

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк**

# **ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як підручник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів»*

Київ  
«Освіта України»  
2021

Рецензенти: **Рижова О.П.**, доктор технічних наук, професор, проректор по науково-педагогічній роботі, Український державний хіміко-технологічний університет

**Сич О.Є.**, канд. хім. наук, старший науковий дослідник, завідувач відділу Функціональних матеріалів медичного призначення, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Відповідальний редактор

**Суббота І.С.**, канд. тех. наук, доцент

*Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 4 від 27.06.2022 р.)*

Навчальне видання

*Плем'янніков Микола Миколайович*, канд. техн. наук, доц.

*Жданюк Наталія Василівна*, канд. техн. наук

## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів [Текст] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / М.М. Плем'янніков, Н.В. Жданюк; . – К. : «Освіта України», 2022. – 152 с.

Навчальний підручник «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» містить теоретичний матеріал, питань для самоконтролю та список рекомендованої літератури. Підручник рекомендований студентам, які проходять підготовку за програмами ОКР «бакалавр» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів».

У підручнику розглянуті особливості високотемпературних процесів фазових переходів, що відбуваються в силікатних матеріалах під час їх термообробки, методика використання діаграм стану одно-, дво- і трикомпонентних систем. Також підручник містить контрольні запитання після кожної теми теоретичного матеріалу, приклади застосування діаграм стану для розрахунку якісного та кількісного стану силікатних систем. До підручника також увійшли розділи «Силікати і інші тугоплавкі сполуки в кристалічному стані» та «Силікати у склоподібному стані».

Навчальний підручник також може бути корисний для фахівців та інженерно-технічних працівників підприємств з виробництва скла та кераміки.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

© М.М. Плем'янніков, Н.В. Жданюк, 2022

© «Освіта України», 2022

## ЗМІСТ

ОСНОВНІ СКОРОЧЕННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ.....	7
ПЕРЕДМОВА.....	8
ЧАСТИНА 1	
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИЛІКАТНИХ СИСТЕМАХ.....	10
Розділ 1. Основні принципи застосування діаграм.....	10
1.1. Загальні поняття про діаграми стану.....	10
1.2. Вчення про фазові рівноваги.....	14
1.2.1. Основні поняття і визначення.....	14
1.2.2. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона.....	16
Запитання для самоконтролю до розділу 1.....	17
Розділ 2. Однокомпонентні системи.....	18
2.1. Діаграми стану і поліморфні перетворення.....	18
2.1.1. Система з енантіотропним перетворенням.....	18
2.1.2. Система з монотропним перетворенням.....	20
2.1.3. Кремнезем. Поліморфізм.....	21
2.1.4. Взаємні перетворення основних модифікацій $SiO_2$ .....	22
2.2. Кристалічні модифікації кремнезему.....	24
2.2.1. Кварц.....	24
2.2.2. Тридиміт.....	26
2.2.3. Кристобаліт.....	27
2.2.4. Надзвичайні форми кристалічного кремнезему.....	27
2.3. Аморфний кремнезем і його гідрати.....	28
2.3.1. Силікагель.....	28
2.3.2. Кварцове скло.....	29
2.3.3. Гідрати кремнезему.....	31
Запитання для самоконтролю до розділу 2.....	33
Розділ 3. Двокомпонентні системи.....	34
3.1. Основні типи бінарних систем.....	34

3.1.1. Діаграма із звичайною евтектикою.....	34
3.1.2. Діаграми з утворенням проміжних сполук.....	35
3.1.3. Поліморфні перетворення.....	38
3.1.4. Явище ліквідації.....	39
3.1.5. Ізоморфізм.....	39
3.2. Бінарні системи на основі оксиду силіцію і оксидів натрію, калію, кальцію.....	41
3.2.1. Система $Na_2O-SiO_2$ .....	41
3.2.2. Система $K_2O-SiO_2$ .....	44
3.2.3. Система $CaO-SiO_2$ .....	45
3.3. Бінарні системи на основі оксиду силіцію і оксидів алюмінію, магнію.....	50
3.3.1. Система $Al_2O_3-SiO_2$ .....	50
3.3.2. Система $MgO-SiO_2$ .....	54
Запитання для самоконтролю до розділу 3.....	57
Розділ 4. Трикомпонентні системи.....	59
4.1. Графо-аналітичні побудови в трикутнику Гіббса.....	59
4.1.1. Характерні прямі лінії трикутника.....	60
4.1.2. Правило важеля.....	61
4.1.3. Принцип центру мас (ваги).....	61
4.1.4. Принцип побудови діаграм стану трикомпонентних систем.....	63
4.1.5. Топографічні об'єкти трикомпонентних систем.....	65
4.1.6. Формалізовані правила і алгоритми опрацювання діаграм..	68
4.2. Типові ситуації застосування правил побудови шляхів кристалізації.....	73
4.2.1. Діаграма із звичайною евтектикою.....	73
4.2.2. Діаграма з бінарною сполукою, що плавиться інконгруентно.....	75
4.2.3. Діаграма з бінарною хімічною сполукою, що розкладається	

