

DOI: 10.12737/22714

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 СИСТЕМЕ CaO-FeO И FeO-SiO₂ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ*

yrndo@mail.ru

В работе рассмотрены структурно-фазовые превращения в двухкомпонентных железоксидных системах при высокотемпературном воздействии, на примере двухвалентного оксида железа и оксидов кальция и кремния, являющимися одними из основных компонентов цементных связующих.

С учетом состава радиационно-защитного композита рассмотрены соотношения $FeO:CaO=2:1$ и $FeO:SiO_2=4:1$.

Термообработка системы $FeO:CaO$ в восстановительной среде интенсифицировала диссоциацию кальцита и смещала ее в низкотемпературную область (от 700-1000 °С в окислительной среде до 600-800 °С), что вызвано влиянием железа различной валентности (прежде всего магнетита) на ионную решетку кальцита. При 600 °С происходит образование монокальциевого феррита. По мере обогащения системы CaO в интервале 700-800 °С монокальциевый феррит переходил в двухкальциевый. Образование ферритов происходит при непрерывном изменении валентно-координационного состояния ионов железа и степени ионности и ковалентности химической связи Fe-O в железосодержащих комплексах.

В системе $FeO-SiO_2$ установлено: модификационный переход кварца в кристобалит начинался при 800 °С и интенсивно развивается при 900 °С, против 1200 °С в окислительных условиях; модификационному переходу кварца в кристобалит предшествовало образование кремнезема с частично аморфизированной структурой в интервале 600-700 °С, состоящих из кольцевых структурных элементов из $[SiO_4]$ -тетраэдров.

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

Введение.

Реакции веществ в твердом состоянии представляют большой научный и практический интерес, так как они существенно влияют на появление новых свойств и качество разрабатываемых композиционных материалов, эксплуатируемых при повышенных температурах [1, 2].

Основные заключения о механизме и специфических закономерностях реакций в кристаллических смесях, сформулированные авторами, сводятся к следующему: 1) реакции, возникающие в смесях твердых веществ при их нагревании, протекают за счет непосредственного взаимодействия между зернами компонентов, доказательством чему является наличие реакций при температурах более низких, чем температуры плавления и появления эвтектик; 2) реакции между твердыми веществами идут с выделением тепла. Иначе говоря, между твердыми веществами возможны лишь экзотермические взаимодействия; 3) достижение равновесия в системах, не содержащих твердых растворов, практически невозможно; 4) температура начала реакции соответствует температуре интенсивного обмена местами элементов кристаллических решеток реагирующих веществ и температуре начала спекания; 5) в случае полиморфного превращения одного из компонентов смеси при

относительно низкой температуре химическая реакция начинается и интенсивно протекает в точке этого полиморфного превращения.

Реакции в твердых телах осуществляются, главным образом, за счет перемещения катионов (диффузии). Большая подвижность катионов по сравнению с анионами, по-видимому, обусловлена меньшими величинами энергии активации процессов их диффузии вследствие меньших размеров при равном заряде.

Для систем, образованных оксидами, реакция в твердой фазе сводится к перестройке обычно менее подвижного каркаса (подрешетки) из атомов (ионов) кислорода из начального состояния до соответствующего продукту реакции с одновременным перемещением на более далекие расстояния атомов (ионов) металлических элементов, в результате чего преодолеваются наименьшие стерические и энергетические барьеры и достигается уменьшение термодинамического потенциала (внутренней энергии системы). В работе [3] отмечается, что реакции в твердой фазе всегда протекают до конца, и что обратимых реакций здесь, вероятно, не может быть, хотя они теоретически возможны.

Многочисленными опытами показано, что нельзя кинетические закономерности протекания в определенных условиях одной стадии ре-

акции переносить на всю реакцию, а тем более закономерности одной реакции на все твердофазовые процессы.

В данной работе авторами рассмотрены структурно-фазовые превращения в двухкомпонентных железооксидных системах CaO-FeO и FeO-SiO₂ при высокотемпературном воздействии, оказывающих влияние на основные свойства композиционных материалов на железооксидном наполнителе и цементных вяжущих [4, 5].

