

УДК 541.68

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ, А. Д. ЦЫГАНОВ, Г. Д. АБРОСИМОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ СТЕКЛООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ V_2O_5

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 I 1972)

При изучении угловой корреляции аннигиляционного излучения позитронов в кремнеземе нами ⁽¹⁾ было обнаружено уменьшение величины эффективного заряда ионов кислорода η при переходе системы из кристаллического в стеклообразное состояние. В то же время переход от кристалла к стеклу сопровождается резким изменением макроскопических свойств стеклообразных систем.

Существенно меняются реологические свойства неорганических стекол, подвергнутых различной тепловой обработке выше T_g ^(2, 3). Влияние тепловой обработки на реологические свойства неорганических стекол отражает изменение их структуры, в связи с чем следует ожидать перераспределения электронной плотности. Аннигиляция позитронов изучалась в стеклообразном борном ангидриде, в котором отсутствуют ликвационные явления и нет кристаллизации, поскольку V_2O_5 кристаллизуется лишь в строго определенных условиях — при температурах 500—600° С под давлением 35 000—40 000 атм ⁽⁴⁾. Такой выбор объекта исследования дает возможность более четко проследить взаимосвязь электронной структуры и реологических свойств.

Для каждой температуры термообработки были использованы два вида образцов: в первый раз в качестве исходных были взяты образцы с неизвестной тепловой историей, выпиленные из V_2O_5 марки ч.д.а., во второй — исходным материалом служил закаленный борный ангидрид, полученный отливкой расплава на металлическую подложку, охлаждаемую жидким азотом. Результаты испытаний, проведенные на двух видах образцов, практически совпали. Исследование аннигиляции позитронов в стеклообразном борном ангидриде, являющемся линейным неорганическим полимером с температурой стеклования $T_g = 230^\circ \text{C}$, проводилось методом угловой корреляции. На стандартной установке с угловым разрешением $\Delta\theta = 1$ мрад и источником позитронов $8\mu\text{C}$ (Na^{22}), подробно описанной в ^(1, 5), при комнатной температуре измерялась скорость счета совпадений аннигиляционных γ -квантов $I(\theta)$ как функция θ угла между ними.

Корреляционные кривые аннигиляции позитронов в неорганических стеклах представляют в основном суперпозицию двух компонент: узкой и широкой ⁽⁶⁾. Узкая компонента вызвана появлением в неорганических стеклах атомов позитрония (системы $e^+ - e^-$), которые захватываются микродефектами или областями пониженной электронной плотности. Широкая компонента обусловлена аннигиляционным распадом квазиатомной системы $e^+ - \text{анион}$. Ее полуширина в оксидных стеклах линейно связана с величиной эффективного заряда иона кислорода ^(1, 5)

$$\eta = 0,18\Gamma - 1,29,$$

где η — эффективный заряд кислорода, Γ — полуширина широкой компоненты.

Кроме отожженного при T_g стеклообразного борного ангидрида, исследование аннигиляции проводилось на образцах, подвергнутых термообработке выше T_g (230°) при температурах 270, 310 и 350° в течение 1 часа. Корреляционная кривая снималась также с закаленного образца B_2O_3 со структурой, соответствующей еще более высоким температурам. Увеличение температуры термообработки B_2O_3 приводит к последовательному уменьшению величины эффективного заряда кислорода: $\eta = 0,78$ (отжиг при T_g), $\eta = 0,75$ (выдержка при 270°), $\eta = 0,71$ (310°), $\eta = 0,67$ (350°) и, наконец, $\eta = 0,62$ для закаленного борного ангидрида. Падение величины эффективного заряда кислорода свидетельствует о росте ковалентной составляющей химических связей при переходе ко все более высоко-температурным структурам B_2O_3 .

