

# ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

*О. Н. Королева, В. Н. Быков*

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Россия, koroleva@mineralogy.ru*

Физико-химические методы исследования позволяют нам получать данные о составе и структуре силикатных систем в диапазоне температур и давления, определяемом возможностями приборов. Термодинамическое моделирование, как метод исследования, позволяет изучать многокомпонентные расплавы в условиях близких к природным, задавая в качестве входных параметров состав и температуру. В качестве основы для термодинамических расчетов была использована термодинамическая модель, основанная на теории идеальных ассоциированных растворов [Шахматкин, Ведищева 1998; Vedishcheva, Shakhmatkin, 2001].

Одна из моделей структуры расплавов [Maekawa et al. 1991; McMillan, Wolf 1995; Быков и др. 1990], которая получила широкое распространение в последнее время, связана с описанием локальной структуры силикатных расплавов как совокупности кремнекислородных тетраэдров с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода ( $Q^n$  – единицы, где  $n$  – число мостиковых атомов кислорода). Эти структурные единицы разной степени полимеризации лежат в основе кристаллохимии силикатов и, соединяясь друг с другом мостиковыми связями, образуют сложные анионы в расплавах или беспорядочную сетку в стеклах. При таком описании структуры силикатных систем, необходимо определить какие структурные единицы, и в каком количестве присутствуют в расплавах в зависимости от состава и температуры. Преимущество такого подхода в значительной степени связано с тем, что концентрации структурных единиц  $Q^n$  могут быть определены экспериментально методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и спектроскопии комбинационного рассеяния, что позволяет сопоставлять результаты и при необходимости откалибровать модель.

Целью работы являлось проведение термодинамических исследований модельных силикатных расплавов. Было проведено изучение влияния состава и температуры на структуру расплава системы  $Na_2O-SiO_2$  в широком диапазоне составов. Кроме того, термодинамическая модель тестировалась на системах  $M_2O-SiO_2$ , где  $M = K, Na, Li$  и  $K_2O-Na_2O-SiO_2$ .

## *Система $M_2O-SiO_2$ , где $M = K, Na, Li$*

Равновесие между структурными единицами в расплаве состава 33 мол. %  $M_2O$  × 67 мол. %  $SiO_2$  может быть представлено следующей реакцией диспропорционирования:



Константа равновесия реакции (1) определяется следующим образом:

$$k = \frac{N_2 \cdot N_4}{N_3^2} \quad (2)$$

где  $N_n$  – концентрация структурных единиц  $Q^n$ .

Константа равновесия  $k$  может быть рассчитана из изменения свободной энергии Гиббса реакции диспропорционирования (1):

$$\ln k = -\Delta G_p / RT, \quad (3)$$

где  $\Delta G_p$  – изменение свободной энергии реакции (1).

В работе [Hess 1990] показано, что энергетика процессов взаимодействия в силикатных системах во многом определяется «короткодействующими» силами, так что такое квазикристаллическое приближение может быть использовано для термодинамического описания силикатных расплавов. Термодинамические характеристики соответствующих силикатов были взяты из базы термодинамических данных ФАСТ.

Сопоставление рассчитанных концентраций структурных единиц  $Q^n$  с экспериментально полученными данными показывает, что эти зависимости согласуются друг с другом. При увеличении температуры равновесие реакции (1) смещается вправо для калиево- и натриевосиликатной систем. Это приводит к уменьшению содержания структурных единиц  $Q^3$  и соответственно увеличению концентрации структурных единиц  $Q^2$  и  $Q^4$ .  $Q^n$  – распределение в системе  $Li_2O-SiO_2$  ведет себя противоположным образом, но температурная зависимость этого распределения является достаточно слабой.

#### *Система $Na_2O-SiO_2$*

Реакции диспропорционирования, характеризующие равновесия в натрийсиликатных расплавах во всем диапазоне составов, записываются в виде уравнений:

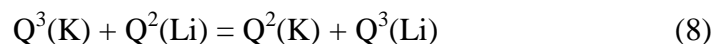


где  $Q^n$  – разные типы тетраэдров, различающиеся по соотношению числа концевых и мостиковых ( $n$ ) атомов кислорода,  $O^{2-}$  – свободные ионы кислорода, не входящие в тетраэдры  $SiO_4$ .

