

С.В. Єзікова

Вплив температури на структурне перетворення міцелярних комплексів в оксидних розплавах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Херсонський державний університет

Дериватографічним методом отримані екстремальні залежності структурних перетворень у високотемпературному оксидному розчині системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ та зроблені висновки о будові цих розчинів.

Ключові слова:

Стаття поступила до редакції 05.07.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Рідкий стан системи – це проміжний стан між кристалічним та газоподібним і його структурне становище значно змінюється при підвищенні температури.

Згідно [4] подібна рідина розглядається як однорідне пов'язане тільки силами хімічного зв'язку, накопичення молекул в якому відсутні будь-які ділянки, які повторюють кристалічну будову, а також дірки як молекулярних, так і більших розмірів.

Однак, останнім часом все більша кількість дослідників, наприклад: [1-3], оксидних систем схиляється до висновку, що у рідині, яка знаходиться при температурах вище ліквідусу, зберігаються деякі елементи у розташуванні атомів, які характерні для кристала. Але ж треба відмітити, що характерний для твердих речовин – далекий порядок, у цьому випадку відсутній. Для підтвердження цього використовують прямий метод визначення будови як аморфних, так і рідких оксидних систем за допомогою дифракції рентгенівських променів, або нейтронів і електронів. Найчастіше використовують дифракцію рентгенівських променів, монохроматичний пучок яких під малим кутом направляють на поверхню розплаву та вимірюють інтенсивність розсіяння випромінювання. Крива інтенсивності (КІ), що отримана таким чином, несе на собі інформацію про структурні особливості об'єкту.

Метод диференціально-термічного аналізу (ДТА) був і залишається найбільш поширеним джерелом інформації про структурні зміни в тугоплавких системах, якими є більшість оксидних розплавів. Це пов'язано в першу чергу з тим, що метод використовує порівняно просте апаратне оформлення, а також те, що теплові ефекти, які вимірюються в досліді, достатньо великі і загальна

похибка експерименту незначна. Всі експериментальні результати отримані за допомогою стандартного дериватографа Q-1500 D виробництва угорського оптичного заводу за системою Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ардеї.

Експериментально запис кривої ДТА організовано так, що інертною речовиною (еталоном) виступав оксид алюмінію (Al_2O_3), який до температури плавлення не дає побічних піків [4]. Всі експериментальні результати отримані в корундових тиглях, які уявляли собою циліндр, при співвідношенні між радіусом і висотою $4H \geq R$, тобто довжина тигля значно більша за радіус.

Площу піка ДТА-S можна визначити інтегруванням по часу кривої від базової лінії, після чого теплота ΔH , що відповідає піку, може бути знайдена за формулою Шпейля:

$$S = \frac{m \cdot \Delta H}{\lambda \cdot q}; \quad (1)$$

де m – вага зразка (г); ΔH – теплота перетворення (кал/г); λ – коефіцієнт теплопровідності (кал/град.С); q – коефіцієнт, пов'язаний з геометрією тигля. При постійності m , λ , q формула приймає вигляд:

$$S = K \cdot \Delta H_x, \quad (2)$$

де k – апаратний коефіцієнт.

Якщо за відповідний стандарт вибрати площу піку, що відрізняє теплоту плавлення будь якої відомої речовини, то тоді:

$$\Delta H_x = \frac{S_x}{S_{ст}} \cdot \Delta H_{ст}, \quad (3)$$

На практиці піки вирізали з діаграми та важили на аналітичних важелях з точністю до четвертого

знаку, і по відносній масі визначали величину теплоти перетворення. За стандартну величину $\Delta H_{\text{ст}}$ прийнята величина дисоціації CaCO_3 і перевірена по CaO (рис. 1)

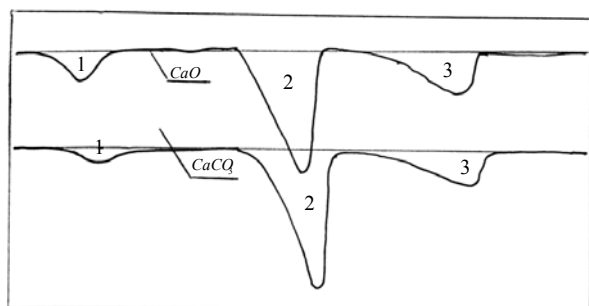


Рис. 1. Дериватограми стандартів.

