

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.11 : 539 : 213.1

Стругач Л. С., Сохлаков А. И., Кузьменков М. И., Печковский В. В.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ МЕТАФОСФАТОВ
СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Стеклообразные метафосфаты стронция и бария были получены путем высокотемпературной дегидратации и последующего плавления соответствующих ортофосфатов в открытом платиновом тигле в силитовой печи при температурах, превышающих температуры ликвидуса на 100° . Химический анализ полученных стекол оказался следующим (мас. %): SrO — 42.3, P_2O_5 — 57.7, BaO — 52.0, P_2O_5 — 48.0, т. е. хорошо соответствующим метафосфатному составу.

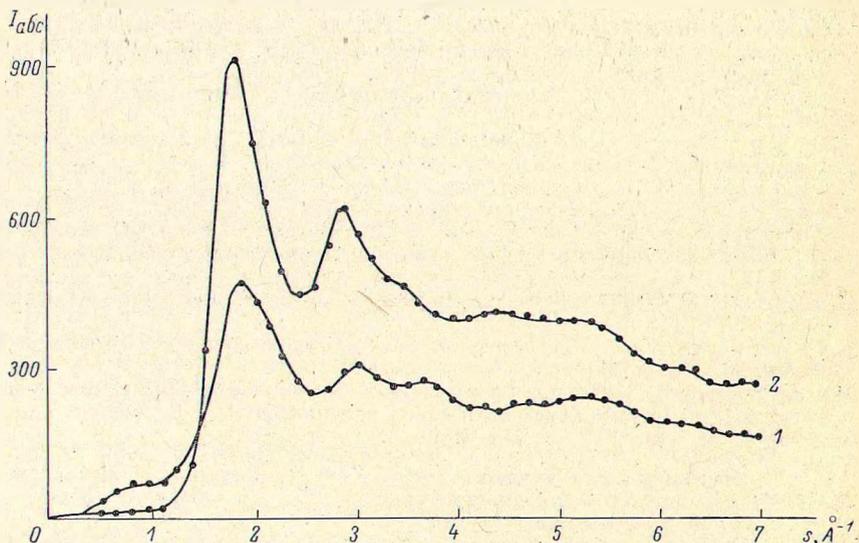


Рис. 1. Уточненные кривые интенсивности стеклообразных метафосфатов стронция (1) и бария (2).

Исследование структуры стеклообразных метафосфатов стронция и бария проводилось рентгенографическим методом построения радиального распределения атомной плотности. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получены по точкам на аппарате ДРОН-2 на медном излучении в области углов от 5° до 120° с интервалом в 1° . Образцы готовились в виде порошка, запрессованного в специально изготовленный держатель без задней стенки в виде прямоугольника размерами $33 \times 13 \text{ мм}^2$. Толщина образцов составляла 1.5 мм.

Для выделения монохроматического рассеяния использовался Ni-фильтр поглощения совместно со сцинтилляционным счетчиком и амплитудной дискриминацией сигнала. Статистическая ошибка при наборе импульсов составляла 0.4—0.7% для малых и средних углов рассеяния и 0.7—1.0% для больших углов. Дополнительно кривая интенсивности усреднялась по 2—3 независимым измерениям, корректирова-

лась на рассеяние воздухом и поляризационный множитель. Программа расчета на ЭВМ включала приведение экспериментальной кривой интенсивности к абсолютным единицам рассеяния, корректировку на некогерентное рассеяние. Приведение кривой интенсивности к абсолютным единицам осуществлено приравниванием площадей под кривыми $I s^2$ и $\Sigma f_m^2 s^2$. Расчет радиального распределения атомной плотности произведен по формуле [1, с. 71]

$$4\pi R^2 \Sigma K_m g_m(R) = 4\pi R^2 g_0 \Sigma K_m + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} s \left(\frac{I - \Sigma f_m^2}{f_e^2} \right) \sin s r ds,$$

где K_m — эффективное число электронов в атоме сорта m , $g_m(R)$ — функция радиального распределения атомных центров, f_e — функция рассеяния электрона, f_m — функ-

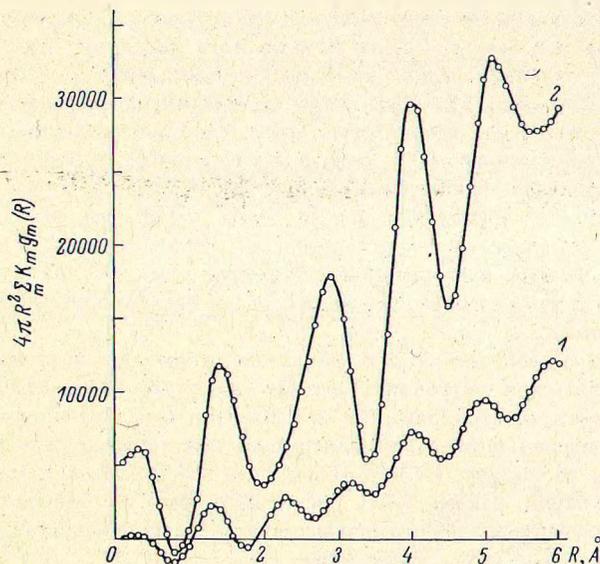


Рис. 2. Кривые радиального распределения атомной плотности стеклообразных метафосфатов стронция (1) и бария (2).