Методика. Для исследований использовался высушенный при 110 °С оксид железа в виде магнетита Fe₂O₃·FeO. С учетом состава композиционного материала рассмотрены соотношения FeO:CaO=2:1 и FeO:SiO₂=4:1. Исследования проводились методами рентгено-фазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термогравиметрическим методом (ДТА и ДТГ).

Основная часть. Рассмотрим структурно-фазовые превращения в двухкомпонентной системе CaO-FeO.

С учетом состава композита соотношение CaO : FeO = 1 : 2.

Термообработка смеси CaCO₃ - FeO при пониженных температурах (300–400 °С) приводила к окислению незначительной части вюстита до гематита α-Fe₂O₃ (d/n 2,694, 2,513 Å). По данным [6] в процессе термообработки оксидов железа увеличивается концентрация вакансий в их решетке, что облегчает миграцию ионов железа.

ИК-спектр смеси, термообработанной при 500 °С, характеризовался интенсивными полосами поглощения при 870 см⁻¹ – [CO₃²⁻], 710 см⁻¹ – [OH] и рядом неглубоких полос в области 650–500 см⁻¹.

В результате термообработки состава в интервале 600–800 °С, наблюдались существенные изменения в ИК-спектре: в области 600–550 см⁻¹ происходило уширение полосы поглощения и снижение ее интенсивности, что может быть вызвано разупорядочением связи Fe–O в [FeO₄] - комплексе и образованием ассоциатов шпинелидной структуры Fe²⁺–O–Fe³⁺ типа магнетита (полоса при 590 см⁻¹).

Данные ФМ подтверждали образование небольшого количества магнетита в системе при 600 °С (d/n 2,536; 1,612; 1,479 Å). В интервале 700–800 °С содержание магнетита снижалось, что могло быть обусловлено как его восстановлением, так и участием в твердофазовом взаимодействии с кальцитом и CaO.

Интенсивная диссоциация кальцита наблюдалась в интервале 600–700 °С и завершалась при 800 °С (исчезала полоса поглощения при

870 см⁻¹ рис. 1), тогда как в окислительной среде диссоциация кальцита происходила в более высокотемпературной области (интенсивная в интервале 700–800 °С и завершалась при 1000 °С). Свободная CaO (d/n 2,39; 2,763; 1,695 Å) наблюдалась при температуре выше 700 °С, следовательно, в интервале 600–700 °С образовавшаяся CaO активно взаимодействовала с оксидами железа, особенно с магнетитом. Термодинамические расчеты подтверждали высокую вероятность твердофазового взаимодействия магнетита с CaO $\Delta G_{600\text{ }^\circ\text{C}} = -71,5$ КДж/моль. Происходило, начиная с 600 °С, образование монокальциевого CaFe₂O₄ (d/n 2,66; 2,52; 1,51 Å), а при 700 °С двухкальциевого Ca₂Fe₂O₅ (d/n 2,68; 2,799; 2,71 Å) ферритов. В окислительной среде, вследствие затруднительной диссоциации кальцита образование ферритов кальция происходило в более высокотемпературной области (800–900 °С).

Образование ферритов кальция сопровождалось непрерывным изменением валентно-координационного состояния ионов железа и изменением степени ионности и ковалентности химической связи Fe-O в [FeO₄] и [FeO₆] - узлах.

Процесс завершения диссоциации кальцита при 800 °С совпадал с температурой начала выделения незначительного количества металлического железа, что может быть результатом восстановления ферритов кальция [6]. Согласно [7] в присутствии CaO вюстит становится менее стабильным и также восстанавливается до Fe_{мет.} РФА термообработанной смеси при 900–1000 °С показал некоторое увеличение интенсивности отражений для CaO и Fe_{мет.}

Таким образом: термообработка смеси в восстановительной среде интенсифицировала диссоциацию кальцита и смещала ее в низкотемпературную область (от 700–1000 °С в окислительной среде до 600–800 °С), что вызвано влиянием железа различной валентности (прежде всего магнетита) на ионную решетку кальцита; при 600 °С происходило образование монокальциевого феррита. По мере обогащения системы CaO в интервале 700–800 °С монокальциевый феррит переходил в двухкальциевый. Образование ферритов происходило при непрерывном изменении валентно-координационного состояния ионов железа и степени ионности и ковалентности химической связи Fe-O в железо-содержащих комплексах.

