

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.

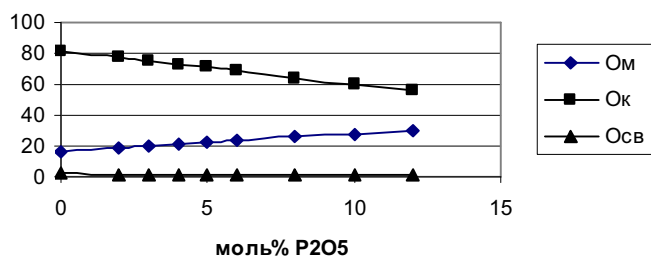


Рис. 1. Зависимость относительного числа атомов кислорода различного типа от количества P_2O_5 , добавленного в расплав с отношением l/k равным 1.5 – (основные шлаки): O_M – мостиковые атомы; O_K – концевые атомы; $O_{св}$ – свободные атомы кислорода

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%

возрастает не только общее количество мостиковых атомов кислорода (рис. 2), но и их число в связях $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$. Лишь при $x > 10$ начинается убыль числа этих связей. Важен также факт отсутствия связей $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$ во всем изученном интервале составов.

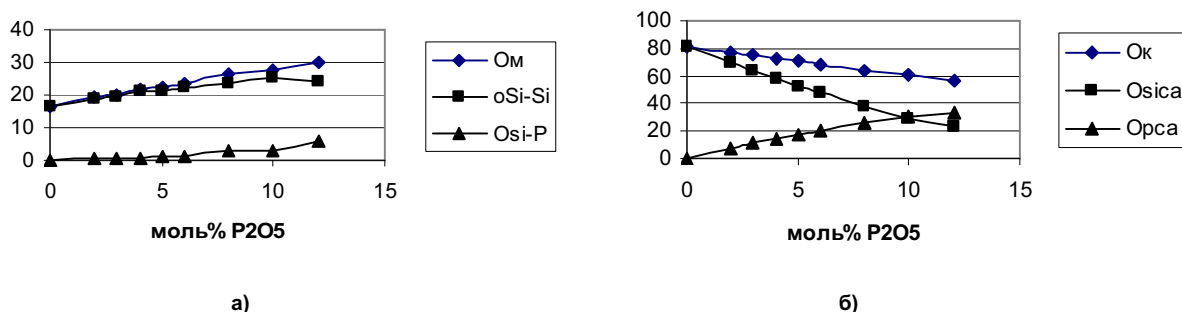


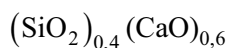
Рис. 2. Распределение: а) мостиковых атомов кислорода по связям $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$ и б) распределение концевых атомов кислорода по связям $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$ и $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$ в зависимости от количества P_2O_5 , добавленного в расплавы с отношением $l/k = 1,5$

При общем уменьшении количества концевых атомов кислорода их число в связях $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$ очень быстро возрастает (рис. 2б) и уже при $x = 10$ моль% число двух типов концевых $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$ и $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$ связей становится равным, хотя число атомов фосфора в расплаве много меньше, чем атомов кремния.

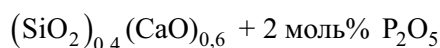
Добавки P_2O_5 влияют и на детальное распределение атомов расплава по комплексам.

В бинарном расплаве с соотношением содержаний CaO к SiO_2 , равным 1,5 имеются разнообразные комплексы, содержащие не более 19 атомов кремния. По содержащемуся в них числу атомов кислорода (а также кремния) распределение представлено в табл. 1.

Таблица 1
Распределение по размерам структурных фрагментов: по их числу, относительному количеству атомов кислорода и атомов сеткообразователя в их составе



| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10-19 | 20-49 | >50 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 1 | ,536 | ,244 | ,112 | ,042 | ,031 | ,013 | ,010 | ,005 | ,003 | ,004 | ,000 | ,000 |
| 2 | ,315 | ,252 | ,153 | ,076 | ,068 | ,036 | ,030 | ,017 | ,010 | ,022 | ,000 | ,000 |
| 3 | ,275 | ,251 | ,172 | ,086 | ,079 | ,042 | ,036 | ,020 | ,012 | ,027 | ,000 | ,000 |



