

DOI: 10.12737/22253

Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Павленко З.В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ*

yrndo@mail.ru

В работе рассмотрены структурно-фазовые превращения в двухкомпонентных железоксидных системах при высокотемпературном воздействии, на примере трехвалентного оксида железа и оксидов кальция и кремния, являющимися одними из основных компонентов цементных связующих. С учетом состава радиационно-защитного композита рассмотрены соотношения $Fe_2O_3:CaO=1:4$ и $Fe_2O_3:SiO_2=1:8$. Структурно-фазовые превращения в Fe_2O_3 в широком температурном интервале способствовали интенсификации твердофазового взаимодействия Fe_2O_3 с компонентами композиционной смеси: влияние кальцита на структуру Fe_2O_3 проявлялось при 700 °С, это приводило к образованию монокальциевого феррита, который по мере обогащения системы CaO (800–960 °С) переходил в двухкальциевый феррит. Ионы кальция способствовали стабилизации $[Fe^{+3}O_4]$ -координационной формы в интервале 500–1000 °С, структура образующихся ферритов была неоднородной; в системе $Fe_2O_3-SiO_2$ происходило образование твердого раствора внедрения гематита в кремнезем в широком температурном интервале (900–1300 °С). До 1300 °С в данной системе химический соединений не обнаружено.

Ключевые слова: оксиды железа, гематит, двухкомпонентные системы, оксид кальция, оксид кремния, термическое воздействие, структурно-фазовые превращения.

Введение. Для обеспечения безопасности эксплуатации ядерных реакторов АЭС и ядерных энергетических установок (ЯЭУ) требуются материалы не только с высокой поглощающей способностью гамма- и нейтронного излучения, но и возможностью длительной эксплуатации при высоких радиационно-термических нагрузках без изменения физико-механических и радиационно-защитных свойств. В этом направлении широкое применение нашли железоксидные материалы на основе обогащенных железорудных концентратов КМА, обладающие за счет повышенного содержания атомов железа высокими радиационно-защитными свойствами по отношению к гамма излучению [1].

Другой особенностью оксидов железа является их реакционно-способность и возможность образования новых фаз с компонентами цементных связующих радиационно-защитных композитов при радиационно-термическом воздействии, за счет разогрева материала при поглощении высоких доз гамма излучения. Это свойство железоксидных материалов наиболее ценно при создании несущих конструкционных материалов радиационной защиты, подверженных одновременному воздействию физико-механических и термических нагрузок [2].

В связи с этим, в данной работе авторами рассмотрены структурно-фазовые превращения в двухкомпонентных железоксидных системах при высокотемпературном воздействии, на при-

мере трехвалентного оксида железа и оксидов кальция и кремния, являющимися одними из основных компонентов цементных связующих.

Методика. Для исследований использовался высушенный при 110 °С оксид железа в виде альфа формы гематита $\alpha-Fe_2O_3$ с содержанием основного компонента 98,3 % и межплоскостным расстоянием 2,706; 2,522; 2,212; 1,845; 1,692; 1,48; 1,49 Å. С учетом состава радиационно-защитного композита рассмотрены соотношения $Fe_2O_3:CaO=1:4$ и $Fe_2O_3:SiO_2=1:8$. Исследования проводились методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термогравиметрическим методом (ДТА и ДТГ).

Основная часть. Твердофазовое взаимодействие в смеси начиналось около 500 °С. Интенсивность отражений в РФА для кальцита (d/n, Å 2,501; 2,287; 2,094; 3,038) и гематита (d/n, Å 2,522; 1,475) снижалась, а потеря массы смеси при 500 °С возрастала. В связи с тем, что диссоциация кальцита при этой температуре практически не наблюдается [3], потеря массы смеси может быть вызвана началом протекания реакции образования монокальциевого феррита:



Термодинамически реакция (1) в указанных условиях возможна ($\Delta G_{500} = -34,5$ КДж/моль) и с повышением температуры вероятность ее возрастает.

