

Академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, Е. В. ЗУБОВА, К. П. БУРДИНА, Г. Л. АПАРНИКОВ
**ПОВЕДЕНИЕ ОКИСЛОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПРИЛОЖЕНИЕМ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА**

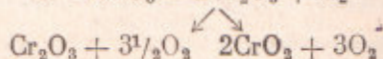
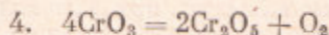
Нами было исследовано поведение более тридцати окислов под действием давлений порядка $500\,000\text{ кГ/см}^2$ с одновременным приложением напряжения сдвига. Ранее выполненные исследования в этом направлении (^{1, 2}) были проведены при гораздо меньших давлениях (до 50—80 кбар) и не носили систематического характера.

Высокие давления и сдвиговые напряжения создавались на аппаратуре типа наковален Бриджмена, рабочая часть которых была выполнена из металлокерамического сплава марки ВК. Подробное описание установки содержится в работе (³).

Для эксперимента были использованы окислы марки ч.д.а. или спектрально чистые. Исключение составляют V_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_4 , UO_2 , которые были получены искусственно. Степень их чистоты неизвестна. Образцы окислов в виде порошков свободно насыпались на поверхность наковален, которые сжимались прессом на 50 т, после чего наковальни приводились во вращение относительно друг друга. Зная силу, необходимую для вращения, можно определить напряжение сдвига при каждом давлении и построить график в координатах напряжение сдвига — давление.

Химические и полиморфные превращения, вызванные давлением и пластическим течением, регистрировались методом рентгенофазового анализа на установке УРС-55 в камере РКД-57. В отдельных случаях проводился химический анализ. Следует отметить, что в результате одного опыта получается смесь фаз весом не более 0,003—0,004 г; это крайне затрудняет исследование образцов, подвергнутых давлению и пластическому течению. В работах (^{1, 2}) было отмечено, что окислы Bi_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 , Ag_2O , MoO_3 под действием давления и напряжения сдвига склонны к распаду до металла или до окисла более низкой валентности. Расширение диапазона используемых давлений до 500 кбар позволило наблюдать новые реакции разложения, которые не были обнаружены Бриджменом (⁴). Для многих окислов отмечено изменение окраски поверхности, однако рентгеновские исследования не подтверждают химических превращений. Это согласуется с предположением Бриджмена о поверхностном самоограничении реакции, так как образовавшаяся металлическая фаза обладает гораздо меньшим сопротивлением сдвигу, чем исходная, что приводит к выделению энергии пластического течения только в тонком слое металла.

Нами были исследованы следующие окислы: Al_2O_3 , B_2O_3 , B_6O , CdO , CoO , CrO_2 , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , HgO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , MgO , Nb_2O_5 , NiO , PbO , Sc_2O_3 , SiO_2 , Sm_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , V_2O_4 , V_2O_5 , WO_3 , UO_2 , Y_2O_3 . Впервые установлено, что под действием давления и сдвигового напряжения окислы меди, ртути, хромовый ангидрид, склонны к распаду по следующим реакциям:



Эти превращения подтверждаются рентгенофазовым и химическим анализом.

У окислов CdO , NiO , PbO , V_2O_5 , WO_3 , In_2O_3 , TiO_2 отмечено внешнее изменение окраски образца, что говорит о возможном разложении с поверхности.

Было обнаружено влияние скорости вращения наковален на ход химической реакции. Так, при уменьшении скорости вращения с 0,1 об/мин до 0,03 об/мин прекращалась реакция распада окиси ртути. Хромовый ангидрид при больших скоростях вращения распадается до Cr_2O_3 иногда со взрывом, при медленном вращении разложение происходит до $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_2$.

Полученные данные можно сопоставить с изменением стандартного значения энтальпии ΔH_{298}^0 . С ростом ΔH_{298}^0 распад затрудняется. В аналогичной зависимости находится склонность к распаду и от ΔG_{298}^0 . Наибольший эффект разложения сопутствует окислам, которые разлагаются не до свободного металла, а до промежуточной окиси. К таковым относятся SnO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , In_2O_3 , Nb_2O_5 , UO_3 , у которых заметно изменение окраски поверхности. Это объясняется тем, что окислы элементов с более низкой валентностью обладают гораздо более высоким напряжением сдвига, чем любые чистые металлы. Поэтому у протекающей реакции больше шансов распространиться в глубь вещества. Для окислов Ag_2O , Cu_2O , CuO , HgO образование металлической пленки на поверхности компенсируется малым значением изменения энтальпии, что приводит к объемному ходу реакции. PbO , NiO , CdO , CaO после опыта приобретают на поверхности металлический характер, что особенно заметно в случае PbO , однако количество новой фазы не превышает 5% и не улавливается при рентгенофазовом анализе. Таким образом граница распада лежит между CuO ($\Delta H_{298}^0 = 37,1$ ккал/моль) и PbO ($\Delta H_{298}^0 = 52$ ккал/моль).

Для окислов, переходящих в окислы металла с более низкой валентностью, эта граница раздвигается до 70 ккал/моль. Аномально выглядит поведение Bi_2O_3 . Распад до металлического Bi сопровождается изменением энтальпии на 138 ккал/моль. Возможно, реакция разложения протекает ступенчато через промежуточные соединения, что связано с небольшой затратой энергии. По имеющимся данным закись висмута, которая может образоваться под действием сдвига, самопроизвольно распадается на металлический висмут и кислород. Все это приводит к тому, что распад $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BiO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ имеет меньшее изменение энтальпии по сравнению с распадом $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Bi} + 3\text{O}_2$.

Таким образом, проведенное исследование поведения большого числа окислов совместно с данными авторов (¹, ²) позволяет сделать вывод о связи теплового эффекта реакции с возможностью разложения. Обнаруженные новые реакции распада говорят о том, что склонность к разложению под действием напряжения сдвига и высокого давления у окислов всеобща и ограничивается только энергетическими факторами. Впервые отмечено влияние скорости вращения наковален на возможность протекания реакции, однако этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании. Интересно отметить возможную связь между нашими опытами и зарождением самородных серебра, меди, ртути и других металлов в земной коре, где, как известно, действуют высокие давления, сопровождаемые сильными пластическими течениями горных пород, содержащих окислы и сульфиды данных металлов. В связи с этим возникает вопрос, не может ли разложение окислов при больших давлениях в недрах планет и напряжениях сдвига явиться источником свободного кислорода? С этой точки зрения нельзя исключить возможность разложения SiO_2 на металлический кремний (существующий, как известно, при высоких давлениях) и свободный кислород.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1970

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., 71, № 9 (1937). ² Е. В. Зубова, Исследование физико-химических свойств веществ при высоких давлениях в тонком слое. Кандидатская диссертация, МГУ, 1962. ³ Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова, В. А. Шапочкин, Приборы и техн. эксп., № 5 (1960).