

УДК 541.451

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ
В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ© 2019 г. И. А. Бабина^{а,*}, А. О. Бабин^б^а Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
“Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”
городок-11 (филиал, Челябинск), Челябинск-15, 454015 Россия^б ГОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский
университет), пр. им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: babina_inga@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2018

После доработки 25.07.2018

Принята к публикации 30.07.2018

Показано, что относительное число мостиковых атомов кислорода в связях Si–O–Si при $\alpha = 0.7$ линейно убывает в случаях всех модификаторов, по быстроте убывали модификаторы располагаются в последовательности MgO, Na₂O, Li₂O, CaO.

Ключевые слова: расплав, модификатор, комплексы.

DOI: 10.1134/S0235010619010043

Химические связи, в которые вступают вводимые в силикатный расплав атомы фосфора, определяются оксидом модификатором [1–5].

С ростом количества оксида фосфора, добавленного в модель расплавов кремнезем–оксид–модификатор с $\alpha = 0.7$, увеличивается относительное число мостиковых атомов кислорода. На всех зависимостях, иллюстрирующих этот рост (рис. 1), имеется небольшой экстремум при 3 мол. % оксида фосфора.

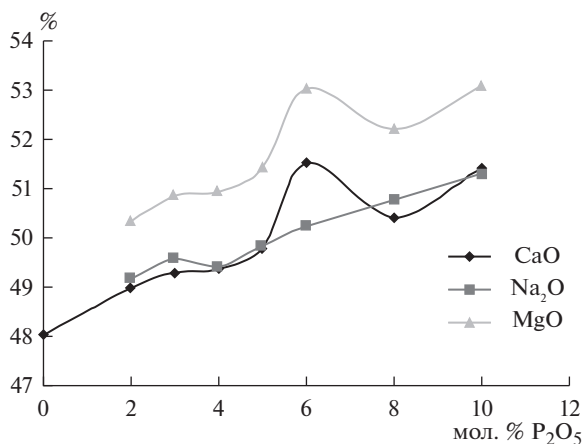


Рис. 1. Изменения относительного числа мостиковых атомов кислорода, вызванные добавками оксида фосфора P₂O₅ в моделях расплавов с соотношением мольных долей оксида модификатора и кремнезема равным 0.7.

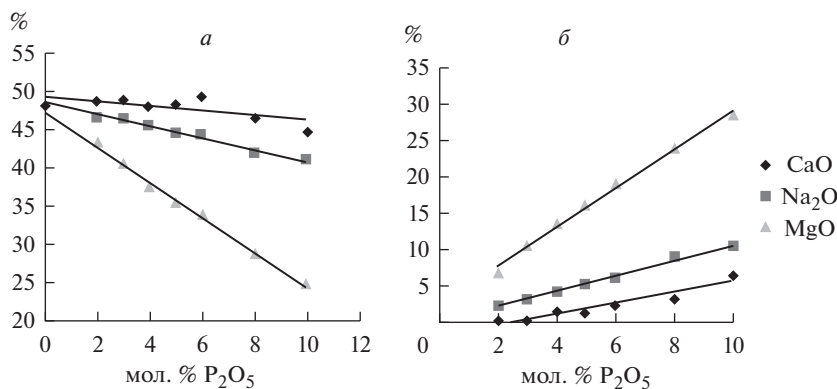


Рис. 2. Изменения относительного числа мостиковых атомов кислорода в связях Si–O–Si (а) и связях Si–O–P (б), вызванные добавками P₂O₅ в моделях расплавов с соотношением мольных долей оксида модификатора и кремнезема равным 0.7.

Кривая для модели оксида магния MgO лежит выше, чем в случае других модификаторов. Однако вид кривых оксида MgO и оксида кальция CaO практически одинаков. На них можно отметить экстремум при 6 мол. % содержания оксида P₂O₅. При этом, не зависимо от рода модификатора, относительное число мостиковых атомов в связях Si–O–Si убывает, а в связях Si–O–P возрастает. Эти изменения достаточно хорошо интерполируются линейными зависимостями, представленными на рис. 2.