Анализ ИК-спектров подтверждает проте-

кание твердофазового взаимодействия в смеси при 500 °С и существенное влияние кальцита на структуру Fe_2O_3 . Так полосы поглощения при 520 и 450 см^{-1} , наблюдаемые для термообработ

танного при 500°С гематита, смешались соответственно до 540 и 475 см^{-1} , что связано с уменьшением межатомных расстояний связи Fe-O (рис. 1).

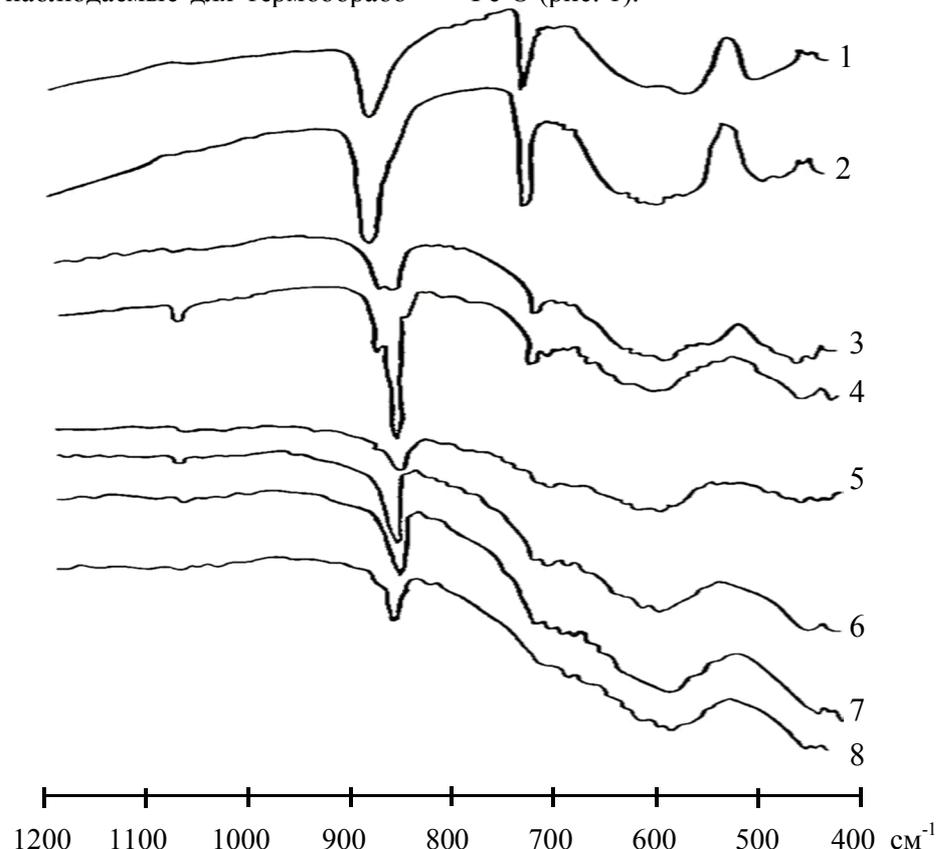


Рис. 1. ИК-спектры системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$: 1 – 500 °С; 2 – 600 °С; 3 – 700 °С; 4 – 800 °С; 5 – 900 °С; 6 – 1000 °С; 7 – 1100 °С; 8 – 1200 °С

Обращает на себя внимание тот факт, что взаимодействие оксида железа с кальцитом происходило в период полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (500 °С).

При температуре выше 650 °С начинался процесс диссоциации кальцита, который интенсивно протекает при 800–900 °С. По данным ДТА максимальная скорость диссоциации CaCO_3 наблюдается при 880 °С (рис. 2) и завершается при 960 °С. При этом полоса поглощения $[\text{CO}_2^-]$ при 870 см^{-1} отсутствует.

Реакции образования ферритов кальция значительно интенсифицировались в интервале 800–1000 °С. В этом же интервале температур происходило изменение окраски образцов от красно-бурой до светло-коричневой.

