

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК P_2O_5 НА СТРУКТУРУ РАСПЛАВОВ $(SiO_2)_k(CaO)_l$

И.А. Бабина, О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов

Представлены результаты модельного эксперимента по исследованию влияния добавок P_2O_5 (1÷12 моль%) на распределение структурных фрагментов по размерам и составу для основных, нейтральных и кислых расплавов системы SiO_2-CaO . Проведено сопоставление с ранее полученными результатами для расплавов SiO_2-MgO . Модельный эксперимент основан на результатах расчетов квантовохимическим методом МПДП и молекулярно-статистическим методом Монте-Карло.

Оксидные расплавы, используемые в металлургическом производстве, обладают широким диапазоном физико-химических свойств, таких как, вязкость, плотность, электропроводность и т.д., которые обусловлены их структурой. Основной способ получения расплава, удовлетворяющего определенным требованиям с точки зрения физико-химических и связанных с ними технологических, экономических, экологических аспектов их получения является подбор компонентов и определение их оптимального соотношения. Существенно сократить поиск нужного состава можно проведением предварительного компьютерного эксперимента по изучению взаимосвязи структуры и состава расплавов.

Подобная задача может быть решена с использованием комплексного метода, объединяющего квантовохимический анализ и молекулярно-статистические расчеты методом Монте-Карло [1]. С использованием метода Монте-Карло ранее были изучены многие бинарные системы, образованные из основных компонентов металлургических шлаков [2]. Здесь можно выделить системы, содержащие оксид-сеткообразователь (Si, B, Al, P) и оксид-модификатор (Ca, Me, Na, Li) [3], и системы, содержащие два оксида-сеткообразователя [4]. Отдельные расчеты проведены для систем, содержащих три и более оксида [5, 6].

В работе [7] было показано, что введение небольшого количества P_2O_5 существенно изменяет структуру расплавов системы SiO_2-MgO .

Для проверки общности данного факта в настоящей работе изучено влияние добавок P_2O_5 (до $x = 12$ моль%) на структуру трех групп расплавов системы SiO_2-CaO с соотношением содержаний CaO к SiO_2 равным: 1,5 (основные), 1,0 (нейтральные), 0,75 (кислые) оксиды. Использована процедура моделирования та же, что и в работе [7], отдельные этапы которой подробно изложены в работах [2, 5, 6].

Распределение атомов кислорода по их роли в процессе структурообразования расплавов, соответствующих основности 1,5 представлено на рис. 1.

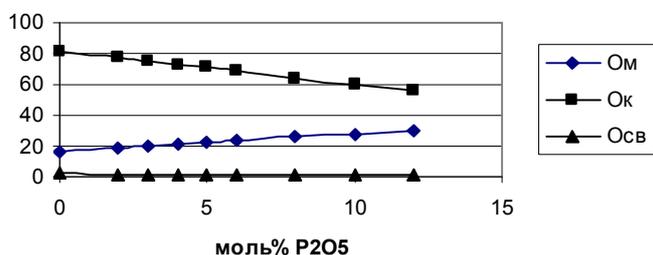


Рис. 1. Зависимость относительного числа атомов кислорода различного типа от количества P_2O_5 , добавленного в расплав с отношением l/k равным 1,5 – (основные шлаки): $O_{и}$ – мостиковые атомы; $O_{к}$ – концевые атомы; $O_{св}$ – свободные атомы кислорода

Из рис. 1 следует, что в основных шлаках в исследованной области составов P_2O_5 вместе с SiO_2 является сеткообразователем. Общая связность структуры практически линейно возрастает с увеличением содержания P_2O_5 . Интересно, что с увеличением содержания P_2O_5 до 10 моль%

Химия

Число концевых атомов кислорода соответственно уменьшается. При этом число связей $P-O_K-Ca$ увеличивается таким образом, что при некотором значении x_2 (табл. 7) число связей $Si-O_K-Ca$ и $P-O_K-Ca$ становится равным.

Во всех расплавах с ростом x быстро увеличивается число элементарных ионов PO_4^{3-} . Данные по этим группировкам для $x = 10$ также обобщены в табл. 7.

Таким образом, в трех исследованных группах расплавов P_2O_5 способствует увеличению степени полимеризации. Одновременное увеличение числа элементарных группировок PO_4^{3-} свидетельствует об увеличении степени неоднородности или даже некотором расслоении расплава. При малых содержаниях P_2O_5 происходит рост кремнеземных областей. Анализ изменения распределения по структурным фрагментам показывает также, что вновь образующиеся мостиковые связи объединяют преимущественно цепочки или области примерно равного размера. Этим можно объяснить немонотонность зависимостей на рис. 4, 5. При достаточно больших размерах этих областей начинается их объединение за счет связей $Si-O_M-P$ или проникновение атомов P в $Si-O_i-Si$ сетку и начало формирования совместной сетки связей.