Рассмотрим структурно-фазовые превращения в двухкомпонентной системе FeO- SiO₂.

Содержание компонентов в системе соответствует отношению FeO- SiO₂= 4:1.

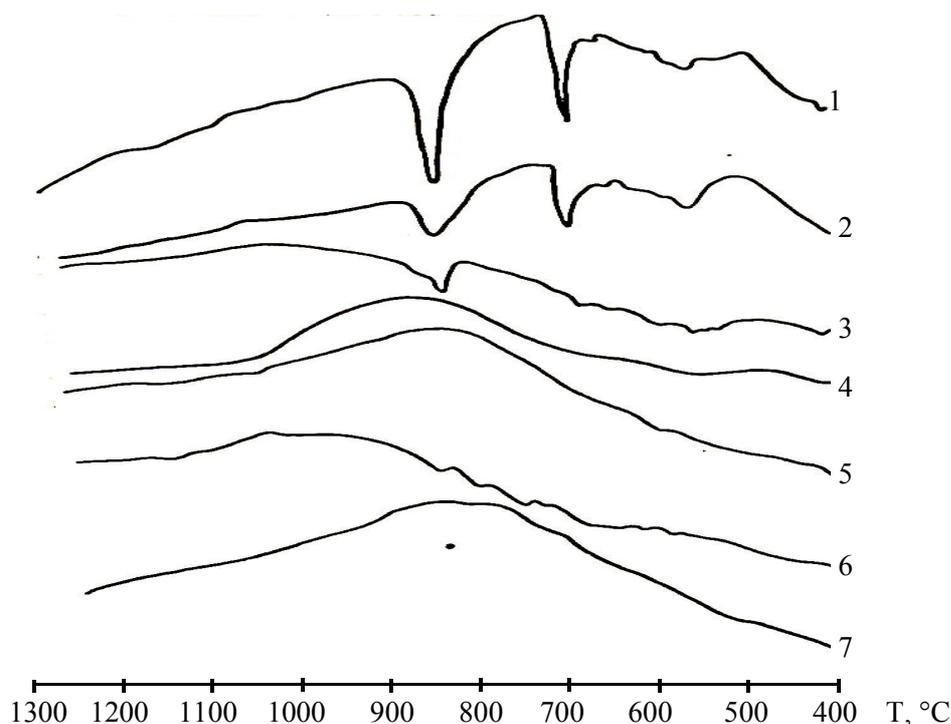


Рис. 1. ИК-спектры образцов системы CaO-FeO: 1 – 500 °С; 2 – 600 °С; 3 – 700 °С; 4 – 800 °С; 5 – 900 °С; 6 – 1000 °С; 7 – 1100 °С

Следует отметить, что исследуемая система, как и предыдущие, не являлась строго бинарной, так как в ней присутствовали FeO и небольшое количество Fe_2O_3 . Известно [2], что в системе FeO- SiO_2 при атмосферном давлении образуется только одно соединение - ортосиликат железа Fe_2SiO_4 (фаялит). Методом ИК-спектроскопии были проведены исследования по влиянию оксидов железа на структурную характеристику $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, а также полиморфные превращения кварца в процессе термообработки в восстановительной среде.

По характеру ИК-спектров общим для структуры кварца являлось наличие слоев, состоящих из шестерных колец $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров (полоса поглощения при 770 см^{-1}). Характер изменения этой полосы в процессе нагревания от 500 до 700 °С свидетельствовал об увеличении содержания шестичленных колец $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров (рис. 2), что не имело место при окислительной термообработке (система Fe_2O_3 - SiO_2).

Изменение структуры кварца при 600–900 °С отражалось на структуре ближайших $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, о чем свидетельствовало уширение максимума поглощения в области $1075\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Причем, смещение максимума поглощения 1075 см^{-1} происходило в высокочастотную область спектра, что указывало на формирование микроучастков с повышенной степенью полимеризации $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров. В этом же температурном интервале при окислительной термообработке (система Fe_2O_3 - SiO_2)

наблюдалось более слабое уширение максимума поглощения, причем в низкочастотную область ИК-спектра $1070\text{--}1075 \text{ см}^{-1}$.