Из данных на этих рисунках видно, что быстроту убыли и роста числа атомов кислорода в указанных связях изученные оксиды, по роду модификатора, можно расположить в последовательности MgO, Na₂O, CaO. Для них коэффициенты наклона в % на мол. % P₂O₅ составляют –2.304 и 2.645; –0.768 и 1.04; –0.312 и 0.724 соответственно. Можно отметить следующее, если зависимости, представленные на рис. 1 интерполировать прямыми, то наклон этих прямых будет примерно одинаковым (0.3%/мол. % P₂O₅).

Не смотря на то, что, как уже было сказано, относительное число O_м в связях Si–O–Si убывает в случае всех оксидов модификаторов, отличным для них является показатель, определяемый средним числом Si–O–Si-связей на атом Si. Здесь (рис. 3) наблюдается качественное отличие расплавов, содержащих MgO от других. Для этого модификатора данный показатель убывает с ростом содержания оксида фосфора P₂O₅, тогда как в случае с другими модификаторами он растет.

Изменение числа концевых атомов кислорода также может быть описано линейными зависимостями. Наклон прямых для связей Si–O–Me отрицателен и для связей P–O–Me положителен для всех модификаторов. Здесь по величине тангенса угла наклона кривых модификаторы располагаются в обратной последовательности CaO, Na₂O, MgO. Для них коэффициенты наклона равны соответственно (–3.41 и 2.135; –3.01 и 1.797; –1.57 и 0.24).

Основной причиной зависимости охарактеризованных показателей формирования связей является, как следует из рис. 4, различие поведения атомов фосфора, вводимых в расплавы с разными оксидами модификаторами [6–8].

В случае MgO атомы фосфора образуют связи преимущественно с атомами кремния (в среднем 2.8 связи из трех). В расплавах Me₂O (Me = Na, Li) только одна из трех свободных связей атомов фосфора замыкается на атомы кремния. В случае же с CaO

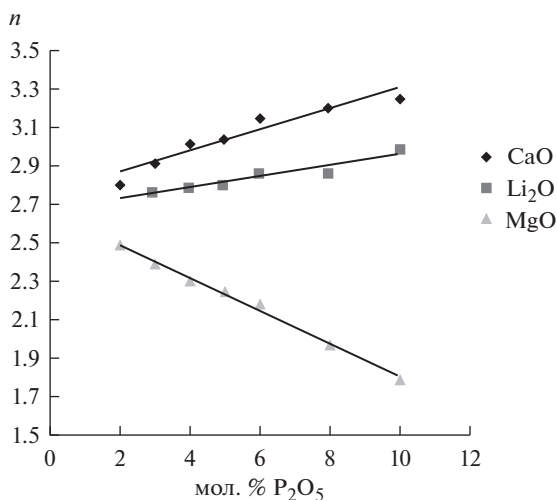


Рис. 3. Среднее количество Si–O–Si-связей, образуемых одним атомом кремния в моделях расплавов с соотношением мольных долей оксида модификатора и кремнезема равным 0.7.

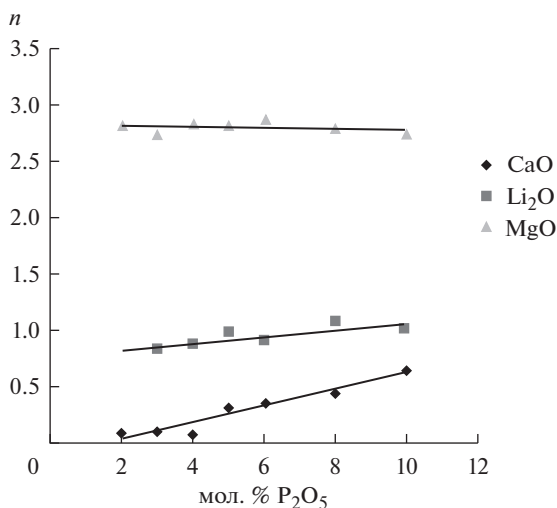


Рис. 4. Среднее количество P–O–Si-связей, образуемых одним атомом фосфора в моделях расплавов соотношением мольных долей оксида модификатора и кремнезема равным 0.7.