По данным ИК-спектроскопии ферритные фазы, полученные при 800–900 °С неоднородны, с разупорядоченной структурой, что наблюдалось до 1000 °С. При более высоких температурах (1100–1200 °С) структура ферритов становилась более однородной.

Гематит полностью вступал в химическое взаимодействие с кальцитом и оксидом кальция при 1000–1100 °С. Повышение температуры до 1200 °С приводило к возможной ферритизации

системы - выделению Fe_2O_3 . На кривой ДТА в области 1150–1200 °С наблюдался эндотермический эффект, который может быть вызван incongruentным плавлением остатка CaFe_2O_4 , с выделением гематита [4]:



Таким образом, в системе $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образование ферритов кальция происходит в широком температурном интервале от 500 до 1100 °С (табл. 1).

Первичным продуктом являлся монокальциевый феррит CaFe_2O_4 , который образовывался в интервале 500–700 °С в результате взаимодействия Fe_2O_3 с кальцитом. В интервале 700–800 °С происходило взаимодействие CaO с Fe_2O_3 с образованием CaFe_2O_4 . При обогащении системы CaO (800–1000 °С) синтезировался двухкальциевый феррит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

В интервале 500–1000 °С структура ферритов неоднородна, имелись $[\text{FeO}_4]$ и $[\text{FeO}_6]$ -группировки с преобладанием тетраэдрической координационной формы. В интервале 1000–1200 °С структура ферритов становилась более упорядоченной.

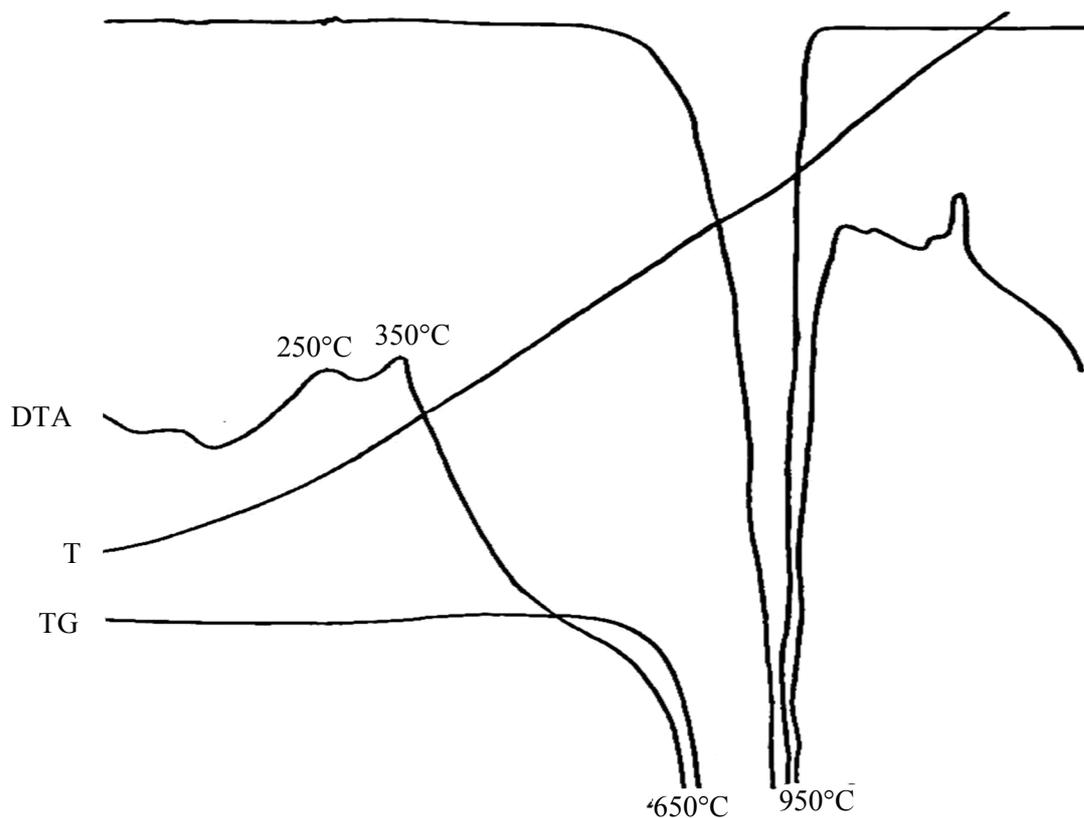
Рис. 2. Дифференциально-термический анализ Fe₂O₃-CaO