<i>підчас нагрівання у твердому стані, але у потрійній системі має поле первинної кристалізації</i> .....	75
4.2.4. <i>Діаграма з бінарною хімічною сполукою, що розкладається підчас нагрівання у твердому стані, але у потрійній системі має поле первинної кристалізації</i> .....	77
4.2.5. <i>Діаграма стану з бінарною і потрійною сполукою, що плавляться конгруентно</i> .....	78
4.2.6. <i>Діаграма стану з потрійною сполукою, що плавиться інконгруентно</i> .....	79
4.3. Ліквіація та поліморфізм у трикомпонентній системі.....	80
4.3.1. <i>Ліквіація</i> .....	80
4.3.2. <i>Поліморфізм</i> .....	82
4.4. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .....	83
4.5. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	85
4.6. Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .....	88
Запитання для самоконтролю до розділу 4.....	90
Розділ 5. Використання діаграм стану для розрахунків кількісного та якісного складу силікатних систем.....	92
<b>ЧАСТИНА 2.</b>	
<b>СИЛКАТИ ТА ІНШІ ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ</b> .....	104
Розділ 6. Дефекти кристалічної решітки.....	104
6.1. «Атомні» дефекти.....	104
6.2. Тверді розчини.....	106
6.2.1. <i>Тверді розчини заміщення</i> .....	107
6.2.2. <i>Тверді розчини впровадження</i> .....	108
6.2.3. <i>Тверді розчини вирахування</i> .....	109
6.3. Електронні дефекти.....	110
Запитання для самоконтролю до розділу 6.....	111
Розділ 7. Структура силікатів у кристалічному стані.....	112

7.1. Загальні відомості про структуру силікатів.....	112
7.2. Структурна класифікація силікатів і характеристика окремих типів їхніх структур.....	116
7.2.1 Структури силікатів із кремнекисневими мотивами кінцевих розмірів.....	118
7.2.2. Структура силікатів із кремнекисневими мотивами нескінченних розмірів.....	118
Запитання для самоконтролю до розділу 7.....	124
<b>ЧАСТИНА 3</b>	
<b>СИЛКАТИ У СКЛОПОДІБНОМУ СТАНІ.....</b>	<b>125</b>
Розділ 8. Загальні характеристики склоподібного стану.....	125
8.1. Термодинамічні аспекти склоподібного стану.....	125
8.2. Температурний інтервал силювання.....	126
8.3. Будова скла. Теорії будови скла.....	127
Запитання для самоконтролю до розділу 8.....	136
Розділ 9. Властивості силікатних розплавів.....	136
9.1. В'язкість.....	136
9.2. Поверхневий натяг.....	139
9.3. Кристалізаційна здатність скломаси.....	141
Запитання для самоконтролю до розділу 9.....	144
Розділ 10. Властивості скла у твердому стані.....	145
10.1 Характерні властивості стекол.....	145
10.2. Оптичні властивості скла. Природа прозорості скла.....	145
10.3. Забарвлення скла.....	148
Запитання для самоконтролю до розділу 10.....	149
Література.....	150
SUMMARY.....	152