образуются преимущественно P–O–Ca-связи и лишь при 10 мол. % P₂O₅ число P–O–Si-связей в расчете на атом достигает 0.6. Различен и коэффициент наклона концентрационных зависимостей $n(\%P_2O_5)$; он возрастает от MgO к CaO.

Кратко охарактеризуем структурные изменения в моделях расплавов с основностью 0.7, связанные с добавлением P₂O₅. Анализ структуры модели расплавов SiO₂–Me₂O–P₂O₅ (Me = Na, Li) показывает, что практически весь объем системы охвачен сеткой

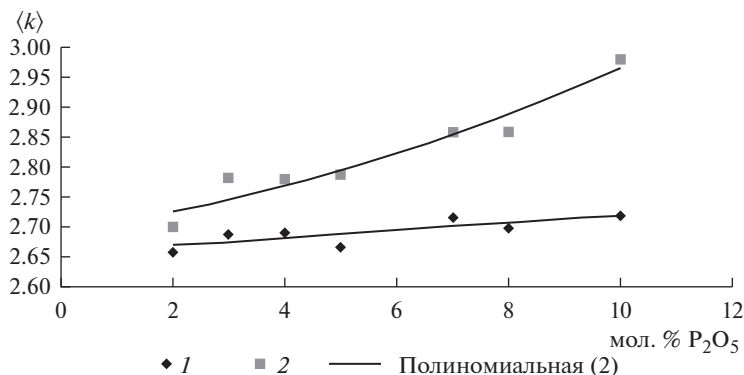


Рис. 5. Зависимость среднего числа связей $\langle k \rangle$ узлов в силикатной (1) и фосфатной сетке (2) от содержания P_2O_5 ($Na_2O/SiO_2 = 0.7$).

Si–O–Si и Si–O–P-связей [9]. Имеется лишь очень небольшое число элементарных комплексов PO_4^{3-} (от 0.7 до 2.6% по содержанию кислорода).

Основная часть атомов фосфора входит в состав сетки. При этом точек ветвления

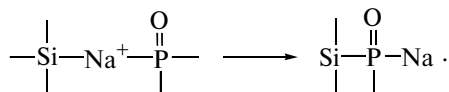
типа $Si-O-P(=O)(O-Si)-O-Si$ не образуется. Каждый атом фосфора образует одну P–O–Si-связь.

На рис. 5 приведен график зависимости среднего числа связей между узлами сетки $\langle k \rangle$ от количества добавленного P_2O_5 .

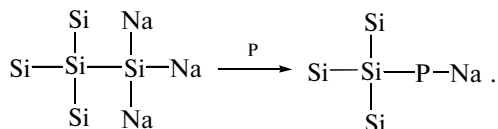
Видно, что степень связности силикатной “сердцевины” возрастает от 2.65 до 2.95. Для всей же сетки в целом рост связности меньше (от 2.65 до 2.71).

Подобные изменения могут происходить, если встраивание фрагментов $O=P(=O)(O-Si)-O$ в общую сетку идет по двум схемам.

По схеме I



В результате число мостиковых связей в общей сетке будет увеличиваться на 1 (в расчете на один атом фосфора). Число концевых связей Si–O–Na будет уменьшаться, а концевых связей P–O–Na – увеличиваться. Однако при этом связность силикатной области не изменится. Чтобы это происходило, необходимо, чтобы от этой сетки отделялись наименее связанные фрагменты, т.е. должна реализоваться схема II:



