

Н.М.БОБКОВА, д-р техн.наук (БТИ),
З.Н.ШАЛИМО, И.Р.РАКОВ, канд.техн.наук (МРТИ),
Н.П.СОЛОВЕЙ

ВЛИЯНИЕ MoO_3 НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Исследования молибденсодержащих стекол, проведенные нами ранее [1, 2], не позволяют однозначно установить поведение MoO_3 в алюмоборатных стеклах. С этой целью синтезирована серия стекол с постоянным соотношением (в мол.дол. %) оксидов $\text{CdO}:\text{PbO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 3:1:3:2:11$ и возрастающей концентрацией MoO_3 от 0 до 35 мол.дол. %. Сделана попытка установить структурные изменения, происходящие в данных стеклах, а также изменение их свойств в зависимости от содержания MoO_3 . Сведения о систематическом исследовании стекол данной системы в литературе отсутствуют.

Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л в силитовой электропечи при температуре 1300–1350 °С с выдержкой при максимальной температуре 0,5–0,65 ч. Выработка расплавов производилась на холодную металлическую плиту и в формы для получения образцов.

Замечено, что с увеличением содержания MoO_3 в составах стекол понижается температура варки. При этом визуально наблюдается некоторое снижение вязкости расплава. Следует отметить также, что с повышением концентрации MoO_3 в составах понижается устойчивость стеклообразного состояния. Максимальное количество MoO_3 в опытных стеклах составило 30 мол.дол. %. Расплав, содержащий выше 30 % MoO_3 , при охлаждении быстро кристаллизуется.

Известно [3], что стекла, содержащие оксиды переходных элементов, как правило, окрашены. Окраска обусловлена различным зарядовым и валентным состоянием переходного элемента. Изменение одного из этих состояний всегда сопровождается изменением окраски вещества, содержащего данный ион. Для низших зарядовых состояний молибдена и вольфрама, заключающихся в неполном заполнении d -оболочки, характерна интенсивная окраска [4].

Исследуемые стекла окрашены от светло-желтого до темно-коричневого (почти черного) цвета в зависимости от концентрации MoO_3 . Причем с увеличением содержания последнего интенсивность окраски возрастает. Такая картина позволяет предположить, что в исследуемых стеклах в небольших количествах присутствует молибден низших степеней окисления.

Триоксид молибдена относится к промежуточным оксидам, которые в стекольных расплавах могут выступать как в виде модификаторов, так и в виде стеклообразователей [5]. С этой целью проведено исследование опытных стекол ИК-спектроскопическим методом.

В спектрах всех стекол (рис. 1) присутствуют интенсивные полосы в области 1200–1400, 1080, 890, 710–730 см^{-1} . Полоса поглощения в высокочастотной области спектра 1200–1450 см^{-1} интерпретируется как колебания связей трехкоординированных атомов бора в комплексах групп (BO_3) [6]. Максимум 1320–1360 см^{-1} обусловлен полимеризацией В–О групп, а макси-

