ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 7, 1975

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.186.2+541.123.25

О СТАБИЛЬНОЙ ЛИКВАЦИИ В СИСТЕМАХ $FeO—SiO_2$, $CoO—SiO_2$ и $NiO—SiO_2$

С. А. БАБАЯН

Ереванская опытно-методическая партия ВНИИгеолнеруд

Поступило 15 II 1974

В системах $FeO—SiO_2$, $CoO—SiO_2$, $NiO—SiO_2$ изучены области стабильной ликвации. Определены предельный состав и температура начала ликвации, состав и температура критической точки ликвации, полностью оконтурены ликвационные поля. Исходя из кристаллохимических предпосылок строения расплава проведен расчет предельного состава ликвирующего расплава.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 13.

В литературе [1—3] области стабильной ликвации в системах $FeO—SiO_2$, $CoO—SiO_2$ и $NiO—SiO_2$ изучены недостаточно и контуры их проведены весьма приблизительно. В качестве исходных материалов использованы окиси с большим процентом примесей, что исказило общую картину всех диаграмм состояния, а в системе $NiO—SiO_2$ [3] изучены только подсолидусные поля кристаллизации.

Указанные системы имеют большое значение для металлургии металлов группы железа. Окиси железа, кобальта и никеля вводятся также в состав обиходных и электровакуумных стекол.

В настоящей работе подробно изучены области стабильной ликвации, образующиеся в вышеназванных системах.

Согласно Богацкому [4] и Гуфарову [5], при температурах выше 400°, а особенно интенсивно при 1000—1100° на воздухе наблюдается диссоциация как окисей, так и закисей железа, кобальта и никеля состава $Me^{2+}O_{1-x}$ до состава MeO, что сопровождается изменением цвета соединений от красного до черного у железа, от черного до розового у кобальта и от серого до ярко-зеленого у никеля.

С повышением температуры до 1300—1500°, т. е. после спекания порошков чистые закиси стабилизируются и при охлаждении или полностью сохраняют свою стехиометрию (NiO) или же незначительно окисляются ($FeO_{1,1}$). При охлаждении в среде азота закись железа также не окисляется [6]. По Хауффе [7] закиси никеля, кобальта и железа в соединениях, особенно в силикатах, сохраняют свою стехиометрию при достаточно высоких температурах. Боуэн и Шеррер [1] при изучении

системы $FeO—SiO_2$ отмечают, что чистая закись железа содержала до 10 вес. % Fe_2O_3, с добавкой SiO_2 в расплаве содержание Fe_2O_3 уменьшалось, а при составах, содержащих более 33 вес. % SiO_2, т. е. после образования соединения Fe_2SiO_4, количество Fe_2O_3 в расплаве составляло менее 1 вес. %. Масс и Муан [2] также отмечают, что система $CoO—SiO_2$ не является строго бинарной, однако, содержание в расплавах кобальта в валентности, превышающей 2, незначительно. Количественные определения Co^{3+} ими не приводятся.

Отсутствие Ni^{3+} в составе Ni_2SiO_4 отмечается также рядом авторов [3,8].

Поэтому для исключения вероятности нахождения в смесях трехвалентных окислов железа, кобальта и никеля необходимо было провести предварительную термообработку смесей для связывания свободных закисей в силикаты.

В качестве исходных материалов использовались закиси никеля, кобальта и железа марки «ос. ч.» и дважды перегнанный кремнеэтиловый эфир (тетраэтоксисилан). Исходные смеси готовились через 1 мол. %, начиная от содержания в смесях 40 мол. % SiO_2. Количественное соотношение в смесях проверялось анализом. Расхождение с расчетными составами составляло не более 0,5 вес. % по сумме $MeO+SiO_2$.

Исходные смеси готовились методом соосаждения из растворов. Навески с окислами никеля, кобальта и железа переносились в платиновую чашку и растворялись в азотной кислоте. К ним добавлялось необходимое количество (по весу) раствора кремнеэтилового эфира. Смесь при непрерывном перемешивании выпаривалась на песочной бане, затем прокаливалась при 500—600° для полного удаления паров азота. Из полученного осадка прессовались таблетки, и обжигались в платиновом тигле или на платиновой подставке при 1000—1100° 10—12 час. Во время второй термообработки силикатообразование заканчивалось, благодаря чему исключалась вероятность нахождения в смесях свободных трехвалентных окислов железа, кобальта и никеля.