Швидкість збільшення температури складала $10^\circ/\text{хв}$. і залишалася постійною у всіх вимірах.

На жаль, при більш високих температурах у зв'язку з експериментальними труднощами, пов'язаними з малою стійкістю тіглей до агресивного розплаву та значним випаровуванням високотемпературного оксиду розчину, отримати експериментальну дериватограму нам не вдалося.

Дериватографічні дослідження оксидної системи $x\text{Na}_2\text{O}(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$

Таким чином, аналізуючи температури перетворень структури оксидного розплаву системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ можна зробити такий висновок: над лінією ліквідусу у певному температурному інтервалі знаходиться суміш структур, яку можна розглядати як колоїдний високотемпературний розчин. Причому, будова структурних компонентів, враховуючи попередні структурні дослідження складів цієї системи, наприклад, високотемпературне центрифугування розплавів [6], відповідає складу найближчих хімічних сполук, відповідно до діаграми стану.

При аналізі температурного ходу дериватограм, звертає на себе увагу те, що температура останнього, зафіксованого нами піка, майже повторює хід лінії ліквідусу в залежності від складу системи рис.2. Це дозволило нам припустити інший хід лінії ліквідусу у частині діаграми, яка збагачена оксидом бору в порівнянні з хімічною сполукою, яка відповідає складу $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$.

Враховуючи температуру останнього піку і температуру плавлення хімічних сполук [5], різниця між ними складає величини, які порашовані в таблиці 2.

Виходячи з результатів підрахунків, представлених у таблиці 2, температура плавлення неодноразово прогнозованої хімічної сполуки 1:9 складає: $1275 - 467 = 808 \pm 7^\circ\text{C}$, а температура евтектики між хімічними сполуками 1:4 і 1:9

$$1215 - 504 = 711 \pm 4^\circ\text{C};$$

її приблизний склад 16% Na_2O .

Температура евтектики між сполуками 1:9 і

чистим B_2O_3 : $960 - 504 = 456 \pm 4^\circ\text{C}$.

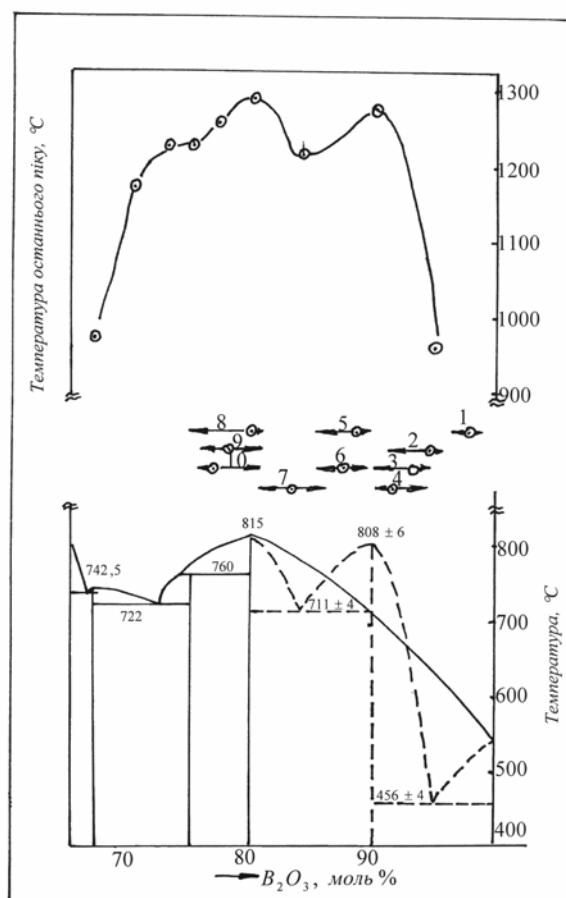


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (у центрі результати центрифугування розплавів при температурі 1100°C [6]).