Силикано-фосфатные комплексы

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10-19 | 20-49 | >50 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 1 | ,505 | ,244 | ,084 | ,067 | ,042 | ,021 | ,011 | ,010 | ,005 | ,011 | ,000 | ,000 |
| 2 | ,273 | ,231 | ,107 | ,109 | ,087 | ,051 | ,030 | ,031 | ,019 | ,053 | ,002 | ,000 |
| 3 | ,231 | ,223 | ,115 | ,122 | ,096 | ,059 | ,034 | ,036 | ,022 | ,062 | ,002 | ,000 |

Силикатные комплексы

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10-19 | 20-49 | >50 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 1 | ,412 | ,285 | ,100 | ,081 | ,051 | ,025 | ,012 | ,012 | ,006 | ,014 | ,000 | ,000 |
| 2 | ,183 | ,221 | ,105 | ,109 | ,086 | ,050 | ,028 | ,031 | ,018 | ,052 | ,002 | ,000 |
| 3 | ,170 | ,235 | ,124 | ,134 | ,105 | ,063 | ,035 | ,040 | ,023 | ,067 | ,002 | ,000 |

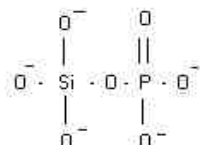
1-я строка: доля SiP группировок длиной N ;

2-я строка: доля кислорода в этих группировках;

3-я строка: доля катионов $\text{Si}+\text{P}$ в группировках длиной N .

Видно, что наиболее представительными являются элементарные ионы SiO_4^{4-} (они содержат 31,5% атомов кислорода) достаточно много ионов $Si_2O_7^{6-}$ и $Si_3O_8^{9-}$ (25,2% и 15,3% соответственно). Ионов $Si_nO_m^{k-}$ с $n > 3$ в сумме $\approx 26\%$, причем их относительное число убывает с ростом n .

Добавление 2 моль% P_2O_5 существенно изменяет распределение по размерам ионов (таблица 2). Число элементарных ионов SiO_4^{4-} резко убывает (до 18,3%), появляется 11% элементарных ионов PO_4^{3-} . Общее число элементарных ионов при этом уменьшилось. Несколько уменьшается число ионов с двумя атомами сеткообразователя, причем $\approx 1\%$ из них один атом Si заменяется на атом P, т.е. появляются новые фрагменты структуры



Общее число ионов с $n = 3 \div 19$ немного увеличилось (\approx на 2%), и появились кремнеземные группировки, содержащие более 20 атомов Si.

Последующее увеличение содержания в интервале 3 \div 12 моль% P_2O_5 сопровождается достаточно сложными изменениями распределения по размерам и составу комплексов. Общие тенденции, которые при этом прослеживаются, состоят в следующем.

Количество элементарных

ионов SiO_4^{4-} уменьшается во всем исследованном интервале ($x = 0 \div 12$ моль%). Число ионов PO_4^{3-} увеличивается вплоть до $x = 10$ моль% таким образом, что суммарное число элементарных ионов медленно возрастает в интервале $x = 0 \div 12$ моль% (рис. 3). Последующее увеличение содержания P_2O_5 до 12 моль% приводит к уменьшению, как числа ионов PO_4^{3-} , так и суммарного числа элементарных ионов.