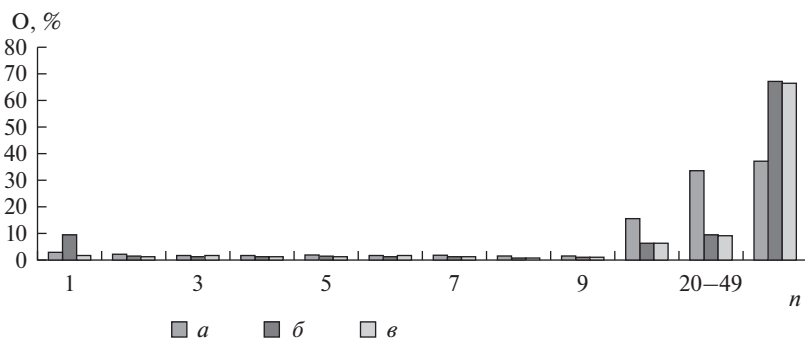


Рис. 6. Распределение кислорода по комплексам, содержащим n (по оси x) атомов сеткообразователя: (а) в бинарной системе $\text{SO}_2\text{--CaO}$; (б) силикатно-фосфатные комплексы; (в) силикатные комплексы в этом же расплаве после добавления 2 мол. % P_2O_5 .

При изменении состава атомы фосфора заменяют те атомы кремния, которые наименее связаны с другими. При этом в силикатной сетке остается узел с тремя связями. Узел же с одной связью отщепляется, в итоге связность возрастает. При этой схеме так же в общей сетке появляется +1 мостиковая связь в расчете на один атом фосфора.

Таким образом, вводимый оксид P_2O_5 способствует увеличению степени связности силикатной области, отделяя и закрывая ее наиболее открытые части. Атомы фосфора при этом располагаются по периферии силикатной области, как бы оболочивая ее.

В модели расплава $\text{SiO}_2\text{--CaO}$ с соотношением $\nu_{\text{CaO}}/\nu_{\text{SiO}_2} = 0.7$ присутствуют все виды комплексов, от элементарных; небольших, содержащих от одного до девяти атомов кремния; средних по размеру $n_{\text{SiO}_2} = 10\text{--}20$ и более сложных при $n > 20$.

В интервале $n = 1$ до 9 распределение по числу комплексов равномерное в пределах 1–2% (по количеству, содержащихся в них атомов кислорода). Общее число атомов кислорода в них $\approx 14\%$. В комплексах с $n = 10\text{--}20$ включено 15/4% атомов кислорода от их общего числа. Примерно одинаковая часть \approx по 35% содержится в комплексах с $n = 20\text{--}49$ и с $n > 50$. Начиная с $n = 4$, комплексы в основном пространственные. Добавление 2 мол. % P_2O_5 приводит к существенному изменению распределения по комплексам (рис. 6).

Уменьшается (по содержащемуся в них кислороду) число небольших комплексов с $n = 2\text{--}9$. Общее число атомов кислорода в них снижается с 11.3 до 7.9%. Все эти комплексы, в основном, кремнекислородные. Существенно возрастает число элементарных комплексов, но при этом число SiO_4^{4-} ионов уменьшается с 2.6 до 1.2% в то время как основная часть (8.1%) это ионы PO_4^{3-} . Число комплексов с $n = 10\text{--}19$ уменьшилось примерно в два раза; с $n = 20\text{--}49$ примерно в 4 раза; при этом примерно в два раза увеличилось число наиболее крупных комплексов с $n > 50$.

Таким образом, главные изменения вызваны тем, что атомы Ca ранее разрушавшие кремнеземную сетку, связываются элементарными ионами PO_4^{3-} , что в итоге приводит к увеличению числа мостиковых атомов кислорода Si–O–Si; дополнительное увеличение области ковалентных связей обусловлено небольшим числом связей Si–O–P. При этом естественно убывает и число связей Si–O–Ca.