## ОСНОВНІ СКОРОЧЕННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

$h$  – постійна Планка

$l$  – довжина хвилі

$L$  – розплав

$P$  – тиск насиченої пари

$SS$  – тверді розчини

$V$  – питомий об'єм

$\nu$  – частота, хвильове число

ДТА – диференційний термічний аналіз

ДТГ – диференціальна термогравіметрія

ДТП – диференціальні термопари

ЕРС – електрорушійна сила

ІЧ – інфрачервоний спектр

$K$  – число компонентів

РФА – рентгенофазовий аналіз

$C$  – число степенів вільності

$T, t$  – температура

$T_g$  – температурою відпалу

ТГ – термогравіметрія

ТГА – термогравіметричний аналіз

ТКЛР – температурний коефіцієнт лінійного розширення

$T_r$  – дилатометрична температура розм'якшення

$\Phi$  – число фаз

ХА – термопара хромель-алюмелева

ХС – холодний спай термопари

$\alpha, \beta, \gamma$  – індекси поліморфних модифікацій

## ПЕРЕДМОВА

Науково-технічний прогрес у виробництві тугоплавких неметалевих і силікатних речовин потребує розробки нових матеріалів із заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей. Враховуючи, що властивості тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів суттєво залежать від складу та технології їх виготовлення, сучасна фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів потребує розгляду широкого кола питань високоміцних, надвогнетривних, високотермостійких і зносостійких матеріалів, здатних витримувати екстремальні умови експлуатації. Тому вирішення цих наукових питань є актуальною задачею.

Визначний внесок у розвиток фізичної хімії тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів, а також вивченню фазових рівноваг зробили Ф.Л. Ле Шательє, В. Ейтель, Барзаковський В. П., Торопов Н. А. та ін., а також вітчизняні вчені А. С. Бережний, Я. М. Питак, О.Д. Пономаренко, Н. П. Соболев та ін. Опіраючись на їх досягнення, автори ставили за мету підготувати підручник, що допоможе студентам у вивченні вивченні фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час процесів силікато- та скло утворення, а також надасть студентам теоретичні засади для планування керованого синтезу неорганічних неметалевих матеріалів.

Курс «Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» є загально-теоретичною дисципліною при підготовці студентів, що навчаються за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. Він містить теоретичні основи для подальшого вивчення спеціальних фахових дисциплін за спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». За своєю суттю цей курс є, фактично, теоретичними основами сучасного матеріалознавства. У підручнику значна увага приділена особливостям структури і властивостей сировинних матеріалів, фазового складу, структури та властивостей скла, ситалів і емалей, кераміки, що є предметом вивчення даної дисципліни.

Одним з найважливіших розділів цього курсу є «Теорії фазової рівноваги». Діаграми стану силікатних систем можуть стати ефективним теоретичним знаряддям у справі керованого синтезу матеріалів у технологічних процесах лише за умов, коли фахівець здобуде необхідні навички роботи з діаграмами. Опрацювання діаграм основане на застосуванні спеціальних графо-аналітичних побудов, які значною мірою формалізовані і базуються на певних аспектах математичної топографії. Усі аналітичні побудови і обчислення підпадають під дію кількох десятків формалізованих правил. Особлива увага у підручнику приділяється саме вивченню цих правил і методів їх застосування. Для цього розглянуто майже всі теоретичні випадки, що можуть зустрітися при роботі з діаграмами, і які ілюструють дію таких правил.

У навчальному підручнику розглянуто найважливіші для силікатних технологій діаграми: одна однокомпонентна  $\text{SiO}_2$ ; п'ять бінарних:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  і три трикомпонентних:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Всі методологічні прийоми, що використані під час опрацювання цих діаграм, стануть необхідними та достатніми також і при майбутній роботі з будь-якими діаграмами оксидних систем.

У підручнику надані приклади типових задач і порядок їх розв'язування з усіма необхідними графо-аналітичними побудовами і коментарями. Подано перелік задач для розв'язання під час аудиторних занять і для самостійної роботи студентів при виконанні контрольної роботи з курсу.

У розділі «Силікати у кристалічному стані» розглянуті дефекти кристалічної решітки, а також структура силікатів у кристалічному стані.

Розділ «Силікати у склоподібному стані» присвячений властивостям силікатних розплавів та специфічним властивостям скла у твердому стані. Особлива увага присвячена природі прозорості та забарвленню скла.

У запропонованому навчальному підручнику використана комп'ютерна графіка, що повинна поліпшити рівень засвоєння матеріалу.

В кінці підручника наведений перелік рекомендованої літератури.