Возникновение при 800 °С интенсивной полосы поглощения при 625 см^{-1} в ИК спектре и отражения $d/n = 4,04 \text{ \AA}$ РФА указывало на образование β -кристобалита, который, согласно [8], состоит из слоев шестичленных колец. По данным РФА при 800 °С в системе начиналось выделение незначительного количества металлического железа ($d/n = 2,025 \text{ \AA}$).

Следовательно, FeO способствовал формированию в интервале 600–700 °С кольцевых структурных элементов каркаса $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров, а при 800 °С активно формировалась модификация β -кристобалита. В окислительных условиях начало образования кристобалита зафиксировано при более высокой температуре 1100 °С и данный процесс значительно развивался при температуре выше 1200 °С. Это свидетельствовало о том, что модификационный переход кварц \rightarrow кристобалит интенсивнее происходил в присутствии ионов Fe(II), что может быть вызвано высокой деполимеризующей способностью ионов Fe(II) на силикатный каркас [8].

Следует отметить, что тридимит не был обнаружен во всем изучаемом температурном интервале, как в окислительных, так и в восстановительных условиях.

В интервале 800–900 °С, по данным РФА, происходило образование фаялита Fe_2SiO_4 (d/n 2,83; 2,57; 2,59; 1,78 Å) за счет твердофазово-

го взаимодействия вюстита с образующимся кристобалитом:

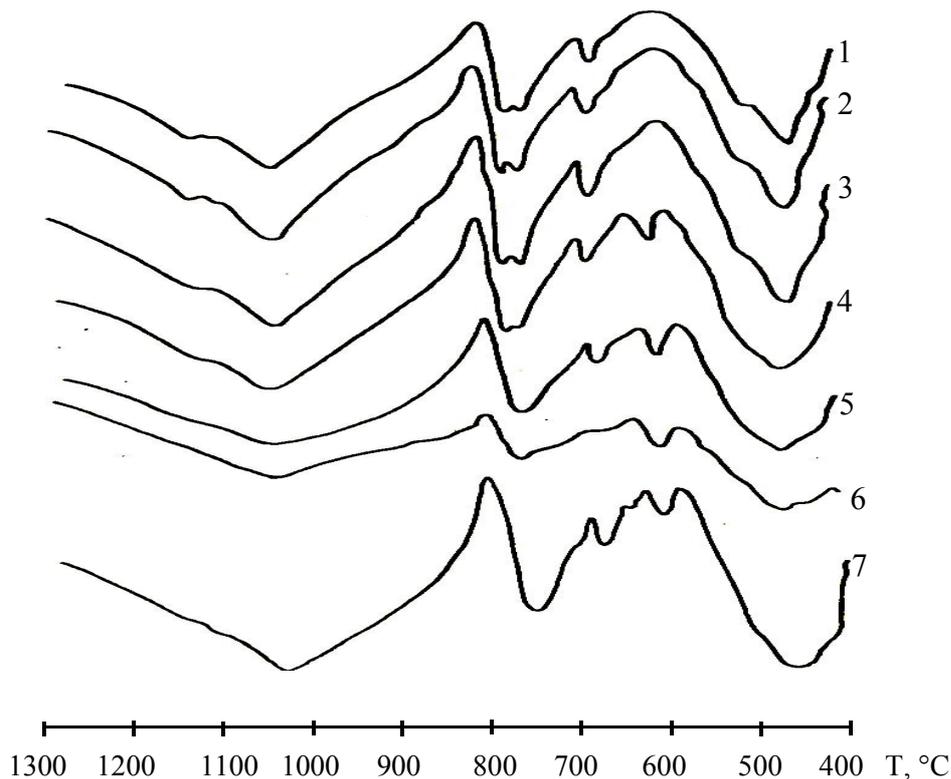


Рис. 2. ИК-спектры образцов системы FeO- SiO₂: 1 – 500 °С; 2 – 600 °С; 3 – 700 °С; 4 – 800 °С; 5 – 900 °С; 6 – 1000 °С; 7 – 1100 °С

Данной реакции способствует относительно открытый каркас [SiO₄]- тетраэдров в кристобалите по сравнению с кварцем [8]. Кроме того, согласно правилу Хедвала, реакционная способность компонентов увеличивается в процессе их полиморфных превращений. Вполне возможное взаимодействие магнетита с SiO₂ с образованием фаялита, по-видимому, носит ограниченный характер в связи с интенсивным восстановлением магнетита до вюстита в интервале 800–900 °С. Характеристическая для магнетита полоса поглощения при 590 см⁻¹ просматривалась до 800 °С.