Последующее увеличение добавки оксида фосфора P_2O_5 вплоть до 10 мол. % не приводит к качественному изменению распределения (табл. 1). Практически линейно

Таблица 1

Кислые шлаки. $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Распределение по комплексам с $n < 9$

$X \backslash n$	$n = 1$ SiO_4^{4-}	$n = 1$ PO_4^{3-}	$n = 1$ Σ	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
0	2.6	—	2.6	1.9	1.2	1.2	1.7	1.3	1.6	1.1	1.3
2	1.2	8.1	9.3	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	0.8	0.7
3	0.9	12.4	13.3	1.0	1.2	0.9	1.0	1.1	0.4	0.8	0.7
4	1.0	13.6	14.6	1.1	0.5	0.8	1.2	1.7	1.1	0.9	0.9
5	0.8	16.7	17.5	1.0	0.8	0.6	1.0	1.4	1.0	0.6	0.7
6	0.8	17.8	18.6	0.9	0.3	1.4	0.3	0.5	0.5	0.5	0.8
8	0.4	20.4	20.8	0.6	0.6	0.7	0.3	1.2	1.1	0.4	0.3
10	1.5	17.5	19.0	1.9	0.4	0	0.7	1.3	0.6	0.6	0.4

Таблица 2

Кислые шлаки $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Распределение по комплексам с $n > 10$

$X \backslash n$	Силикатно-фосфатные			Силикатные			$\Sigma n = 2-9$
	$n = 10-19$	$n = 20-49$	$n > 50$	$n = 10-19$	$n = 20-49$	$n > 50$	
0	15.4	33.4	37.4	15.4	33.4	37.4	11.3
2	6.1	9.2	67.5	6.1	9.0	66.6	7.9
3	6.0	6.8	66.8	5.8	6.6	65.8	7.1
4	6.0	8.7	62.6	6.3	8.8	58.7	8.0
5	4.6	2.6	68.2	4.0	3.5	63.8	7.1
6	5.2	6.0	64.9	4.6	6.7	58.4	5.7
7	2.3	6.4	65.4	2.1	8.9	53.2	5.2
10	7.4	2.6	64.8	6.6	4.7	47.6	5.9

возрастает число элементарных ионов PO_4^{3-} ; количество ионов SiO_4^{4-} при этом остается примерно постоянным. Также мало меняется число ионов $n = 2-9$. Практически неизменным остается число микрообластей ($n > 50$), но их состав постепенно обогащается атомами фосфора; формируется совместная сетка Si-O-Si и Si-O-P-связей. Следует отметить, что внутри этих областей распределение атомов Si и P неравномерно, т.е. они сами имеют микронеоднородное строение и имеют тенденцию к распаду на более однородные части.

В случае модификатора оксида магния MgO в результате охарактеризованной выше перестройки связей изменяется и общая структура изучаемого расплава (рис. 7).

Области, охваченные совместной сеткой Si-O-Si и Si-O-P-связей увеличиваются; возрастает связность этой сетки. В то же время размер силикатных фрагментов внутри этой совместной сетки уменьшается и уменьшается связность этих областей (рис. 8). Практически остаются лишь линейные цепочки, включающие до 10 атомов кремния.

Таким образом, для моделей оксидов с основностью 0.7 выявлены следующие общие закономерности. Во всех изученных оксидах относительное число мостиковых