Склад цієї евтектики знаходиться у районі 10 моль % Na_2O .

Отже, вигляд правої, збагаченої оксидом бору частини діаграми стану приймає вигляд, зображений на рис.2 штриховою лінією.

Раніше усі дериватографічні дослідження проводили тільки для визначення твердофазних перетворень і всі ці перетворення структури стекел у твердому стані досить докладно розписані у літературі, тому ми не зупиняємось на цих змінах структури. Розглянемо більш уважно вперше визначену дериватографічним методом енергетику структурних змін високотемпературного розчину у рідкому стані, тобто при температурах вище ліквідусу (рис. 3,4,5 та табл. 1).

У першу чергу, як це вже підкреслювалося нами, звертає на себе увагу досить значний екзотермічний пік відразу після температури ліквідусу. Цей пік виникає на дериватограмах тих складів, які наближаються до складу хімічних сполук (позиції 2,3,4,7; табл. 1) і чомусь зовсім не визначився для складів (5,6). Для складу, який відповідає сполуці, яка плавиться конгруентно 1:4, цей екзотермічний пік досягає максимального значення

($\Delta H = -0,418 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$), тобто майже у два рази більший енергії.

за інші значення. На жаль, на сьогоднішній день не існує структурно-відчутних фізико-хімічних методів, після розшифрування яких, можна було б чітко визначити структуру об'єкта. Тому нам залишається тільки констатувати факт утворення нової структурної форми (міцелярного комплексу), яка при своєму утворенні викидає деяку кількість

Таблиця 1

Дериватографічні дослідження оксидної системи $x\text{Na}_2\text{O}(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$

№ п.п.	x Na ₂ O, моль %	№ піку	T _{перетв.} К	T _{ліквід.} К [74,75]	Вага площини піку, Г·10 ⁵	ΔH _{перетв.} , $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	S _{перетв.} , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot 10^4$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	5	1	468		1062	11,680	249,5
		2	1233		16	0,176	1,4
2	10	1	468	1003	421	4,640	99,1
		2	558		13	0,143	2,6
		3	898		38	0,418	4,6
		4	1023		18	0,198	1,9
		5	1318		18	-0,198	-1,5
		6	1548		60	0,660	4,2
3	16	1	468	1073	710	7,810	166,9
		2	588		140	1,540	26,2
		3	708		15	0,165	2,3
		4	898		2	0,022	0,24
		5	1008		98	1,078	10,7
		6	1273		25	-0,275	-2,2
		7	1488		89	0,979	6,6
4	20	1	483	1089	485	5,330	110,4
		2	588		25	0,275	4,6
		3	588		25	0,275	4,6
		4	588		25	0,275	4,6
		5	1030		55	0,605	5,8
		6	1318		38	-0,418	-3,2
		7	1473		75	0,825	5,3
5	23	1	483	1070	43	0,470	10,9
		2	1083		1200	13,200	121,9
		3	1533		250	2,750	17,9
6	25	1	433	1033	53	0,580	13,5
		2	1113		870	9,570	86,0
		3	1503		300	3,300	22,0
7	27	1	378	1016	145	1,590	42,2
		2	483		685	7,530	156,0
		3	588		260	2,860	48,6
		4	723		37	0,410	5,6
		5	723		37	0,410	5,6
		6	1023		80	0,880	8,6
		7	1273		15	-0,165	-1,3
		8	1503		120	1,320	8,8
8	30	1	1023	1003	1209	13,300	130,0
		2	1175		6	0,066	0,6
9	33	1	483	1015	780	8,580	177,6
		2	1243		13	0,132	1,0