Отжиг и закалка образцов проводились в печи системы Галахова [9] в среде очищенного аргона, начиная от 2300°, через каждые 50° (точность определения температуры ±15°). При каждой температуре отжигались по пять образцов каждого изученного состава.

Ликвационные области устанавливались с помощью кристаллооптического анализа под микроскопом МИМ-7 и МИН-9. Для усиления контрастности применялись методики фазового контраста, темного поля и косого освещения.

Характерные образцы микрофотографировались и срисовывались с помощью рисовального аппарата.

Ликвационные области изученных систем представлены на рис. 1 (а, б, в), аналитические данные—в табл. 1.

В ликвационных полях изученных систем фазовые соотношения одинаковы, поэтому на рис. 2 (а, б) приведены характерные для всех трех систем микрофотографии ликвационных участков.

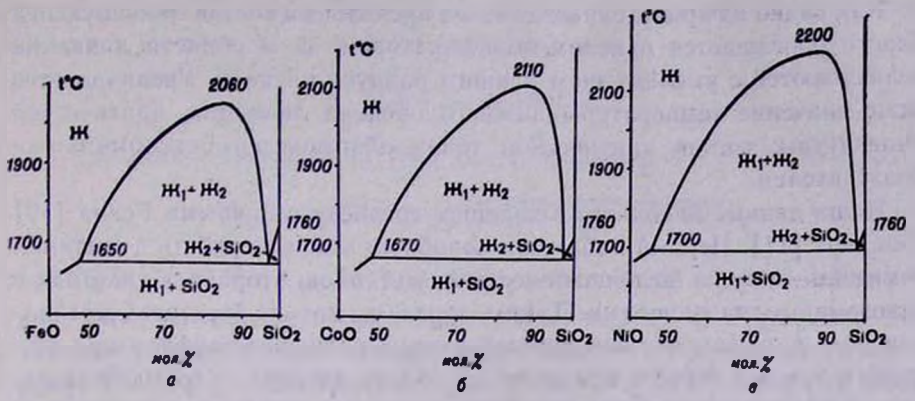

Рис. 1. Области стабильной ликвации систем: а — $FeO—SiO_2$, б — $CoO—SiO_2$, в — $NiO—SiO_2$.

Таблица 1

Система	Ионный радиус катиона, Å	Т-ра критической точки, °C	Состав критической точки		Предельный состав ликвации, мол. %		Т-ра начала ликвации, °C
			RO	SiO_2	RO	SiO_2	
$FeO—SiO_2$	0,80	2060	15	85	52—2	48—98	1650
$CoO—SiO_2$	0,78	2110	12	88	53—2	47—98	1670
$NiO_2—SiO_2$	0,74	2200	10	90	55—2	45—98	1700

а б

Рис. 2. Микрофотографии ликвирующих областей состава 80 мол. % SiO_2, 20 мол. % RO: а — $t=1900°$, ув. 240×, свет отраженный, фазовый контраст. Темное стекло, богатое модификатором, светлое — стеклообразователем; б — $t=1650$, 1670 и 1700° (нижний предел ликвационной области), ув. 320×, свет отраженный, фазовый контраст. Наблюдается выпадение кристаллов тридимита.

Как видно из приведенных данных, предельный состав ликвирующей области обогащается окислом-модификатором, т. е. области ликвации увеличиваются с уменьшением ионного радиуса катиона. Увеличивается также значение температуры нижнего предела ликвации, критической температуры; состав критической точки обогащается окислом-стеклообразователем.

Наши данные находятся в хорошем согласии с данными Есина [10] и Бондарь [11]. Первый наблюдал подобную закономерность в системах кремнезем—окислы щелочно-земельных металлов, вторая—в системах с редкоземельными окислами. Таким образом, чем слабее связь металл-кислород, т. е. чем больше ионный радиус катиона-модификатора при одном и том же заряде, тем легче он отдает кислород стеклообразователю, ликвация происходит при больших содержаниях стеклообразователя (SiO_2), т. е. область ликвации уменьшается.