Образование структурных фрагментов за счет связей $P-O_i-P$ в исследованной области составов не происходит. Свободный кислород в изученных расплавах также не регистрируется, т.е. весь CaO задействован в концевых связях.

Таблица 7

Характеристики, отражающие влияние добавок P_2O_5 на структуру расплавов SiO_2-CaO и SiO_2-MgO

	Щелочные $l/k=1,5$	Нейтральные $l/k=1$	Кислые $l/k=0,7$
Начальное число мостиковых атомов кислорода в связях $Si-O_M-Si$ (SiO_2-CaO/SiO_2-MgO)	16,59/25	33,41/36	48,04/49,5
Увеличение числа O_M в интервале $x = 1 \div 10$ (моль% P_2O_5) (SiO_2-CaO/SiO_2-MgO)	11,3/9	7,29/9	3,38/3
Начало образования связей $Si-O_M-P$, x_1 (SiO_2-CaO)	6	4	3
Содержание P_2O_5 , при котором число связей $Si-O_K-Ca$ и $P-O_K-Ca$ становится равным x_2	10	8	7
% атомов кислорода в составе элементарных ионов PO_4^{3-} при $x = 10$ (SiO_2-CaO/SiO_2-MgO)	32/14,9	23/14,37	17,5/23,4

По данным табл. 7 наиболее быстро число мостиковых атомов кислорода и число ионов PO_4^{3-} возрастает в щелочных расплавах. Наоборот, образование совместной сетки связей начинается быстрее в кислых шлаках, в них же при меньшем содержании P_2O_5 сравнивается количество связей $Si-O_K-Ca$ и $P-O_K-Ca$.

Из результатов проведенного ранее эксперимента [7] и полученных в данной работе следует, что для оксидов систем SiO_2-MgO и SiO_2-CaO добавки P_2O_5 приводят к увеличению степени полимеризации вне зависимости от основности; полимеризующее влияние фосфора возрастает с увеличением степени основности. При этом в качестве критерия степени полимеризации выбрана величина, которая определяется отношением чисел мостиковых и концевых атомов кислорода. Однако изменения структуры с точки зрения распределения по размерам и составу комплексов в системах SiO_2-MgO и SiO_2-CaO качественно различны. В системе SiO_2-MgO при добавлении P_2O_5 процесс «полимеризации» преимущественно идет за счет образования связей $Si-O-P$, тогда как в системе SiO_2-CaO преобладающим является образование связей

Si–O–Si. Естественно, что при этом число элементарных ионов PO_4^{3-} больше в системе SiO_2 –CaO, а число ионов SiO_4^{4-} больше в системе SiO_2 –MgO.

В качестве отличия, можно отметить, также присутствие, хоть и в небольших количествах, свободного кислорода в системе SiO_2 –MgO. Тогда как во всем исследованном интервале составов свободный кислород в системе SiO_2 –CaO практически отсутствует.

Литература

1. Модельное исследование расплавов CaF_2 – Al_2O_3 и CaF_2 – SiO_2 /Б.С. Воронцов, С.Г. Комогорова, С.А.Истомин, О.И. Бухтояров // Расплавы. – 2002. – № 2. – С. 88–94.
2. Бухтояров О.И. Исследование оксидных расплавов методом Монте-Карло // Известия АН СССР. – Металлы. – 1991. – №4. – С. 124–129.
3. Бухтояров О.И., Курлов С.П., Лепинских Б.М. Прогнозирование структуры и термодинамических свойств расплавов системы CaO– SiO_2 методом Монте-Карло // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – № 11. – С. 1–4.
4. Бухтояров О.И., Лепинских Б.М., Вяткин Г.П. Прогнозирование структуры расплавов системы SiO_2 – B_2O_3 методом машинного моделирования // Известия вузов. Черная металлургия. – 1987. – № 12. – С. 1–4.
5. Расчет теплоты смешения и структурных группировок в расплавах системы CaO– Al_2O_3 – SiO_2 методом Монте-Карло / О.И. Бухтояров, Школьник Я.Ш., Смирнов Л.А., Курлов С.П. // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – Вып. 6. – С. 45–49.
6. Бухтояров О.И., Воронцов Б.С., Комогорова С.Г. Исследование структуры расплавов системы SiO_2 – B_2O_3 –CaO–MgO в модельном эксперименте // В кн. «Труды Всероссийской научно-практической конференции «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии». – Новокузнецк, 2001. – С. 143–151.
7. Бухтояров О.И., Воронцов Б.С., Комогорова С.Г. Исследование структурных особенностей системы MgO– SiO_2 – P_2O_5 методом Монте-Карло // Тезисы докладов XI конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Екатеринбург. – 1998. – Т. 1. – С. 12.