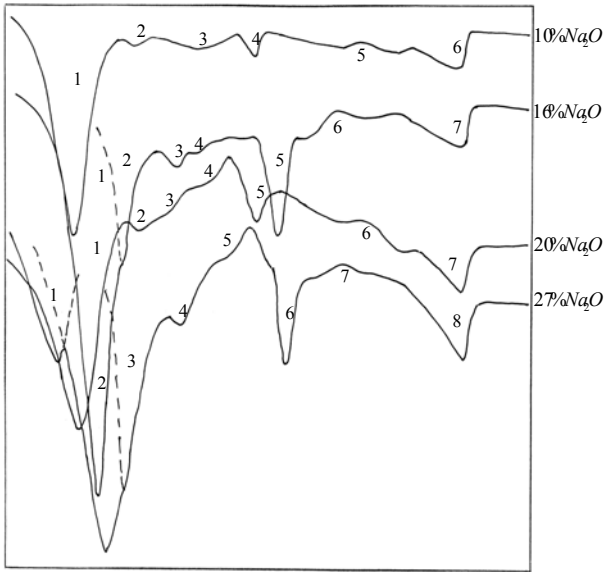


Рис. 3. Дериwатограми складів системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (пояснення у тексті)

Отже, при збільшенні енергетичного втручання у структурну будову розчину, йде не тільки руйнівний процес, а й навпаки, йде будівний процес нової структури, яка, мабуть, існує тільки у рідкому стані. На процес формування нової структури вказує і зменшення ентропії для цього складу (табл. 1 поз.4).

На рис. 6 відображено температурний хід ентропії, яку оцінювали як ентропію фазового перетворення структурних перетворень для всіх складів системи.

$$S_{\text{перетв}} = \frac{\Delta H_{\text{перетв}}}{T_{\text{перетв}}}, \quad (4)$$

Хід всіх цих кривих майже ідентичний і вказує на те, що при температурах 600-800К у підліквідусної

області формується якась твердофазна структура, на що вказує значний спад ентропії і після цього при температурах 1000-1100К рееструється значне збільшення ентропії, яке, очевидно, пов'язано з переходом системи у рідкий стан, тобто при температурах ліквідусу.

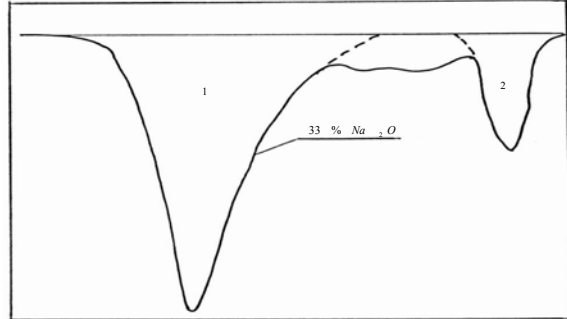


Рис. 5. Дериwатограма складу системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (пояснення в тексті)

При усіх температурах у системі значно руйнуються твердофазні структури і починається процес формування нової структури при 1200-1300К. На це вказує чітко визначений мінімум на температурному ході ентропії. Характерно, що для хімічних сполук $\text{Na}_2\text{O} - 4\text{B}_2\text{O}_3$ і $\text{Na}_2\text{O} - 9\text{B}_2\text{O}_3$ (1:4 і 1:9) ці температури трохи більші (1318К), ніж для складів розплаву 16% Na_2O (1273К) і 27% Na_2O (1273К), рис. 6. Тобто можна вважати, що структурні комплекси, які відповідають хімічним сполукам, більш міцні, ніж інші, проміжні між сполуками міцелярні комплекси. Подальше збільшення температури, тобто збільшення кількості теплової енергії у системі викликає знову перебудову сформованого міцелярного комплексу - ентропія розплаву знову зростає.