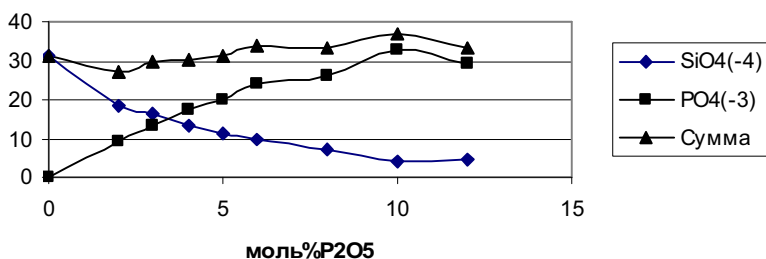


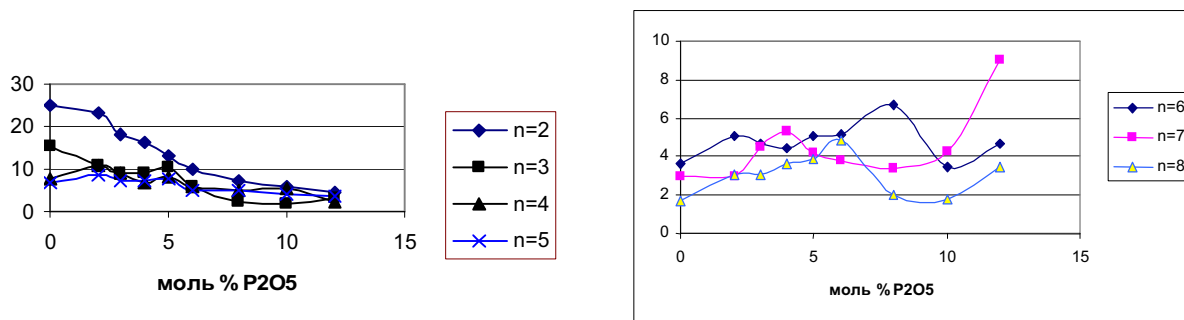
Рис. 3. Зависимость числа элементарных ионов SiO_4^{4-} и PO_4^{3-} и их общего количества от содержания добавки P_2O_5 в расплавах с отношением $l/k = 1,5$

В интервале $x = 2 \div 12$ уменьшается как число каждого типа небольших ионов с $n = 2 \div 5$, так и их общее количество (рис. 4). В этом интервале можно выделить область $x = 5 \div 6$, в которой на всех зависимостях наблюдаются качественные изменения.

Количество комплексов с $n = 6, 7, 8$ достаточно сложно меняется с ростом содержания P_2O_5 . Можно лишь отметить, что их общее число в интервале $x = 2 \div 8$ остается примерно постоянным. В области 8 \div 10 моль% P_2O_5 имеются минимумы на всех этих зависимостях.

Для структурных фрагментов, содержащих 10 \div 19 атомов сеткообразователя при общем росте числа во всем интервале имеется максимум, соответствующий $x = 6$ (рис. 5). Для фрагментов с n в интервале 20 \div 49 можно отметить локальный максимум при $x = 4$ и быстрый рост в интервале $x = 5 \div 8$.

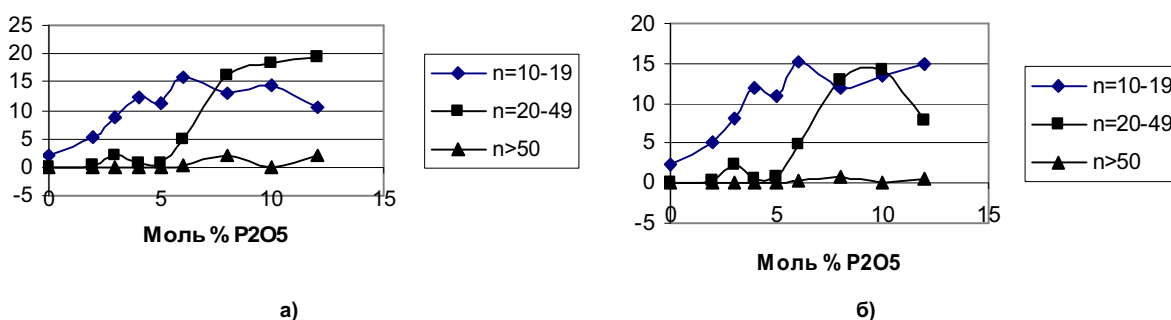
Образование крупных микрогруппировок ($n > 50$) маловероятно и носит, по-видимому, флуктуативный характер. Можно отметить также, что отмеченные для этих группировок изменения в интервале $x = 0 \div 8$ связаны в основном с кремнеземными группировками (сходство зависимостей на рис. 5а и 5б). Различие же при $x > 8$ можно объяснить тем, что появляются достаточно большие комплексы за счет объединения кремнекислородных фрагментов через связи Si-O_M-P.