По Сильверу и Брэю ⁽⁷⁾ в стеклообразном борном ангидриде атомы бора находятся в двух состояниях: в окружении трех и четырех атомов кислорода. По их данным, эффективный заряд ионов кислорода, увязанных с четырехкоординированными атомами бора, равен $\eta = 0,5$, тогда как для трехкоординированного состояния эффективный заряд намного выше. В связи с этим логично предположить, что снижение η кислорода по мере перехода от структуры борного ангидрида, соответствующей самой низкой температуре в нашем эксперименте ($\eta = 0,78$ для стекла, отожженного при T_g), к самой высокотемпературной структуре ($\eta = 0,62$ для закаленного образца) обусловлено ростом парциального вклада атомов кислорода, связанных с четырехкоординированными атомами бора: с увеличением температуры в борном ангидриде растет число молекулярных группировок BO_4 взамен молекулярных группировок BO_3 .

Дополнительная информация о влиянии температуры термообработки на электронное строение B_2O_3 вытекает из кривых импульсного распределения валентных электронов ⁽⁸⁾, полученных дифференцированием широкой компоненты корреляционных кривых (рис. 1), где кривая 1 импульсного распределения соответствует закаленному образцу; 2 — образцу, термообработанному при 350° ; 3 — при 310° ; 4 — при 270° ; 5 — образцу, отожженному при $T_g = 230^\circ$.

В импульсном распределении B_2O_3 четко наблюдаются два максимума: первый расположен при $P \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ мс}^*$, второй — при $P \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$, что свидетельствует о преобладании в исследуемом стекле валентных электронов как минимум в двух состояниях. При этом первому максимуму соответствуют валентные электроны с малыми импульсами, которые обусловлены наличием в стекле ионов со связями, носящими более ковалентный характер (эффективный заряд таких ионов имеет меньшую величину). В закаленном образце (рис. 1, 1), обладающем наиболее высокотемпературной структурой из всех исследованных образцов, наблюдается только один максимум, расположенный при $P \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$. В структурах B_2O_3 , соответствующих более низким температурам, кроме максимума при $P \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$, появляется и второй максимум при $P \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$ (кривые 2—4). Однако в импульсном распределении отожженного при T_g образца мы снова приходим к одному максимуму, который расположен уже при $P \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ мс}$. Таким образом, в стеклообразном борном ангидриде переход от структуры отожженного образца к более высокотемпературным структурам сопровождается увеличением доли ковалентности в ионно-ковалентных связях.

Параллельно с изучением влияния режимов термообработки на электронную структуру стеклообразного борного ангидрида исследовались термомеханические свойства тех же образцов B_2O_3 . Ранее термомеханические свойства неорганических стекол изучали Келер и Козловская ^(2, 3), один из авторов и Еремеева ⁽⁹⁻¹¹⁾. При кручении стеклянных стержней с заданными малыми напряжениями порядка $0,1 \text{ кГ/см}^2$ в процессе на-

* m — масса электрона, c — скорость света.

гревания с постоянной скоростью они обнаружили выше температуры стеклования быстро возрастающую деформацию (переходный интервал) с выходом на горизонтальную площадку.

Ширина и температурное положение переходного интервала термомеханической кривой стеклообразного борного ангидрида зависит от режима термообработки (рис. 2). При этом наблюдается корреляция между расположением переходного интервала на термомеханической кривой