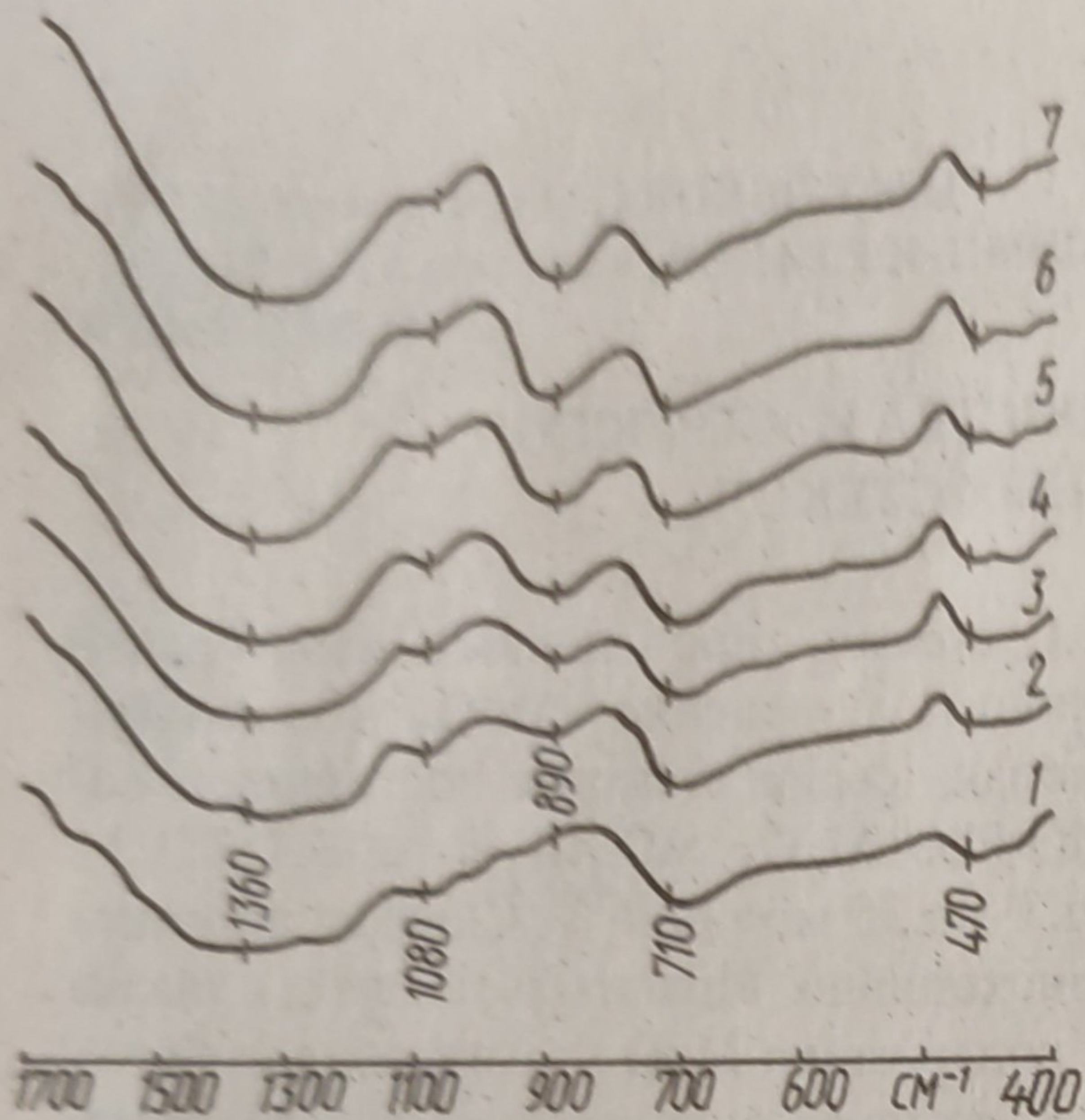


Рис. 1. ИК-спектры поглощения опытных стекол при содержании в них MoO_3 (мол. дол. %):
0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7).

Полоса в низкочастотной области спектра при 470 см^{-1} отражает деформационные колебания в тетраэдрах (SiO_4) [6].

С введением в изучаемые стекла MoO_3 появляется полоса поглощения с максимумом 890 см^{-1} , интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации триоксида молибдена. Это свидетельствует о наличии в стеклах непрерывных связей Mo-O-Mo [10], принадлежащих группировкам (MoO_4) [11].

Анализ спектров исследуемых стекол показал, что по мере увеличения содержания MoO_3 происходят сужение полосы, относящейся к трехкоординированному бору, и в то же время возрастание ее интенсивности. Объясняется это, вероятно, обособлением с последующим выделением фазы, обогащенной бором. Обособление таких группировок особенно четко проявляется на ИК-спектрах при содержании MoO_3 свыше 20 мол. дол. %; CdO и MoO_3 концентрируются в другой фазе, что подтверждается РФ-анализом и ИК-спектроскопическими исследованиями термообработанных составов, где в качестве одной из кристаллических фаз выделяется CdMoO_4 .