Константы равновесия этих реакций  $k_n$  определяются путем термодинамических расчетов из свободной энергии Гиббса реакций (4) – (7). Термодинамические характеристики соответственных силикатов были взяты из базы термодинамических данных ФАСТ. Аналогично была составлена система из семи уравнений, решением которой является  $Q^n$ -распределение в расплавах натриевосиликатной системы. Сопоставление рассчитанных концентраций структурных единиц  $Q^n$  с экспериментально полученными данными показывает, что эти зависимости согласуются друг с другом.

#### *Система $K_2O-Li_2O-SiO_2$*

В расплавах системы  $(40\% - x)K_2O \cdot x\% Li_2O \cdot 60\% SiO_2$  присутствуют структурные единицы двух типов  $Q^3$  и  $Q^2$  и, соответственно, распределение катионов-модификаторов может быть описано с помощью следующей обменной реакции:



где  $Q^n(K)$ ,  $Q^n(Li)$  – структурные единицы, координированные катионами  $K$  и  $Li$ .

Константа равновесия этой реакции имеет следующий вид:

$$K = \frac{[Q^2]_K \cdot [Q^3]_{Li}}{[Q^3]_K \cdot [Q^2]_{Li}} \quad (9)$$

Аналогично была составлена система уравнений, решением которой является  $Q^n$ -распределение в расплавах литиевокалиевосиликатной системы. Было показано, что в переохлажденном расплаве (стекле) при температуре 600 К наблюдается упорядоченное распределение катионов-модификаторов. Катионы более сильного основания ( $K^+$ ) преимущественно занимают катионные позиции около структурных единиц  $Q^3$ , а катионы более слабого основания ( $Li^+$ ) – около структурных единиц  $Q^2$ , что особенно от-

четливо проявляется при составе 20 мол. %  $K_2O$  – 20 мол. %  $Li_2O$  – 60 мол. %  $SiO_2$ . Это полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований стекол системы  $K_2O$ – $Li_2O$ – $SiO_2$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [Бобылев и др. 1987], что свидетельствует, в частности о корректности используемого нами термодинамического подхода. При увеличении температуры поведение катиономодификаторов изменяется: в катионном окружении структурных единиц  $Q^2$  появляются катионы  $K^+$ , а в катионном окружении структурных единиц  $Q^3$  появляются катионы  $Li^+$ . Концентрация структурных единиц  $Q^2(K)$  и  $Q^3(Li^+)$  увеличивается, а концентрация структурных единиц  $Q^3(K)$  и  $Q^2(Li^+)$  соответственно уменьшается с ростом температуры. Эти изменения направлены в сторону более случайного распределения катиономодификаторов между структурными единицами  $Q^n$ , что соответствует уменьшению упорядоченности в изученной катионно-анионной силикатной системе с увеличением температуры.

Проведенные исследования показали, что термодинамическое моделирование, основанное на модели идеальных ассоциированных растворов в квазикристаллическом приближении, может быть использовано для определения локальной структуры ( $Q^n$ -распределения) силикатных расплавов в зависимости от состава и температуры.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 07-05-96046) и грантом РНП 2.1.1/5741.*

### Литература

- Шахматкин Б. А., Ведищева Н. М.* Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // Физ. и хим. стекла, 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344.
- Vedishcheva N. M., Shakhmatkin B. A., Wright A. C.* Thermodynamic modelling of the structure of glasses and melts: single-component, binary and ternary systems // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 293–295. P. 312–321.
- Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. and Yokokawa T.* The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}Si$  MAS-NMR // J. Non-Cryst. Solids, 1991. V. 127. P. 53–64.
- McMillan P. F., Wolf G. H.* Vibrational spectroscopy of silicate melts // Rev. Mineral. 1995. V. 32. P. 247–316.
- Быков В. Н., Анфилогов В. Н., Бобылев И. Б., Березикова О. А.* Структура щелочно-силикатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Расплавы, 1990. № 2. С. 31–37.
- Hess P. S.* Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melts // Rev. Mineral. 1995. V. 32. P. 145–189.
- Бобылев И. Б., Быков В. Н., Анфилогов В. Н.* Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения // Геохимия, 1987. № 5. С. 732–736.