В интервале 1000-1200 °С содержание фаялита резко снижалось, по-видимому, за счет его восстановления с выделением Fe_{мет.}. В ИК-спектрах интенсивность всех полос поглощения значительно возрастала с формированием четких максимумов поглощения [SiO₄]- тетраэдров. Начиная с 900 °С в отличие от системы Fe₂O₃-SiO₂, наблюдался твердый спек образцов, появление жидкой фазы во всем изучаемом температурном интервале не наблюдалось.

Таким образом, в системе FeO- SiO₂ установлено: модификационный переход кварца в кристобалит начинался при 800 °С и интенсивно развивался при 900 °С, против 1200 °С в окислительных условиях; модификационному пере-

ходу кварца в кристобалит предшествовало образование кремнезема с частично аморфизированной структурой в интервале 600–700 °С, состоящих из кольцевых структурных элементов из [SiO₄]- тетраэдров.

Выводы

1. Термообработка образца системы FeO-SiO₂ в восстановительной среде способствовала формированию в интервале 600–700 °С кремнезема, с частично аморфизированной структурой и последующим при 800 °С (начало) и выше фазовым переходом кварца в кристобалит, что примерно на 400 ниже, чем в условиях окислительной термообработки. Температура 800 °С являлась началом образования фаялита.

2. В композиционной смеси системы CaO-FeO диссоциация кальцита начиналась около 500 °С и завершалась на 150° ниже (800 °С) по сравнению с окислительной термообработкой.

3. Восстановительные условия термообработки обеспечивали более интенсивное химическое связывание кремнезема, чем окислительные. Этому способствовало образование магнетита при 500 °С и полиморфное превращение кварца в кристобалит при 800 °С.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-41-08059.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазовые реакции. М.: Химия, 1998, 359 с.
2. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / М.: ИЛ, 1982, 275 с.
3. Garner W. Chemistry of the solid state. London, Butterworth Sci Publ., 1985, p. 154.
4. 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.
5. 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.
6. Ростовцев С.Т. Кинетика газового восстановления оксидов железа и некоторые возможности интенсификации процесса // Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981, С. 42–47.
7. Леонтьев Л.И., Чуфаров Г.И. О кинетике и механизме восстановления ферритов кальция // Ж.Н.Х. 1982. №1. С. 25–29.
8. Лазарев Л.И. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1988, 348 с.

Yastrebinsky R. N., Pavlenko Z. V.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN THE FeO-SiO₂ CaO-FeO I SYSTEM AT INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURES

In work structural and phase transformations in two-component the iron oxides systems are considered at high-temperature influence, on the example of bivalent 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 FeO:CaO =2:1 and FeO:SiO₂=4:1 are considered. Heat treatment of the FeO:CaO system in the recovery environment intensified dissociation of calcite and displaced her to the low temperatures area (from 700-1000 °C in the oxidizing environment to 600–800 °C) that is caused by influence of iron of various valency (first of all magnetite) on an ionic lattice of calcite. At 600 °C there is a formation of monoclinic ferrite. In process of enrichment of the CaO system in the range of 700–800 °C monoclinic ferrite passed into two-clinic. Formation of ferrite happens at continuous change of a valent and coordination condition of ions of iron and degree of an ionost and covalence of a chemical bond of Fe-O in ferrous complexes. In the FeO-SiO₂ system it is established: modification transition of quartz in kristobalit began at 800 °C and intensively develops at 900 °C, against 1200 °C in oxidizing conditions; to modification transition of quartz in kristobalit formation of silicon dioxide with partially amorphous structure in the range of 600–700 °C consisting of ring structural elements from [SiO₄]- tetrahedrons preceded.

Keywords: iron oxides, vyustit, magnetite, 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