Таблица 1

Схема процессов, происходящих в системе CaCO₃ - Fe₂O₃ при нагревании

Процессы	Температура, °C
Начало твердофазового взаимодействия	500
Полиморфное превращение γ -Fe ₂ O ₃ → α -Fe ₂ O ₃	500
Интенсивное образование монакальциевого феррита	500–700
Начало диссоциации CaCO ₃	650
Магнитное превращение γ ↔ α -Fe ₂ O ₃	660
Максимальная скорость диссоциации CaCO ₃	880
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaFe}_2\text{O}_4$	700–800
$2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$	700–800
$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	800–1000
Полное химическое связывание Fe ₂ O ₃	1100

Система Fe₂O₃-SiO₂ имеет ограниченное самостоятельное значение, но очень важна как составная часть многокомпонентных систем. В исследуемой системе нет химических соединений и взаимодействие компонентов отсутствует [5]. В ней не образуется заметное количество твердых растворов.

Представляет интерес при помощи ИК-спектроскопии проследить изменение структуры кварца в присутствии гематита в процессе термообработки компонентной смеси.

В исходном спектре наблюдались полосы поглощения при 1170, 1075 см⁻¹, дублетная полоса 800–780 см⁻¹, полосы при 690, 525 и

460 см⁻¹, характерные для валентных и деформационных колебаний Si-O-Si и O-Si-O связей в кремнекислородном тетраэдре [SiO₄]. Полосу при 780 см⁻¹ приписывают [6] наличию гексагональных колец из тетраэдров [SiO₄], характерных для β-кварца (рис. 3).

Структурные изменения силоксановой связи происходили при температуре выше 500 °C. С одной стороны, это вызвано полиморфным превращением β ↔ α кварца при 575 °C (эндозффект на кривой ДТА рис. 4), которое сопровождается заметным объемным эффектом и увеличением размеров пустот в структуре кварца. С другой стороны, в интервале 500-900 °C проис-

ходили активные структурно-фазовые и магнитные перестройки атомов железа в Fe_2O_3 . Так как структурные перестройки в кварце не завершались при 575°C и продолжались при более вы-

соких температурах, это должно приводить к проявлению эффекта Хедвала, связанного с повышенной реакционной способностью твердых тел во время полиморфных превращений.