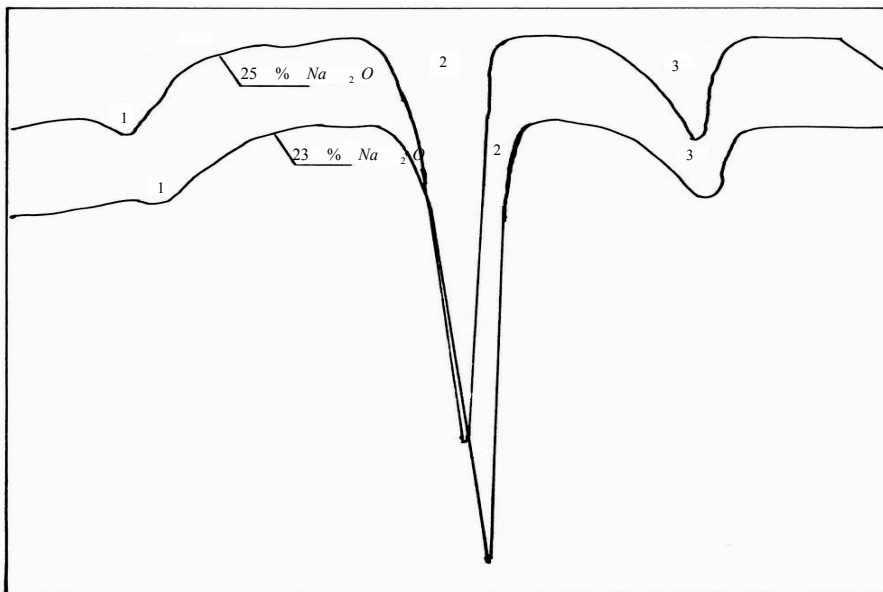


Рис. 4. Дериwатограми складів системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (пояснення у тексті).

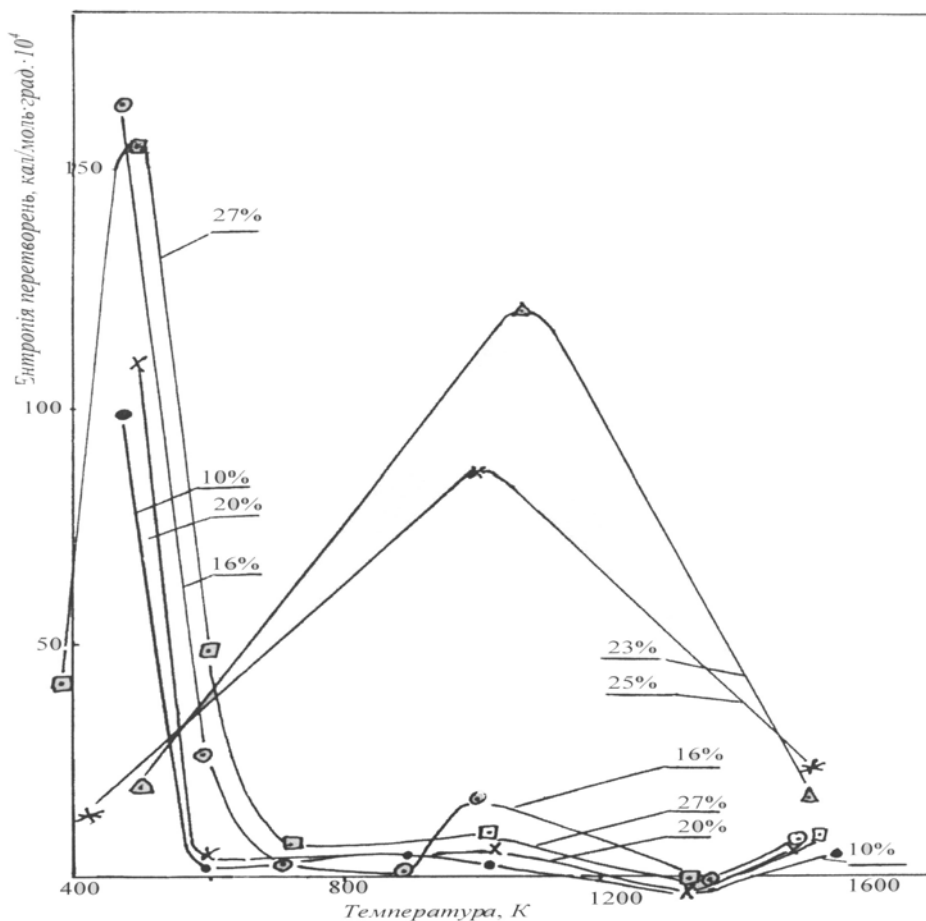


Рис. 6. Температурний хід ентропії перетворення розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Таблиця 2