а) б)
Рис. 4. Зависимость относительного числа группировок, содержащих: а) от 3 до 5; б) от 6 до 8 атомов сеткообразователя (P, Si, Ca)

Структура бинарного расплава с соотношением содержаний CaO к SiO_2 , равным 1 существенно отличается от расплава использованного в качестве основы щелочных шлаков. Число наиболее простых ионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ здесь намного меньше. Распределение кислорода по ионам, содержащим 3 ÷ 9 атомов кремния равномерно и составляет 4 ÷ 5 %. Но в этом расплаве значительно больше комплексов с $n > 10$. В общей сложности они включают 50% атомов кислорода, причем $\approx 2\%$ кислорода входит в состав группировок с $n > 50$. В соответствие с этим доля мостикового кислорода здесь 33,4%.

Введение добавки P_2O_5 в количестве 2 моль% здесь не приводит к качественному изменению по размерам комплексов. Количественные изменения также небольшие, сводятся они в основном к росту наиболее крупных кремнеземных группировок с $n \geq 20$.



а) б)
Рис. 5. Распределение кислорода по комплексам $n > 10$ для составов с отношением $l/k = 1,5$. а) силикатно-фосфатные; б) силикатные комплексы

Данные по изменению распределений по комплексам в зависимости от состава основных шлаков представлены в табл. 2 и 3, а распределение кислорода по различным связям на рис. 6.

Общие тенденции изменения структуры с увеличением P_2O_5 заключаются в следующем. Быстро растет число элементарных ионов PO_4^{3-} . Число же элементарных ионов SiO_4^{4-} при этом соответственно убывает. Более медленно, но также убывает число всех видов комплексов с $n = 2 \div 9$ и их общее число. Небольшие особенности на кривых для этих значений n имеются в области $x = 7 \div 9$. Также убывает и число комплексов с $n = 10 \div 19$. Число группировок с $n = 20 \div 49$ возрастает до $x = 4$, далее оно меняется достаточно сложным образом при общей тенденции к убыли. Для числа комплексов с $n > 50$ во всем интервале рост при аномалии в области $x = 6 \div 8$ моль% P_2O_5 .

Приведенные данные свидетельствуют об общей тенденции к полимеризации расплава с ростом содержания P_2O_5 . Из зависимостей, приведенных на рис. 6 видно, что до $x = 4$ она идет за счет увеличения числа мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$ (укрупняются силикатные комплексы). Затем рост общего числа мостиковых атомов кислорода происходит за счет $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$ -связей,

т.е. появляются большие по размеру области расплавов, организованные совместной сеткой $Si-O_M-Si$ и $Si-O_M-P$ -связей.

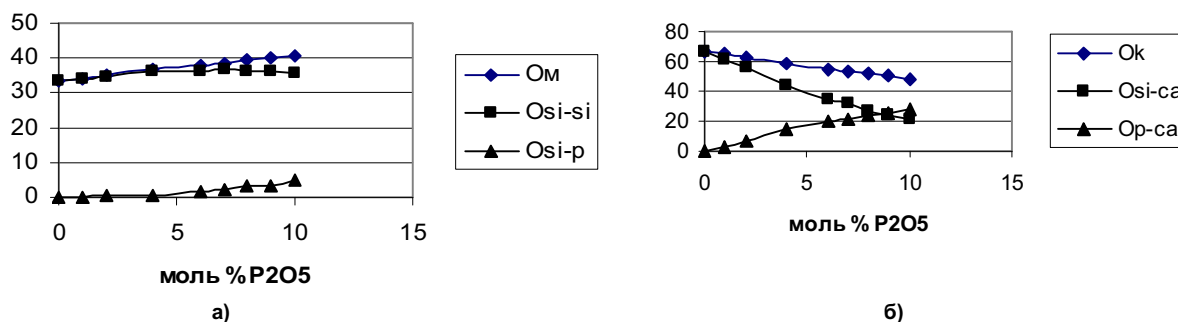


Рис. 6. Распределение а) мостиковых атомов кислорода по связям $Si-O_M-Si$ и $Si-O_M-P$, б) концевых атомов кислорода по связям $Si-O_K-Ca$ и $Si-O_K-P$ ($l/k=1$)