ция рассеяния атома сорта m . Кривые радиального распределения рассчитаны через интервал 0.1 Å.

После предварительного расчета радиального распределения по программе расчета было проведено уточнение коэффициента приведения кривой интенсивности к абсолютным единицам по минимуму нефизических колебаний плотности вблизи начала координат. Уточненные кривые интенсивности после введения всех поправок приведены на рис. 1, а рассчитанные по ним радиальные распределения атомной плотности — на рис. 2.

Достаточно высокая точность регистрации экспериментальной кривой интенсивности (суммарная ошибка не превышает 1.5—2.0%), введение всех основных поправок и уточнение коэффициента приведения, однако без сглаживающего фактора, тем не менее приводят к появлению значительных нефизических колебаний атомной плотности вблизи начала координат, особенно для бариевого стекла. Вероятно, следует отнести этот эффект за счет волн обрыва кривой интенсивности, которая обнаруживает заметные колебания при больших углах рассеяния вследствие упорядоченности катионного каркаса в аналогичных стеклах [2].* Соответственно точность определения положений максимумов радиального распределения составляет 1.5—2.0% и площади максимумов — 10—15%.

Первые пики радиальных распределений для исследуемых метафосфатов соответствуют расстоянию 1.4 Å и отождествляются с расстоянием Р—О в тетраэдре PO_4 . Это расстояние несколько меньше среднего расстояния фосфор—кислород в кристаллических фосфатах, возможно, за счет взаимной перегруппировки катионов и фосфатных анионов в стекле. Второй максимум распределения для метафосфата стронция

(рис. 2, 1) находится на расстоянии 2.30 Å и хорошо соответствует известному расстоянию Sr—O, согласующемуся с величинами средних ионных радиусов [3]. Третий максимум распределения при 3.2 Å, вероятно, необходимо отнести к кратчайшим расстояниям Sr—Sr, так как атомы стронция, вследствие их большой рассеивающей способности по сравнению с другими атомами стекла, должны давать наибольший относительный вклад в данный максимум. Попадающие в этот диапазон расстояния O—O из одного тетраэдра и O . . . O, P . . . P, P . . . O из соседних тетраэдров обычно дают скрытый вклад в радиальное распределение, так как эти расстояния более подвержены вариациям в зависимости от состава и условий приготовления образца, и их вклад значительно меньше из-за малой рассеивающей способности атомов кислорода и фосфора. Вычисленная отсюда координация атомов стронция по отношению к стронцию равна 1—1.5. Известные средние координации катионов друг относительно друга значительно больше и следующий максимум при 4.0 Å нужно также отнести к координации атомов Sr—Sr. Оценка вклада этого максимума дает 4—6 атомов, и следовательно, суммарная средняя координация составляет 6—8 атомов.

Необходимо отметить, что правомерность и обоснованность использования системы ионных радиусов для подобных объектов, где степень ионности связи по данным [4] равна приблизительно 40%, показана в работах [5—8]. Там утверждается, что по мере ионизации связи объем атомов очень резко изменяется, и уже при 50%-й ионной связи размер электроположительного атома становится практически равным размеру катиона (с максимальной валентностью). Именно эта особенность изменения радиусов атомов по мере их ионизации и объясняет, почему эмпирически найденные даже не из чисто ионных соединений радиусы ионов практически совпадают с теоретически рассчитанными.

Рассеивающая способность атомов бария по отношению к атомам кислорода и фосфора еще больше, чем у стронция. Поэтому максимумы распределения будут определяться, в основном, расстояниями Ba—O и Ba—Ba, хотя можно ожидать некоторого влияния на положение и величину максимума расстояний между другими парами атомов, особенно расстояния Ba—O. Положение второго максимума распределения для метафосфата бария, равное 2.9 Å (рис. 2, 2), близко к среднему значению 2.7 Å, полученному из средних значений радиусов ионов [3]. Координационное число атомов кислорода относительно атома бария равно 8.

Третий максимум распределения при 4.0—4.1 Å относится к среднему расстоянию барий—барий, так как относительный вклад атомов бария по интенсивности распределения наибольший. Среднее координационное число атомов бария друг относительно друга равно 6.

Следует отметить проявление катионной связи Ba—Ba [2] в кривой радиального распределения для стеклообразного метафосфата бария. Максимумы этого распределения значительно более четкие и разрешенные, чем для метафосфата стронция. Оба распределения подтверждают вывод о наличии катионных группировок в стекле [2, 9].

Пики 5.0 Å для стронциевого и 5.1 Å для бариевого стекол расшифровать не удалось, так как они относятся к различным расстояниям в высших координационных сферах, но сам факт их четкой регистрации свидетельствует о высокой упорядоченности указанных стекол даже при таких сравнительно больших расстояниях.