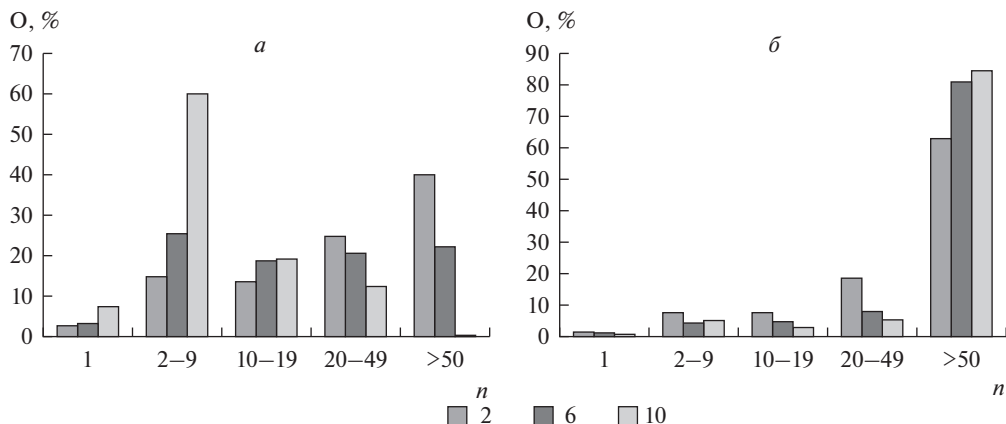


Рис. 7. Гистограмма распределения кислорода по силикатно-фосфатным (а) и силикатным (б) комплексам, содержащим n атомов сеткообразователя, в модели расплавов $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ с соотношением $\text{MgO/SiO}_2 = 0.7$ и содержанием P_2O_5 2.6 и 10 мол. %.

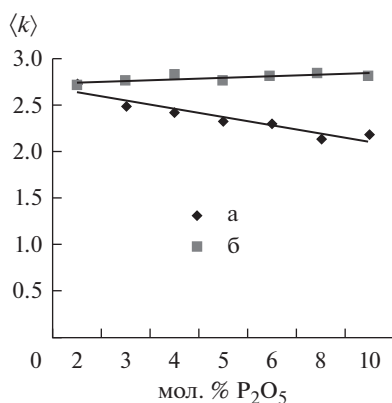


Рис. 8. Средняя связность узлов силикатной (а) и силикатно-фосфатной (б) сеток в модели расплава с соотношением $\text{MgO/SiO}_2 = 0.7$ и добавками P_2O_5 .

атомов кислорода растет с содержанием оксидом фосфора P_2O_5 . Однако, в отличие от основных и нейтральных оксидов, на концентрационных зависимостях имеются отклонения от линейности. При интерполяции прямыми коэффициент роста равен примерно 0.3. Относительное число мостиковых атомов O_M в связях Si-O-Si убывает, а в связях Si-O-P возрастает. По быстроте убыли и роста числа атомов кислорода в указанных связях оксиды модификаторы можно разместить в последовательности Mg , $\text{Na}_2\text{O}(\text{Li}_2\text{O})$, CaO . Наблюдается линейный рост числа концевых атомов O_K в связях P-O-Me и их линейный спад их числа в связях Si-O-Me . В указанной последовательности модификаторов происходит уменьшение тангенсов углов наклона.

Имеются и отличия, определяемые оксидом — модификатором. Так, в случае MgO среднее число Si-O-Si -связей в расчете на атом Si убывает с добавлением P_2O_5 , тогда как для других модификаторов это число растет. Вводимые в модели расплавов с $\alpha = 0.7$ атомы фосфора образуют, в зависимости от входящего в состав оксида модификатора,

различные связи. В случае MgO образуются преимущественно P–O–Si-связи, в моделях с Li₂O и Na₂O только одна из трех свободных связей замыкается на атомы кремния. В моделях с CaO образуются преимущественно связи P–O–Ca.

Возможны различные механизмы структурных изменений, вызванных добавками оксида фосфора P₂O₅ в силикатные расплавы, с преобладающим содержанием оксида кремния SiO₂, которые определяются оксидом модификатором. В моделях с Me₂O (Me = Li, Na) фрагменты встраиваются в силикатную сетку, определяя и закрывая ее наиболее открытые части. В итоге формируется микронеоднородные структуры с обособленными силикатными областями связность узлов, которых растет с увеличением содержания P₂O₅.