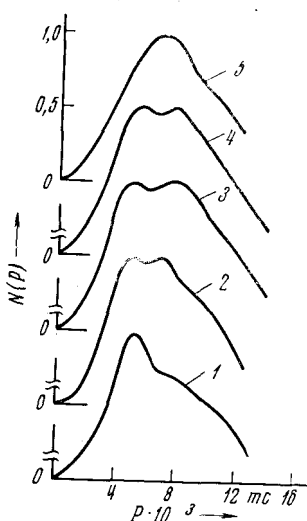


Рис. 1

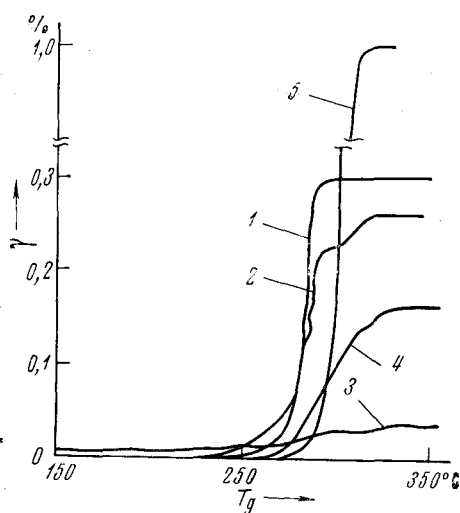


Рис. 2

Рис. 1. Импульсное распределение электронов кислорода в образцах стеклообразного борного ангидрида с тепловой историей: 1 — закалка из расплава; 2, 3, 4 — выдержка 1 часа при 350, 310 и 270° соответственно; 5 — отжиг при $T_g = 230^\circ \text{C}$

Рис. 2. Термомеханические кривые при кручении образцов стеклообразного борного ангидрида с тепловой историей: 1 — отжиг при $T_g = 230^\circ \text{C}$; 2, 3, 4 — выдержка 1 час при 270, 310 и 350° соответственно; 5 — закалка из расплава. Максимальное напряжение 0,1 кГ/см², скорость нагревания 3 град/мин

и импульсным распределением валентных электронов, поскольку переходный интервал обусловлен появлением подвижности различных элементов структуры B_2O_3 , в основе которых лежат борокислородные связи, а импульсное распределение валентных электронов отражает состояние этих связей в исследуемом стекле.

Действительно, для закаленного борного ангидрида характерен узкий переходный интервал термомеханической кривой, расположенной от 280 до 320° (рис. 2, 5) и соответственно синглетная линия в импульсном распределении (рис. 1, 1) с максимумом при $P \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ тс}$. Переходный интервал отожженного образца является таким же узким (260—300°), однако, он сдвинут в сторону низких температур. В этом случае синглетная кривая импульсного распределения имеет максимум при $P \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ тс}$. Такой сдвиг вызван ростом ионной составляющей химических связей в отожженном B_2O_3 по сравнению с закаленным образцом. Естественно, что элементы структуры, соединенные более ионными связями, обладают большей подвижностью, которая и проявляется в термомеханических кривых при меньших температурах.

Дублетная форма импульсных распределений валентных электронов образцов борного ангидрида, термообработанных при 350, 310, 270° (рис. 1, кривые 2, 3, 4 соответственно) с максимумами при $P \cong 5 \cdot 10^{-3} \text{ тс}$ и $P \cong 7 \cdot 10^{-3} \text{ тс}$ сопровождаются уширением переходного интервала тер-

момеханических кривых образцов B_2O_3 , прошедших соответствующую термообработку (рис. 2, 2—4). Самым широким импульсным распределением (рис. 1, 3) и самым широким переходным интервалом (рис. 2, 3) обладает борный ангидрид, предварительно выдержанный при 310° .

На основании проведенного анализа можно утверждать, что влияние термообработки на структуру стеклообразователя B_2O_3 в первую очередь проявляется в изменении природы химических связей, что лежит в основе изменений структуры и макроскопических свойств, наблюдаемых другими методами.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
16 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Барте́нев, С. М. Бре́ховских и др., Неорганические материалы, 6, 1553 (1970). ² Э. К. Келер, Е. И. Козловская, ДАН, 116, 221 (1957). ³ Е. И. Козловская, Сборн. Стеклообразное состояние, Изд. АН СССР, 1960, стр. 378. ⁴ J. D. Mackenzie, W. F. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 62, 184 (1960). ⁵ А. Д. Цыганов, А. З. Варисов и др., ФТТ, 11, 2079 (1969). ⁶ В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968. ⁷ A. P. Silver, P. J. Bray, J. Chem. Phys., 32, 288 (1960). ⁸ A. Stewart, Canad. J. Phys., 35, 168 (1957). ⁹ Г. М. Барте́нев, А. С. Еремеева, Высокомолек. соед., 2, 508, 1845 (1960). ¹⁰ А. С. Еремеева, Г. М. Барте́нев, Сборн. Стеклообразное состояние, «Наука», 1965, стр. 416. ¹¹ Г. М. Барте́нев, Строение и механические свойства неорганических стекол, 1966.