Л и т е р а т у р а

1. Крышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей. М., 1971. 256 с.
2. Grosset C. X-Ray investigation of heavy atoms in glass. — Phys. Chem. Glasses, 1966, v. 4, N 3, p. 99—102.
3. Бацапов С. С. Систематика атомных радиусов. — ЖСХ, 1962, т. 3, № 5, с. 616—628.
4. Сырицкая З. М., Кутукова Е. С. Ликвационные явления в стеклах системы La_2O_3 — B_2O_3 — P_2O_5 . — В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 146—150.
5. Бацапов С. С. Вычисление электронной поляризуемости атомов с промежуточным характером связей. — ЖФХ, 1956, т. 30, № 12, с. 2640—2648.
6. Бацапов С. С., Ручкин Е. Д. Ионные радиусы и рефракция металлов VIII группы. — Кристаллография, 1956, т. 1, № 5, с. 595—596.
7. Бацапов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. 196 с.

8. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., 1959. 304 с.
 9. Стругач Л. С., Соклаков А. И. Рентгенографическое исследование стеклообразного ультрафосфата лантана. — Изв. АН БССР, серия химическая, 1976, № 3, с. 126—127.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
26 мая 1978 г.

Физика и химия стекла, 5, 4, 1979

УДК 666.11.01

Балашов Ю. С., Чернышев А. В., Санин В. Н.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАНОЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В силикатных стеклах при низких температурах и высоких частотах протекают релаксационные процессы с малыми значениями энергии активации, обуславливающие появление максимума в температурных зависимостях поглощения ультразвука. В кварцевом стекле в области 40 К наблюдается максимум поглощения, вызванный колебаниями мостиковых ионов кислорода [1]; в бинарных щелочносиликатных стеклах, во-первых, значительно возрастает уровень фона поглощения ультразвука и, во-вторых,

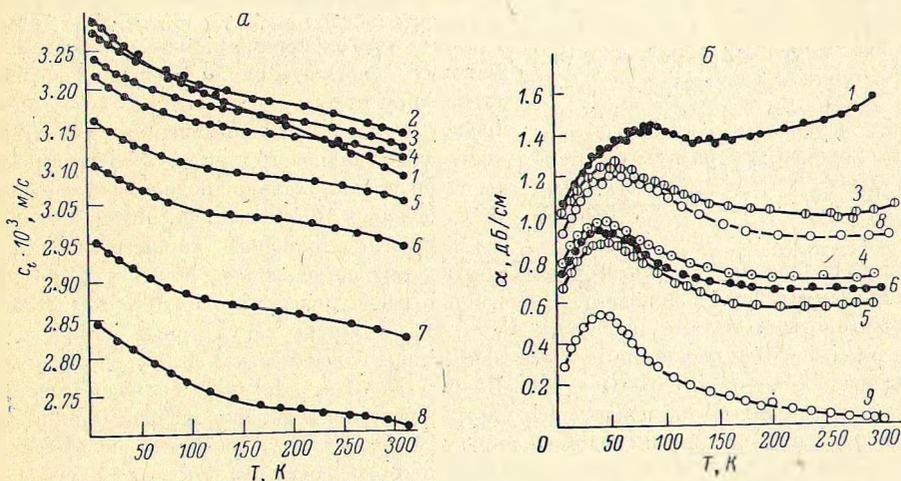


Рис. 1. Температурные зависимости скорости (а) и коэффициента поглощения (б) ультразвука в стеклах состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 70\text{SiO}_2$ (мол. %).
 x : 1 — 30, 2 — 27, 3 — 23, 4 — 19, 5 — 15, 6 — 11, 7 — 3, 8 — 0, 9 — кварцевое стекло.

рых, появляется дополнительный максимум поглощения в области 80 К в случае введения Na_2O и Li_2O или упирается основной максимум при 40 К в случае введения K_2O , что связано с локальными колебаниями щелочных катионов в пределах своих координационных сфер [2, 3]. В связи с этим определенный интерес представляет изучение акустических характеристик (скорости и поглощения ультразвука) смешанощелочных стекол, поскольку интерпретация «аномальных» изменений ряда их физических свойств («щелочной эффект») основана на предположении о значительном уменьшении подвижности щелочного катиона одного типа в присутствии щелочного катиона другого типа [4]. Имеющиеся же в литературе [5, 6] данные по акустическим свойствам смешанощелочных стекол ограничены как по составу исследуемых стекол, так и по температурному диапазону.

В данной работе проведено исследование скорости и поглощения ультразвука (сдвиговая мода колебаний, частота $5 \cdot 10^6$ Гц) в стеклах состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 70\text{SiO}_2$ (мол. %), а также в стеклах состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{SiO}_2$ при $x=10, 12.5$ и 15 (мол. %) в диапазоне температур $4.2 \div 320$ К. Стекла варили в платиновом