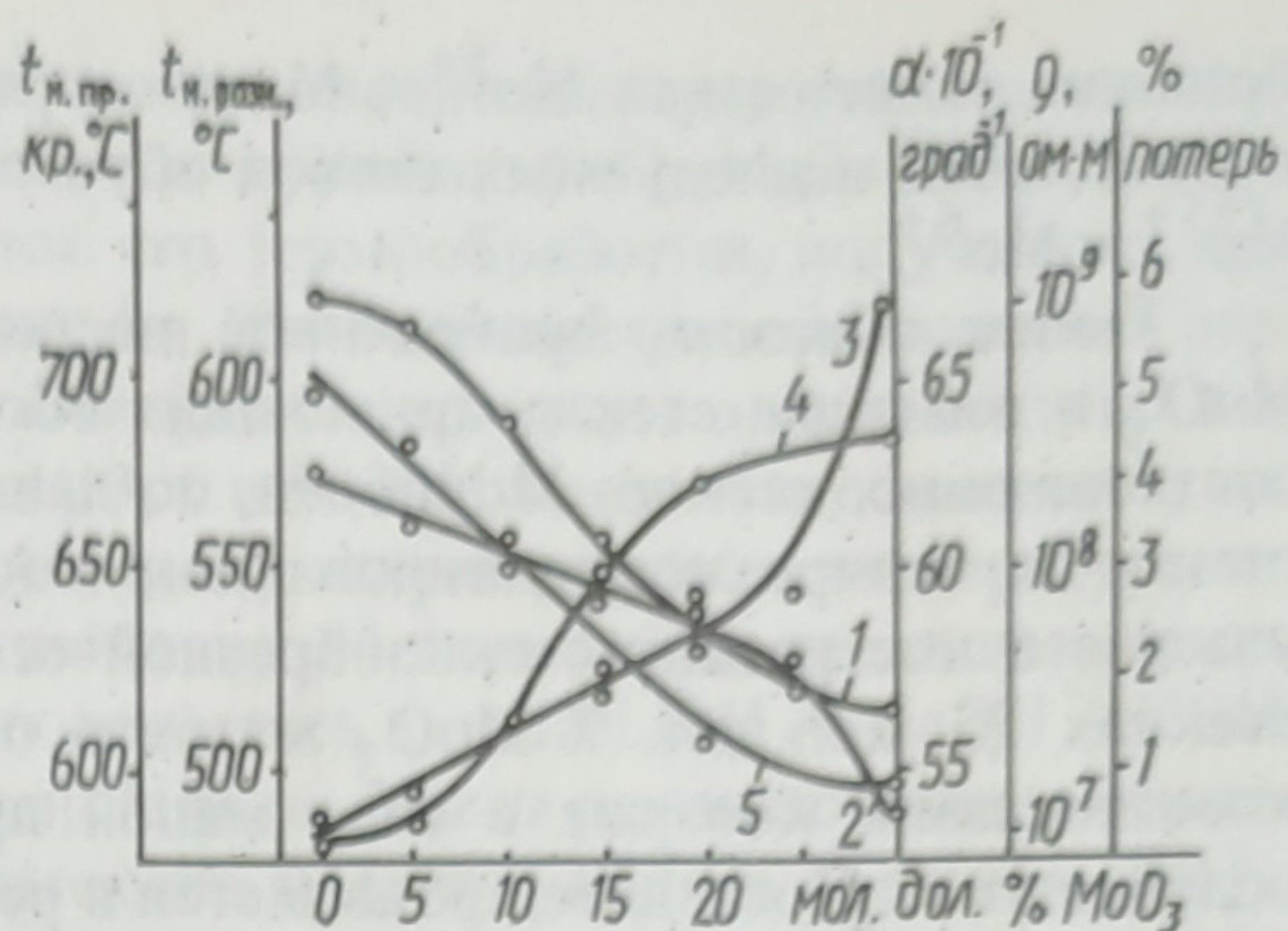
С увеличением содержания MoO_3 в опытных стеклах наблюдается постоянство других полос поглощения, хотя концентрация соответствующих им оксидов уменьшается. Это свидетельствует, вероятно, об обособленности в стекле различных структурных комплексов.

Изучение опытных стекол показало, что с увеличением концентрации в них MoO_3 кристаллизационная устойчивость снижается. Стекло, не содержащее MoO_3 , кристаллизуется с поверхности с образованием кристаллической пленки. Первые добавки MoO_3 усиливают кристаллизацию стекол; она развивается по всему объему. При этом предел кристаллизации расширяется в сто-

мум 1220 и 710 см^{-1} служит признаком образования групп (BO_3), либо изолированных, либо входящих в состав мета- и пироборатных группировок [7].

Для групп (BO_4) характерна полоса в области $930-1100 \text{ см}^{-1}$ [7,8]. В стеклах, содержащих SiO_2 , в этой же области проявляются валентные колебания связей Si-O-Si в каркасных силикатах или в переходных от каркасных к слоистым и цепочечным [9]. В исследуемых стеклах полоса с максимумом 1080 см^{-1} , по-видимому, образуется вследствие наложения полос поглощения от тетраэдров (SiO_4) и, возможно, (BO_4), характеризующих наличие борокремнекислородных группировок с высокой полимеризацией, свидетельствующих об их каркасном строении.

Рис. 2. Изменение свойств стекол в зависимости от концентрации MoO_3 :
 1 — температура нижнего предела кристаллизации; 2 — температура начала размягчения; 3 — температурный коэффициент линейного расширения; 4 — водостойчивость; 5 — удельное объемное электрическое сопротивление.



рону низких температур (рис. 2, кривая 1). Дальнейшее повышение MoO_3 усиливает эти процессы. Однако при содержании MoO_3 в количестве 25–30% наблюдается некоторая их стабилизация.