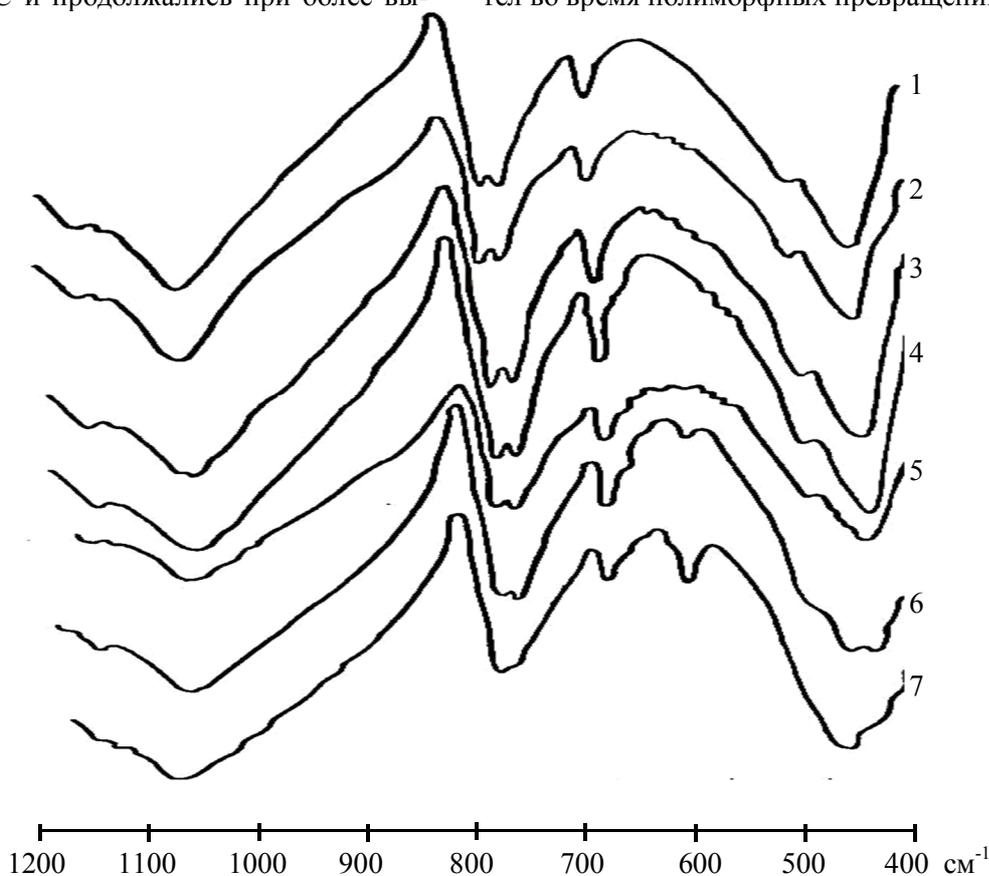


Рис. 3. ИК-спектры образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: 1 – 500°C ; 2 – 700°C ; 3 – 900°C ; 4 – 1000°C ; 5 – 1100°C ; 6 – 1200°C ; 7 – 1300°C

В результате проведенных исследований установлено, что определенное твердсфазовое взаимодействие Fe_2O_3 с SiO_2 имело место. Так в интервале $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ происходило уменьшение интенсивности полосы поглощения при 780 см^{-1} , а основная полоса мостиковых колебаний связей Si-O в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (максимум поглощения 1075 см^{-1}) уширялась (рис. 3).

Зафиксированные изменения в ИК-спектре смеси могут быть результатом миграции ионов Fe(III) из обменных позиций оксида железа в структуру кремнезема, так как в индивидуальном кремнеземе отмеченные изменения в ИК-спектре не обнаружены. Вхождение ионов Fe(III) в силикатную сетку возможно как в вакантные позиции в структуре нагретого кварца, так и в позицию $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, замещая их на $[\text{FeO}]$ -тетраэдры. В качестве компенсатора заряда тетраэдра $[\text{FeO}_4]$ может выступать шестикоординированный ион Fe(III).