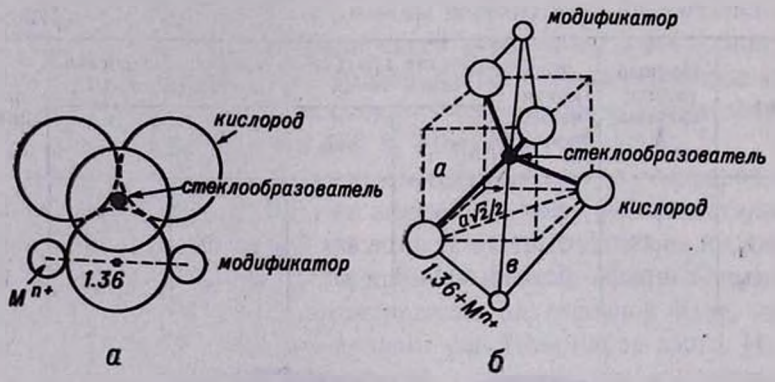

Рис. 3. Типы связи катионов-модификаторов с кислородами тетраэдра [SiO_4]: а — тип А, б — тип В.

Исходя из кристаллохимических представлений, можно считать, что в стеклах осуществляется ближний порядок и его структура состоит из тетраэдров [SiO_4], соединенных между собой вершинами. При внедрении в такую структуру катиона-модификатора некоторые связи O—Si—O разрываются и образующиеся при этом свободные валентные кислороды взаимодействуют с внедренными катионами (рис. 3 а, б) по типу А, когда два катион-модификатора взаимодействуют с одним кислородом тетраэдра [SiO_4] и типу В, когда один катион-модификатор взаимодействует с двумя кислородами тетраэдра (SiO_4).

Исходя из этого, Левиным и Блоком [12—13] предложен метод расчета предельного состава ликвации. При этом допускается, что одно стекло на 100% состоит из стеклообразователя, а «предельный состав ликвации» относится исключительно ко второму стеклу. Кроме того, не принимается в расчет и маленькая область равновесия, примыкающая к стороне SiO_2.

Согласно Левину и Блоку межкатионное расстояние S при взаимодействии по типу А расчитывается по формуле

$$S_{(A)} = 2(r_{Me} + r_O),$$

при взаимодействии по типу В—по формуле

$$S_{(B)} = 1{,}154\,l + 2\sqrt{(r_{Me} + r_O) - 0{,}666\,l^2},$$

для $[SiO_4]$ $l=1{,}62$, r_O—ионный радиус кислорода, а r_{Me}—ионный радиус катиона-модификатора. Далее отмечается, что при силе связи катиона-модификатора с кислородом больше 1/4 принимается тип А, меньше — тип В. Сила связи P рассчитывается по отношению валентности Z к координационному числу k; $P = \frac{Z}{k}$. Для наших систем $P=1/4$, т. к. ионы железа, кобальта и никеля при валентности 2 образуют октаэдры ($k = 8$).

Таким образом в наших системах в стекле, богатом модификатором, могут осуществляться взаимодействия как по типу А, так и по типу В. Определение количественного соотношения типов взаимодействия в стекле невозможно ни теоретически, ни экспериментально, поэтому принимаем его равным 1:1.

Куб катионного расстояния S^3 соответствует объему стекла, отнесенному к одному катиону-модификатору. Он состоит из атомов кислорода, одного атома-модификатора и атомов стеклообразователя. Так как объем атома стеклообразователя мал, и он расположен в пустотах между атомами кислорода, его объем включается в объем, занимаемый кислородами.