Таблица 2

Распределение кислорода по комплексам с $n = 1-9$ в нейтральных расплавах

| P_2O_5 моль% | $1/PO_4^{3-}$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | $\sum_{n=2}^9$ |
|-------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| 0 | 8,9/0 | 6,5 | 4,6 | 4,9 | 5,0 | 4,5 | 4,5 | 4,2 | 3,8 | 38,0 |
| 1 | 10,8/3,6 | 6,2 | 4,8 | 5,0 | 5,0 | 4,0 | 3,7 | 3,7 | 3,5 | 35,9 |
| 2 | 12,4/7,8 | 5,0 | 3,3 | 3,9 | 4,1 | 3,6 | 2,7 | 2,7 | 2,8 | 28,1 |
| 4 | 20,3/17,4 | 4,8 | 3,0 | 2,5 | 2,6 | 2,8 | 2,1 | 2,3 | 2,1 | 22,2 |
| 6 | 22,4/20,2 | 3,3 | 1,9 | 1,3 | 2,4 | 3,0 | 3,1 | 1,4 | 1,5 | 17,9 |
| 7 | 25,0/22,7 | 3,5 | 0,6 | 2,0 | 4,1 | 2,5 | 2,5 | 1,9 | 0,8 | 17,9 |
| 8 | 24,6/22,1 | 3,6 | 1,3 | 1,8 | 2,6 | 1,2 | 1,5 | 2,2 | 0,9 | 16,1 |
| 9 | 26,1/23,1 | 3,1 | 1,3 | 2,5 | 1,7 | 1,2 | 1,0 | 1,3 | 0,7 | 12,8 |
| 10 | 25,3/23,4 | 2,5 | 0,9 | 1,5 | 1,7 | 2,2 | 2,4 | 1,6 | 0,7 | 13,5 |

Таблица 3

Распределение кислорода по комплексам с $n > 10$

| x | Силикофосфатные | | | Силикатные | | |
|-----|------------------|------------------|----------|------------------|------------------|----------|
| | $n = 10 \div 19$ | $n = 20 \div 49$ | $n > 50$ | $n = 10 \div 19$ | $n = 20 \div 49$ | $n > 50$ |
| 0 | 29,0 | 22,0 | 1,9 | 29,0 | 22,0 | 1,9 |
| 1 | 24,5 | 25,7 | 3,1 | 24,4 | 25,5 | 3,1 |
| 2 | 22,8 | 30,9 | 5,7 | 23,1 | 30,4 | 5,3 |
| 4 | 15,0 | 26,8 | 15,7 | 15,2 | 26,0 | 15,4 |
| 6 | 10,0 | 14,9 | 34,7 | 10,6 | 14,9 | 30,5 |
| 7 | 9,5 | 25,5 | 22,0 | 9,3 | 25,7 | 18,1 |
| 8 | 9,0 | 18,6 | 32,7 | 7,9 | 16,7 | 27,3 |
| 9 | 8,7 | 8,1 | 44,3 | 6,0 | 8,4 | 37,5 |
| 10 | 7,1 | 13,3 | 40,9 | 4,7 | 20,6 | 21,7 |

Общая информация о структуре, определяемая распределением атомов кислорода по типам: O_M , O_K , $O_{св}$ и по связям $Si-O_M-Si$, $Si-O_M-P$, $Si-O_K-Ca$, $P-O_K-Ca$ для кислых шлаков обобщена в табл. 4.

Видно, что добавление до 6 моль% P_2O_5 приводит к увеличению числа мостиковых $Si-O_M-Si$ -связей \approx на 1%. Общее количество мостиковых связей при этом увеличивается на

Химия

3,5% за счет появления дополнительных связей $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$. Число концевых связей уменьшается в этом интервале от 52% до 42%. При этом число связей $\text{Si}-\text{O}_K-\text{Ca}$ уменьшается, а число связей $\text{P}-\text{O}_K-\text{Ca}$ возрастает таким образом, что их число становится примерно одинаковым при $x = 8$. При содержании P_2O_5 8 моль% ход зависимостей изменяется. Число связей $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$ начинает уменьшаться. Также минимально при этом составе общее число мостиковых атомов кислорода. Связей $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$ в интервале до 10 моль% P_2O_5 не образуется. Свободный кислород практически отсутствует.

