает. Аналогичная картина прослеживается и на рис. 1, III.

Все вышесказанное согласуется с работой [4], по данным которой при большом содержании относительно слабых щелочных катионов значительное количество вводимого с ними кислорода оказывает экранирующее действие на сильные стеклообразующие катионы. Удовлетворение координационных требований бора и ванадия в стеклах рассматриваемых серий приводит к образованию связей $V-O-B$ вместо $V-O-V$ и $B-O-B$ и к исчезновению ликвации.

Для стекол системы $V_2O_5-B_2O_3-BaO-CuO$ нами ранее были получены сложные зависимости свойств от состава, которые, к сожалению, не могли быть объяснены [1–3]. В области концентраций B_2O_3 30–40 % наблюдались резкие изменения плотности, водоустойчивости, электросопротивления. Данные электронно-микроскопического исследования, подтвердившие наличие в стеклах ликвации, позволили объяснить эти изменения. Поскольку ликвационные фазы обогащены, по-видимому, одна ванадием, а другая — бором, то резкий скачок в свойствах при содержании борного ангидрида 30–40 % может быть вызван только изменением природы пространственной матрицы, т.е. обращением фаз.

В малоборных стеклах сечений с 15 и 25 % B_2O_3 , содержащих значительные количества V_2O_5 , ванадатная фаза является матрицей, а боратная представляет собой капельные включения (рис. 1, III). Водоустойчивость этих стекол выше, чем остальных, поскольку наиболее легко вымываемый компонент — бор — заблокирован в каплях и благодаря этому мало доступен реагенту. Водоустойчивость многоборных стекол (40 и 50 % B_2O_3) значительно ниже, ибо боратная фаза у них является матричной и доступ к ней реагента свободен.

Доказательством обращения фаз при концентрации B_2O_3 30–40 % служит также скачкообразное изменение плотности стекол в этой области, наблюдаемое на рис. 3 в [2]. Плотность многованадатных стекол с ванадатной матрицей, выше, чем у стекол с незначительным содержанием V_2O_5 . Это объясняется уплотняющим действием V^{5+} как катиона, имеющего высокий заряд и малый радиус, на упаковку кислорода в стекле [5]. Плотность стекол с боратной матрицей значительно ниже, поскольку в боратных стеклах, содержащих четырехкоординированный бор в больших количествах, имеет место электростатическое отталкивание между борокислородными

ми тетраэдрами, несущими на себе отрицательный заряд [6]. В стеклах же, имеющих ванадатную матрицу, группы $[\text{VO}_4]$ встроены в ванадатное стекло, что ослабляет силы отталкивания между группами.

В той же области концентраций борного ангидрида происходит изменение зависимости $\lg \rho$ от соотношения V_2O_5 и CuO при их эквимолекулярной замене [3], также свидетельствующее, по нашему мнению, об обращении фаз.

Исчезновение ликвации при повышении основности стекол за счет увеличения содержания BaO , наблюдаемое на электронных снимках (рис. 1, II и 1, III), сказывается и на их электросопротивлении. При увеличении концентрации BaO от 20 до 35 % в стеклах II серии ρ последовательно увеличивается от $9,0 \cdot 10^3$ до $6,8 \cdot 10^6$ Ом·см, а в стеклах III серии — с $1,68 \cdot 10^3$ до $1,09 \times 10^9$ Ом·см.

Наблюдаемое повышение сопротивления вызвано тем, что BaO , являясь активным донором кислорода [7], способствует переходу октаэдрических групп $[\text{VO}_6]$ в тетраэдры $[\text{VO}_4]$. В виде тетраэдров ванадий легче переходит в боратную матричную фазу и сочетается с группами $[\text{BO}_4]$. При этом снижается электропроводность, поскольку вместо связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ образуются смешанные связи $\text{V}-\text{O}-\text{B}$, и расстояние между ионами ванадия, ответственными за электронный обмен, вследствие такого "разбавления" увеличивается.

Таким образом, проведенное электронно-микроскопическое исследование особенностей структуры стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$ свидетельствует о ликвационном характере их структуры. Полученные ранее зависимости свойств стекол этой системы от состава объяснены исходя из природы ликвирующих фаз. При этом показано, что в области концентраций 30–40 % B_2O_3 имеет место обращение фаз. Установлена корреляция между данными электронно-микроскопического исследования стекол и их свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стеклообразование в системах $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$ и $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CdO}-\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства стекол, полученных на их основе/М.А. Матвеев, М.Т. Мельник, М.П. Гласова, Г.Д. Котельникова. — В сб.: Стеклообразное состояние. Ереван, 1970, т. 5, вып. 1, с. 189–191. 2. Гласова М.П., Мельник М.Т., Ходский Л.Г. Исследование стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 24–31. 3. Гласова М.П., Мельник М.Т., Ходский Л.Г. Электрические свойства стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}$. — Докл. АН БССР, 1979, XXIII, т. I, с. 46–48. 4. Кристаллизация шлаковых стекол: Титансодержащие стекла/Н.М. Павлушкин, З.В. Житкевич, Ю.И. Колесов, С.П. Петров. — Изв. АН СССР. Сер. неорганич. мат-лы, 1967, 3, 4, с. 733–736. 5. Janakiram-Rao B.V. Structure and mechanism of conduction of semiconductor glasses. — J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, N 6, p. 311–319. 6. Жданов С.П., Коромальди Е.В. Пористые стекла как источник информации о структурных превращениях в ликвирующих $\text{Na}-\text{B}-\text{Si}$ -стеклах. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 75–81. 7. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1974. — 350 с.