С введением MoO_3 в алюмоборатное стекло снижаются и температура начала размягчения с 575 до 490 $^\circ\text{C}$, и водостойчивость (% потерь веса) с 0,20 до 4,4, а также повышается ТКЛР с 53,9 до $67,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ (см. рис. 2, кривые 2–4). Судя по снижению указанных свойств, можно заключить, что MoO_3 не способствует упрочнению стеклообразной сетки. По-видимому, молибден в исследуемых стеклах, находясь в четырехкоординированном состоянии, участвует в образовании структурного каркаса стекла. А так как прочность единичной связи $\text{Mo}-\text{O}$ ниже прочности связи $\text{B}-\text{O}$, то введение MoO_3 в состав стекол вызывает ослабление сетки стекла, а следовательно, и снижение температуры начала размягчения и водостойчивости.

В области с 25 мол. дол. % на кривых свойств наблюдаются перегибы, которые, по всей вероятности, обусловлены развитием ликвационных явлений и образованием двух фаз. Электронно-микроскопические снимки термообработанных стекол подтверждают предположения о ликвационном фазовом разделении в области составов с 25% MoO_3 .

Известно [12], что свойства стекол определяются матричной фазой. При содержании MoO_3 25 мол. дол. % матрица стекол обогащается молибденкислородными группировками, в результате чего ослабляется ее прочность и наблюдается резкое изменение свойств.

Стекла обладают низкой электропроводностью, что позволяет отнести их к классу диэлектриков. С введением MoO_3 удельное объемное сопротивление стекол при 400 $^\circ\text{C}$ снижается с $6 \cdot 10^8$ до $1,59 \cdot 10^7$ Ом·м (см. рис. 2, кривая 5). Энергия активации проводимости, вычисленная в интервале 400–250 $^\circ\text{C}$, для стекла, не содержащего MoO_3 , составила 1,36 эВ. По мере роста концентрации MoO_3 энергия активации снижается и в составах, соответствующих 30 мол. дол. %, равна 1,20 эВ.

Высокие удельное сопротивление и энергия активации всех исследуемых стекол свидетельствуют о преимущественно ионном характере проводимости. Однако снижение сопротивления и энергии активации в стеклах с введением MoO_3 дает возможность частично допустить электронный характер проводимости, который многие авторы [13] связывают с перескоком электронов между разновалентными ионами, занимающих эквивалентные положения в структуре стекла. По данным ЭПР, в исследуемых стеклах присутствует в не-

больших количествах Mo^{5+} . Можно предположить, что увеличение электропроводности исследуемых стекол обусловлено миграцией электронов между Mo^{5+} и Mo^{6+} .

Таким образом, проведенное исследование показало, что с введением MoO_3 в опытные стекла происходит обособление структурных комплексов, составляющих стекло. Молибден, по данным ИК-спектроскопии, находится в стекле в четырехкоординированном состоянии и, по-видимому, принимает участие в построении стеклообразной сетки. При содержании в исследуемых стеклах 25 мол.дол. % MoO_3 матрица обогащается молибденкислородными комплексами, которые в силу малой прочности связи молибден-кислород ослабляют ее. Последнее проявляется в резком изменении свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стеклообразование и некоторые свойства молибденсодержащих стекол/И.Л.Раков, З.Н.Шалимо, Н.П.Соловей, А.П.Молочко. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1983, вып. 12, с. 8–12.
2. Бобкова Н.М., Раков И.Л., Соловей Н.П. Исследование структуры молибденсодержащих стекол. — ЖПС, 1983, т. 38, № 6, с. 1016–1019.
3. Варгин В.В. Производство цветных стекол. — М.-Л., 1940. — 284 с.
4. Клеперис Я.Я., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. Вольфрам в кислородных соединениях и электронные спектры поглощения вольфрамвофосфатных стекол. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1975, т. 231, вып. 3, с. 94–110.
5. Макмиллан П.У. Стеклокерамика/Пер. с англ. — М., 1967. — 264 с.
6. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1977. — 175 с.
7. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 190 с.
8. Курциновская Р.И., Флоринская В.А. Спектры стекол свинцовооборотной системы. — В кн.: Структура и физико-химические свойства неорганических стекол. Л., 1974, с. 192–211.
9. Явления ликвации в стеклах/Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц и др. — Л., 1974. — 220 с.
10. Slack G.M. and Doyle W.P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. — Spectrochim. Acta, 1966, vol. 22, N 8, p. 1441–1447.
11. Накотомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1968. — 411 с.
12. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. — В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 30–35.
13. Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ. — Л., 1968, с. 187.