Таблица 4

Кислые шлаки. $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7$

| P_2O_5 , моль% | $\text{O}_M \sum$ | O_M Si-O-Si | O_M Si-O-P | $\text{O}_K \sum$ | O_K Si-O-Ca | O_K P-O-Ca |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|
| 0 | 0,4804 | 0,4804 | | 0,52 | 0,52 | 0,0 |
| 2 | 0,4899 | 0,4854 | 0,0041 | 0,4854 | 0,4163 | 0,0691 |
| 3 | 0,493 | 0,488 | 0,0054 | 0,47 | 0,367 | 0,103 |
| 4 | 0,4937 | 0,4801 | 0,0136 | 0,4576 | 0,3277 | 0,1299 |
| 5 | 0,4978 | 0,4827 | 0,0151 | 0,445 | 0,290 | 0,155 |
| 6 | 0,5153 | 0,4916 | 0,0237 | 0,4169 | 0,2378 | 0,1791 |
| 8 | 0,5041 | 0,4649 | 0,0392 | 0,4105 | 0,1937 | 0,2169 |
| 10 | 0,5142 | 0,4486 | 0,0657 | 0,3826 | 0,1425 | 0,2401 |

В расплаве SiO_2-CaO с соотношением $\frac{V_{\text{CaO}}}{V_{\text{SiO}_2}} = 0,7$ присутствуют все виды комплексов, от элементарных; небольших, содержащих от одного до девяти атомов кремния; средних по размеру с $n_{\text{SiO}_2} = 10 \div 20$ и более сложных с $n > 20$.

В интервале с $n = 1$ до 9 распределение по числу комплексов равномерное в пределах 1–2% (по количеству, содержащихся в них атомов кислорода). Общее число атомов кислорода в них $\approx 14\%$. В комплексах с $n = 10 \div 20$ включено 15,4% атомов кислорода от их общего числа. Примерно одинаковая часть \approx по 35% содержится в комплексах с $n = 20 \div 49$ и с $n > 50$. Начиная с $n = 4$ комплексы в основном пространственные.

Добавление 2 моль% P_2O_5 приводит к существенному изменению распределения по комплексам (рис. 7).

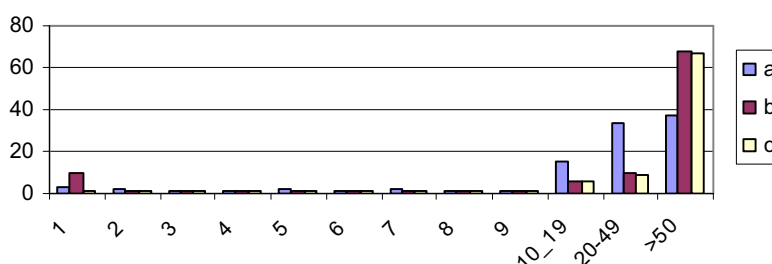


Рис. 7. Распределение кислорода по комплексам, содержащим n (по оси x) атомов сеткообразователя: а) в бинарной системе SO_2-CaO ; б) силикатно-фосфатные комплексы; в) силикатные комплексы в этом же расплаве после добавления 2 моль % P_2O_5

Уменьшается (по содержащемуся в них кислороду) число небольших комплексов с $n = 2 \div 9$. Общее число атомов кислорода в них снижается с 11,3% до 7,9%. Все эти комплексы, в основном, кремнекислородные. Существенно возрастает число элементарных комплексов, но при этом число SiO_4^{4-} ионов уменьшается с 2,6 до 1,2% в то время как основная часть (8,1%) это ионы PO_4^{3-} . Число комплексов с $n = 10 \div 19$ уменьшилось примерно в два раза; с $n = 20 \div 49$ примерно

в 4 раза; при этом примерно в два раза увеличилось число наиболее крупных комплексов с $n > 50$.

Таким образом, главные изменения вызваны тем, что атомы Ca ранее разрушавшие кремнеземную сетку, связываются элементарными ионами PO_4^{3-} , что в итоге приводит к увеличению числа мостиковых атомов кислорода $Si-O_M-Si$; дополнительное увеличение области ковалентных связей обусловлено небольшим числом связей $Si-O_i-P$. При этом естественно убывает и число связей $Si-O_E-Ca$.