Надлишок температури від температури плавлення до температури останнього піку

а) для хімічних сполук

Склад системи, моль %, Na_2O	Формула хімічної сполуки	$t_{\text{піку}} - t_{\text{пл.}}$, °C	Δt , °C	$\bar{\Delta t}$, °C
33	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 1:2	970-742	458	467±7
25	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 1:3	1230-760	470	
20	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 1:4	1290-816	474	

б) для розплавів, які відповідають за складом евтектичним

Склад системи, моль %, Na_2O	Формула хімічної сполуки	$t_{\text{піку}} - t_{\text{пл.}}$, °C	Δt , °C	$\bar{\Delta t}$, °C
27	-	1230-722	508	504±4
23	-	1260-760	500	

Як вже вказувалося нами, на сьогоднішній день не існує поширених фізико-хімічних методів, які б дозволили розшифрувати однозначно структуру і склад цих комплексів, але, враховуючи всі попередні дослідження, наприклад [2,3], можна стверджувати, що склад і, мабуть, структура їх наближається до складу відповідних хімічних сполук діаграми стану.

Отже, вперше експериментально зафіксована перебудова структури високотемпературного оксидного розчину вище за температуру лінії ліквідусу. На наш погляд, можна припустити, послідовне структурне перетворення у розчині від складної структури хімічної сполуки $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, з відщепленням оксиду лугу, до більш простих угруповань, які знаходяться у іонному розплаві (результати центрифугування). При температурах біля 1300 К виникає нова структурна формація, яка виділяє при своєму утворенні значний згусток енергії. Загальне становище системи вище ліквідусу можна охарактеризувати як колоїдне, тобто структурні – міцелярні комплекси знаходяться у оточенні іонного розчину. Можна припустити, що при підвищенні температури системи, тобто збільшення енергетичного впливу, співвідношення долі міцелярних комплексів, тобто упорядкованої частини розчину, і розупорядкованої частини буде змінюватися; зменшується перша частина і збільшується друга.

Висновки

Вперше дериватографічним методом отримані експериментальні результати, які зафіксували структурні перетворення у розплавах вище за температури плавлення.

На дериватограмах відмічаються не тільки ендотермічні піки, що характеризують руйнівні процеси, а й в деяких випадках і екзотермічні піки, що відповідають будівному процесу у розплаві.

Отримані термодинамічні величини процесу перебудови дозволили зробити пропозиції про хід лінії ліквідусу у багатоборатної частини системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, та підтвердити наявність хімічної сполуки складу $\text{Na}_2\text{O} - 9\text{B}_2\text{O}_3$.

Аналіз дериватографічних результатів дозволив підтвердити колоїдну природу високотемпературних оксидних розчинів.

Автор приносить свою вдячність зав.каф. силікатів Львівського Національного університету „Львівська політехніка” проф., д.т.н. Гівлюду Н.Н. та співробітникам цієї кафедри за надану можливість і допомогу в роботі і обробці матеріалу по кривим ДТА.

- [1] *Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов.* Под ред. А.Г Власова, В.А. Флоринской. Л., 303 с. (1972).
- [2] А.А. Апплек, Ф.Я. Галахов. О неоднородностях в стекле и основном принципе его строения // *Физ. и хим. стекла*, **3**(4), сс. 402-408 (1999).
- [3] Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов.* М., Наука, 188 с. (1980).
- [4] Д.А. Жеребцов С.А. Арчусов, Г.Г. Михайлов. Исследование плавкости системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*, **2**, сс. 63-65 (1999).
- [5] Д.С. Белянкин, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. *Физико-химические системы силикатной технологии.* М., Промстройиздат, 172 с. (1954).
- [6] В.И. Езиков, Н.А. Шередько, С.К. Чучмарев. Изучение структуры расплавов боратных стекол методом высокотемпературного центрифугирования. // *Физ. и хим. стекла*, **8**(3), сс. 355-357 (1982).

S.V. Yesikova

The Influence of Temperature on Structural Transformation of Mitselarcomplexes in Fusions Oxides of the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Kherson State University

Extreme dependencies of structural transformations in high-temperature oxide solution of $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system were received by means of derivative & graphical method & conclusions about the structure of these solution were made.