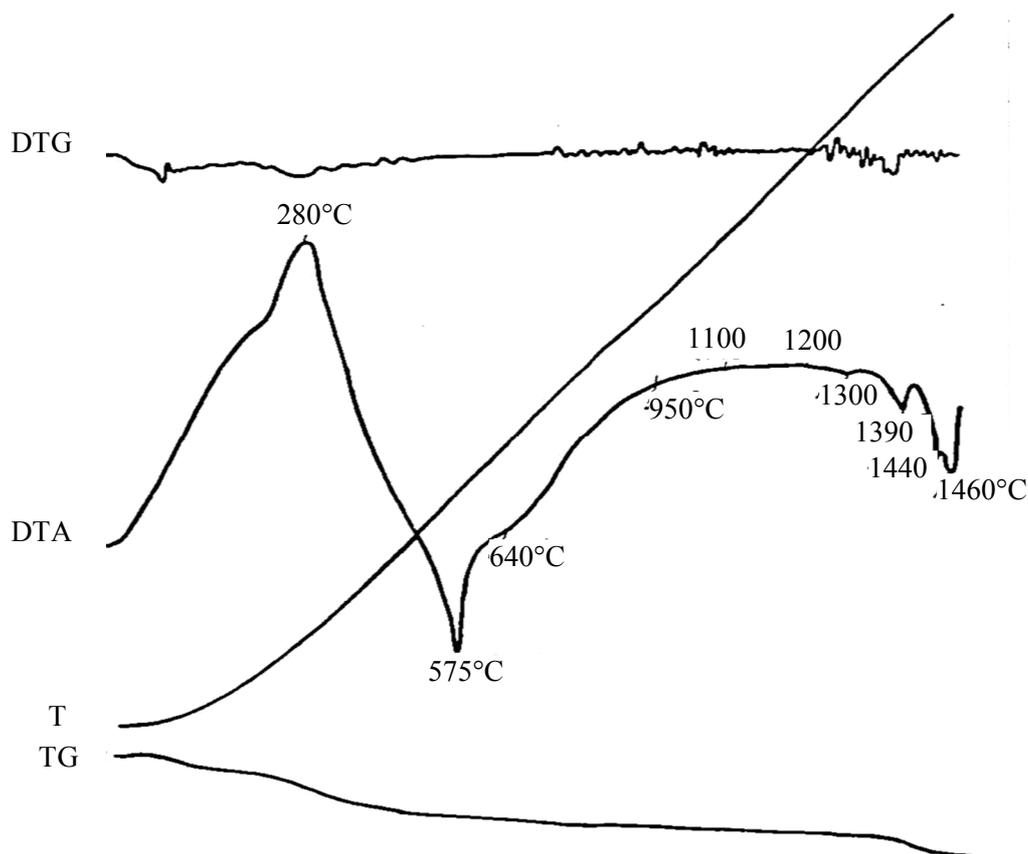
Более уширенный характер полосы в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ может указывать на образование железосодержащих комплексокластеров. Предполагаемый кластер может

быть построен и вписан в силикатную сетку по схеме:



Кластерообразованию могут способствовать отмеченные в гематите при 850°C структурные перестройки атомов железа в $[\text{FeO}_6]$ -позиции.

В интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ максимум основной полосы поглощения 1075 см^{-1} смещался в высокочастотную область к 1090 см^{-1} т.е., согласно [7], происходило возрастание степени полимеризации кремнекислородного каркаса. При $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ полоса поглощения уширялась; происходило формирование полос при $475\text{--}420\text{ см}^{-1}$, которые указывали на различную симметрию ионов Fe(III) в $[\text{FeO}_6]$ -октаэдрах. Кроме того, в ИК-спектре смеси, термообработанной при $700\text{--}1100^\circ\text{C}$, зафиксированы слабые полосы поглощения в области $650\text{--}550\text{ см}^{-1}$, которые относят к тетраэдрическим группам железа $[\text{FeO}_4]$. При этом линия 580 см^{-1} характерна для магнетита. При высоких температурах магнетит не проявлялся.

Рис. 4. Дериватограмма образца системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Начиная с 1100 °С происходило формирование кристобалита (полоса поглощения 625 см^{-1} и отражение $d/n=4,04\text{ \AA}$). Одновременно с формированием кристобалита шло уменьшение содержания Fe_2O_3 (основная линия $3,71\text{ \AA}$ в РФА уменьшалась ~в два раза). Следовательно, можно предположить, что Fe_2O_3 выполнял модифицирующую роль при формировании кристобалита и образовании твердых растворов.

Таким образом, в исследуемой системе установлено, что твердофазовые взаимодействия

между Fe_2O_3 и SiO_2 приводили к образованию твердых растворов внедрения гематита в кремнезем в широком температурном интервале (900–1300 °С) (табл. 2). Подтверждено, что до 1300 °С в данной системе химических соединений не обнаружено. Формирование кристобалита для данного состава смеси происходило выше 1000 °С с одновременным уменьшением содержания Fe_2O_3 , что подтверждает образование твердых растворов и указывает на модифицирующую роль оксида железа.