Объем одного атома кислорода плотнейшей упаковки принимается за 17 Å. Объем катиона-модификатора V_{Me} относится к объему кислорода, как кубы соответствующих ионных радиусов.

$$V_{Me} : 17 = r^3_{Me} : r^3_O; \qquad V_{Me} = r^3_{Me}(17 : r^3_O)$$

Отсюда можно рассчитать число кислородных атомов N_O, соединенных с одним атомом катиона-модификатора

$$N_O = \frac{S^3 - V_{Me}}{17}.$$

Зная число кислородных атомов, получим формулу для предельного состава

$$RO\,\frac{N_O - 1}{2}\,SiO_2.$$

Исходя из этих представлений, нами рассчитаны предельные составы областей ликвации для изученных систем (табл. 2).

Таблица 2

Система	Предельные составы ликвации, мол. %					
	тип А		тип В		средний расчет	
	RO	SiO_2	RO	SiO_2	RO	SiO_2
$FeO-SiO_2$	36,11	63,89	77,5	22,5	56,70	43,20
$CoO-SiO_2$	37,04	62,96	78,2	21,8	57,55	42,45
NiO_2-SiO_2	38,13	61,87	79,7	20,3	59,00	41,00

Таким образом и с помощью расчета выявляются те же закономерности. Некоторые расхождения расчетных и экспериментальных данных можно объяснить как принятыми допущениями, так и более сложными взаимодействиями катион-модификаторов со стеклом —его поляризацией, некоторым деструктированием, внутренним трением в системе и т. д., которые не были учтены в расчете.

$FeO-SiO_2$, $CoO-SiO_2$ ԵՎ $NiO-SiO_2$ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՍՏԱԲԻԼ ԼԻԿՎԱՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

$FeO-SiO_2$, $CoO-SiO_2$ և $NiO-SiO_2$ *սիստեմներում ուսումնասիրված են ստաբիլ լիկվացիայի տիրույթները։ Նմուշների հալումը և մբխումը կատարվել է Գալախովի սիստեմի վառարանում, մաքրված արգոնի միջավայրում, սկսած 2300° ջերմաստիճանից հետագայում 50°-ի նվազման կարգով։ Լիկվացիոն տիրույթները որոշվել են բյուրեղաօպտիկական անալիզի միջոցով։ Հաստատվել է, որ կատիոն-մոդիֆիկատորի իոնական շառավղի փոքրացման ժամանակ մեծանում է լիկվացիայի տիրույթը, նրա ստորին սահմանի և կրիտիկական կետի ջերմաստիճանները, իսկ վերջինիս բաղադրությունը հարստանում է ապակեգոյացուցիչ օքսիդով։ Բացահայտված օրինաչափությունները հաստատվել են հաշվարկով։*

ON THE LIQUEFACTION OF $FeO-SiO_2$, $CoO-SiO_2$ AND $NiO-SiO_2$ SYSTEMS

S. A. BABAYAN

The contitions of liquefaction of $FeO-SiO_2$, $CoO-SiO_2$ and $NiO-SiO_2$ systems have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Боуэн, И. Ф. Шерер*, Сб. классические работы по физико-химии силикатов. ОНТИ, Л., 1937, стр. 86.
2. *D. P. Masse, A. Muan*, Trans. Amer. Inst Mining Met. Eng. № 7, 1448 (1965).
3. *P. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw*, J. Amer. Ceram. Soc., 46, 579 (1963).
4. *Д. П. Богацкий*, ЖОХ, 21, 298 (1951).
5. *Г. И. Гуфаров, М. Г. Журавлева, Е. П. Татиевская*, ДАН СССР, 73, 1209 (1950).
6. *M. W. Shafer*, J. Appl. Phys., 33, 1210 (1962).
7. *К. Хауффе*, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, М., 1962.
8. *Н. А. Торопов, С. А. Бабаян*, ЖНХ, 11, 28 (1966).
9. *Ф. Я. Галахов*, Зав. лаб., 17, 73 (1951).
10. *О. А. Есин*, Всесоюзн конф. по теоретич. и прикл. электрохимии, Изд. АН УССР, Киев, 1949, стр. 215.
11. *Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, А. Н. Лазарев, Ю. И. Смолин*, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, Изд. «Наука», 1971, стр. 70.
12. *E. M. Levin, St. Block*, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 95 (1957).
13. *St. Block, E. M. Levin*, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 113 (1957).