Формирование структуры в моделях с CaO происходит при значительно меньшем содержании P₂O₅. С увеличением содержания добавки меняется состав областей, объединенных сеткой Si–O–Si и Si–O–P-связей; они обогащаются атомами фосфора. При этом возможен распад на более однородные фрагменты. В моделях с MgO, наоборот, области, охваченные совместной сеткой связей, увеличиваются; возрастает связность узлов этой сетки. В то же время размеры и связность силикатных фрагментов внутри этой совместной сетки уменьшается. Практически в ней остаются лишь линейные цепочки, включающие до 10 атомов кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухтояров О. И. Исследование оксидных расплавов методом Монте-Карло // Известия АН СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 124–129.
2. Атлас шлаков: Справочн. изд.: Пер. с нем. М.: Metallurgia. 1985. 208 с.
3. Бухтояров О. И., Воронцов Б. С. Модельное исследование влияния ионов Na и Li на структуру неупорядоченных оксидов на основе SiO₂–P₂O₅ // Труды X Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Екатеринбург–Челябинск. 2001. 1. С. 26–28.
4. Бабина И. А., Бухтояров О. И., Воронцов Б. С. Влияние добавок P₂O₅ на структуру расплавов (SiO₂)_к(CaO)_ℓ. Вестник ЮУрГУ. 2005. 46. № 6. С. 219–227.
5. Бабина И. А., Бухтояров О. И., Воронцов Б. С. Влияние добавок P₂O₅ на структуру основных расплавов SiO₂–Li₂O // Труды VIII Российского семинара “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”. Курган. 2006. С. 92–93.
6. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 687 с.
7. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Am. Chem. Soc. 1977. 99. № 15. P. 4899–4907.
8. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. 10. № 2. P. 209–220.
9. Соловьев М. Е., Соловьев М. М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс. 2005. 336 с.

Research of Properties of Oxide Melts in Model Experiment

I. A. Babina¹, A. O. Babin²

¹*Military Educational and Scientific Center of the Air Force “N. Y. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin” town-11 (branch, Chelyabinsk), Chelyabinsk-15, 454015 Russia*

²*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Yuzhno-Uralsky State University” pr. im. V. I. Lenin, 76, Chelyabinsk, 454080 Russia*

It is shown that the relative number of bridging oxygen atoms in the linkages Si–O–Si with linear decreases in the cases of all modifiers, the rapidity of the decline of the modifiers are arranged in order of MgO, Na₂O, Li₂O, CaO.

Keywords: melt, modifier, complexes

REFERENCES

1. Bukhtoyarov O.I. Study of oxide melts by Monte Carlo [*Issledovaniye oksidnykh rasplavov metodom Monte-Karlo*] // News of Academy of Sciences of the USSR. Metals. 1991. № 4. P. 124–129. [In Rus.].
2. Atlas of slags: Reference. Ed. [*Atlas shlakov: Spravochn. Izd.*]. Per. with it. M.: metallurgy. 1985. 208 p. [In Rus.].
3. Bukhtoyarov O.I., Vorontsov B.S. Model study of the influence of Na and Li ions on the structure of disordered oxides based on $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ [*Model'noye issledovaniye vliyaniya ionov Na i Li na strukturu neuporyadochennykh oksidov na osnove $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$*] // Proceedings of the X Russian conference "Structure and properties of metallic and slag melts". Yekaterinburg–Chelyabinsk. 2001. **1**. P. 26–28. [In Rus.].
4. Babina I.A., Bukhtoyarov O.I., Vorontsov B.S. Effect of the addition of P_2O_5 on the structure of melts [*Vliyaniye dobavok P_2O_5 na strukturu rasplavov*] // Bulletin of the South Ural state University. 2005. **46**. № 6. P. 219–227. [In Rus.].
5. Babina I.A., Bukhtoyarov O.I., Vorontsov B.S. Effect of the addition of P_2O_5 on the structure of basic melts [*Vliyaniye dobavok P_2O_5 na strukturu osnovnykh rasplavov*] // Proceedings of the VIII Russian seminar "Computer modeling of physico-chemical properties of glasses and melts". Barrow. 2006. P. 92–93. [In Rus.].
6. Van Weather. Phosphorus and its compounds [*Fosfor i yego soyedineniya*]. M.: Publishing house of foreign literature. 1962. 687 p. [In Rus.].
7. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
8. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // *J. Comp. Chem.* 1989. **10**. № 2. P. 209–220.
9. Soloviev M.E., Solov'ev M.M. Computational chemistry [*Komp'yuternaya khimiya*]. Moscow: SOLON-Press. 2005. 336 p. [In Rus.].