Таблица 2

Схема процессов, происходящих в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при нагревании

Процессы	Температура, °С
Полиморфное превращение $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	500
Полиморфное превращение кварца $\beta \leftrightarrow \alpha\text{-SiO}_2$	575
Магнитное превращение маггемита $\gamma \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	660
Переход $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	760, 850
Образование активного комплекса-кластера $\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{SiO}_{4/2}]^0 + 3[\text{FeO}_{4/4}]^- + \text{Fe(III)}$	500–900
Взаимодействие кластера с кварцем	700–900
Образование магнетита	1000–1100
Образование кристобалита	1100–1300
Внедрение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в SiO_2 (кр.) с одновременным изменением их кристаллографических параметров	1200–1300

Выводы. Исследованы структурно-фазовые превращения в двухкомпонентных железооксидных системах при высокотемпературном воздействии, на примере трехвалентного

оксида железа и оксидов кальция и кремния, являющимися одними из основных компонентов цементных связующих. С учетом состава радиа-

ционно-защитного композита рассмотрены соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}=1:4$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:8$.

Структурно-фазовые превращения в Fe_2O_3 в широком температурном интервале способствовали интенсификации твердофазового взаимодействия Fe_2O_3 с компонентами композиционной смеси: влияние кальцита на структуру Fe_2O_3 проявлялось при $700\text{ }^\circ\text{C}$, это приводило к образованию монокальциевого феррита, который по мере обогащения системы CaO ($800\text{--}960\text{ }^\circ\text{C}$) переходил в двухкальциевый феррит. Ионы кальция способствовали стабилизации $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$ -координационной формы в интервале $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, структура образующихся ферритов была неоднородной; в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ происходило образование твердого раствора внедрения гематита в кремнезем в широком температурном интервале ($900\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$). До $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в данной системе химический соединений не обнаружено.

**Работа выполнена при поддержке базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект №1300.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Ослабление фотонного и нейтронного излучения железо-магнетито-серпентинитовым радиационно-защитным композитом // Перспективные материалы. 2016. № 10. С. 31–36.
2. Yastrebinskii R.N., Bondarenko G. G., Pavlenko V.I. Radiation resistance of structural radiation-protective composite material based on magnetite matrix // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7. №. 5. Pp. 718–723.
3. Иванов В.П. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1994, 399 с.
4. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. М.: Стройиздат, 1997, 40 с.
5. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем / Л.: Наука, 1989, 822 с.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1997, 173 с.
7. Мороз И.Х. Масленникова Г.Н. Термические превращения кремнезема // Стекло и керамика. 2005. №12. С. 21–23.

Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN TWO-COMPONENT IRON OXIDIC SYSTEMS AT RADIATION AND THERMAL INFLUENCE

In work structural and phase transformations in two-component iron oxidic systems at high-temperature influence are considered, on the example of trivalent oxide of iron and oxides of calcium and silicon, by the being one of the main components of cement binding. Taking into account structure of a radiation protective composite ratios of $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}=1:4$ and Fe_2O_3 are considered: $\text{SiO}_2=1:8$. Structural and phase transformations into Fe_2O_3 in a wide temperature interval promoted an intensification of interaction of the firm phases Fe_2O_3 with components of composite mix: influence of calcite on structure of Fe_2O_3 was shown at $700\text{ }^\circ\text{C}$, it led to formation of monocalcic ferrite which in process of enrichment of the CaO system ($80\text{--}960\text{ }^\circ\text{C}$) passed into two-calcic ferrite. Ions of calcium promoted stabilization $[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$ - a coordination form in the range of $50\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, the structure of the formed ferrite was non-uniform; in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system there was a formation of solid solution of introduction of hematite in silicon dioxide in a wide temperature interval ($900\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$). To $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in this system chemical connections aren't revealed.

Key words: iron oxides, hematite, two-component systems, calcium oxide, silicon oxide, thermal influence, structural and phase transformations

Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: yrndo@mail.ru

Павленко Зоя Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: belpavlenko@mail.ru