Последующее увеличение добавки P_2O_5 вплоть до 10 моль% не приводит к качественному изменению распределения (табл. 5 и 6). Практически линейно возрастает число элементарных ионов PO_4^{3-} ; количество ионов SiO_4^{4-} при этом остается примерно постоянным. Также мало меняется число ионов с $n = 2 \div 9$. Практически неизменным остается число микрообластей ($n > 50$), но их состав постепенно обогащается атомами фосфора; формируется совместная сетка $Si-O_M-Si$ и $Si-O_M-P$ связей. Следует отметить, что внутри этих областей распределение атомов Si и P неравномерно, т.е. они сами имеют микронеоднородное строение и имеют тенденцию к распаду на более однородные части.

Таблица 5

Кислые шлаки. Распределение по комплексам с $n < 9$

| x | $n=1$ SiO_4^{4-} | $n=1$ PO_4^{3-} | $n=1$ Σ | $n=2$ | $n=3$ | $n=4$ | $n=5$ | $n=6$ | $n=7$ | $n=8$ | $n=9$ |
|-----|-----------------------|----------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 2,6 | – | 2,6 | 1,9 | 1,2 | 1,2 | 1,7 | 1,3 | 1,6 | 1,1 | 1,3 |
| 2 | 1,2 | 8,1 | 9,3 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | 0,8 | 0,7 |
| 3 | 0,9 | 12,4 | 13,3 | 1,0 | 1,2 | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 0,4 | 0,8 | 0,7 |
| 4 | 1,0 | 13,6 | 14,6 | 1,1 | 0,5 | 0,8 | 1,2 | 1,7 | 1,1 | 0,9 | 0,9 |
| 5 | 0,8 | 16,7 | 17,5 | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 1,0 | 0,6 | 0,7 |
| 6 | 0,8 | 17,8 | 18,6 | 0,9 | 0,3 | 1,4 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,8 |
| 8 | 0,4 | 20,4 | 20,8 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,3 | 1,2 | 1,1 | 0,4 | 0,3 |
| 10 | 1,5 | 17,5 | 19,0 | 1,9 | 0,4 | 0 | 0,7 | 1,3 | 0,6 | 0,6 | 0,4 |

Таблица 6

Кислые шлаки. Распределение по комплексам с $n > 10$

| x | Силикатно-фосфатные | | | Силикатные | | | $\Sigma n = 2 \div 9$ |
|-----|---------------------|------------------|----------|------------------|------------------|----------|-----------------------|
| | $n = 10 \div 19$ | $n = 20 \div 49$ | $n > 50$ | $n = 10 \div 19$ | $n = 20 \div 49$ | $n > 50$ | |
| 0 | 15,4 | 33,4 | 37,4 | 15,4 | 33,4 | 37,4 | 11,3 |
| 2 | 6,1 | 9,2 | 67,5 | 6,1 | 9,0 | 66,6 | 7,9 |
| 3 | 6,0 | 6,8 | 66,8 | 5,8 | 6,6 | 65,8 | 7,1 |
| 4 | 6,0 | 8,7 | 62,6 | 6,3 | 8,8 | 58,7 | 8,0 |
| 5 | 4,6 | 2,6 | 68,2 | 4,0 | 3,5 | 63,8 | 7,1 |
| 6 | 5,2 | 6,0 | 64,9 | 4,6 | 6,7 | 58,4 | 5,7 |
| 7 | 2,3 | 6,4 | 65,4 | 2,1 | 8,9 | 53,2 | 5,2 |
| 10 | 7,4 | 2,6 | 64,8 | 6,6 | 4,7 | 47,6 | 5,9 |

Обобщая приведенную информацию о влиянии добавок P_2O_5 на структуру расплавов SiO_2-CaO можно отметить следующие общие закономерности.

Во всех расплавах число мостиковых атомов кислорода увеличивается, причем рост тем быстрее, чем меньше число O_M в исходном расплаве.

В начале, до некоторой концентрации P_2O_5 равной x_1 , число мостиковых атомов увеличивается за счет связей $Si-O_M-Si$, а затем за счет связей $Si-O_M-P$. Значения x_1 приведены в таблице.

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 $Si-O_M-Si$ сетку и начало формирования совместной сетки связей.

Образование структурных фрагментов за счет связей $P-O_M-P$ 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.