# ЧАСТИНА 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИЛІКАТНИХ СИСТЕМАХ

## Розділ 1. Основні принципи застосування діаграм

### 1.1. Загальні поняття про діаграми стану

Діаграми стану мають велике практичне значення і графічно зображують можливі рівноважні стани системи при різних зовнішніх умовах. Використовуючи діаграми стану, можна встановити:

1. Види фазових перетворень у системі при підвищенні або зниженні температури і зміні концентрації компонентів.

2. Температури початку а також закінчення процесів плавлення і кристалізації (температури солідуса і ліквідусу) для суміші будь-якого хімічного складу.

3. Кількість можливих хімічних сполук між компонентами системи і умови їхнього існування.

4. Температури і кількість поліморфних перетворень хімічних сполук.

5. Кількість співіснуючих фаз у системі при різних температурах і складах сумішей.

6. Послідовність кристалізаційних процесів при охолодженні розплавлених сумішей.

7. Кількісні співвідношення між фазами при різних температурах в процесі охолодження і нагрівання.

При практичному використанні діаграм стану враховують особливості силікатних систем, які призводять до відхилень від рівноважних станів. У силікатних системах внаслідок високої в'язкості розплавів і малої швидкості дифузійних процесів дійсна рівновага встановлюється утруднено. Це сприяє збереженню різного роду нерівноважних станів, переохолодженню розплавів, виникненню склоподібного стану. Найбільш чітко нерівноважні стани проявляються при охолодженні, що здійснюється з порівняно високою швидкістю.

Вихідні дані для побудови діаграм стану одержують різними методами. З них найбільш часто використовують динамічний метод нагрівання і охолодження та статичний метод загартування. За допомогою цих методів експериментально визначаються температури фазових перетворень у досліджуваній системі і склади і типи фаз при різних температурах.

*Динамічний метод* заснований на побудові кривих охолодження або нагрівання в координатах «температура – час». Отримують ці криві термічним аналізом, при якому фіксуються температурні області перебігу процесів, що проходять із поглинанням або виділенням тепла.

Оскільки практично всі фазові перетворення супроводжуються зміною теплового вмісту системи, на кривих нагрівання і охолодження повинні віддзеркалюватися всі процеси, що відбуваються в системі при зміні температури. Це можуть бути процеси кристалізації або плавлення, розкладання або утворення хімічних сполук, поліморфні перетворення та ін.

На температурних кривих охолодження (нагрівання) з'являються характерні ділянки, які свідчать про уповільнення або прискорення швидкості зміни температури речовини залежно від того, виділяється або поглинається теплота при фазових перетвореннях. Встановлені таким шляхом температурні точки фазових переходів відповідають температурам солідусу, або ліквідусу для даного хімічного складу.

Цей метод може доповнюватися мікроскопічними, хімічними і рентгенографічними аналізами, що дозволяють визначити склади фаз і їхнє кількісне співвідношення.

Динамічний метод найбільш придатний для систем, що утворюють при плавленні малов'язкі розплави. Крім того, за допомогою цього методу можна реєструвати лише значні термічні ефекти.

*Статичний метод*, або метод загартування, найбільш точний і надійний стосовно більшості силікатних систем. Він полягає у наступному. Суміш заданого складу попередньо багаторазово спікають або плавлять і подрібнюють для забезпечення високого ступеня гомогенності. Потім невелику наважку приготованої суміші (звичайно 0,2÷0,5 г) загортають у платинову фольгу та

поміщають у піч, нагріту до заданої температури. При тривалій витримці у печі у пробі встановлюється рівноважний для даної температури стан.

Потім пробу піддають різкому загартуванню, скидаючи її в холодну інертну рідину. При такому охолодженні рідка фаза, що містилася в зразку при досліджуваній температурі, застигає у вигляді скла, а кристалічні фази фіксуються в тому ж стані, у якому вони були підчас витримки. Досліджуючи загартовану пробу за допомогою поляризаційного мікроскопа і рентгенофазового аналізу, визначають природу фаз, що співіснували при температурі досліджу.

Послідовно підвищуючи або знижуючи температуру, при якій зразок витримується в печі, можна досить точно встановити момент зникнення рідкої фази або температуру повного плавлення суміші. Температури, знайдені для різних складів, дають серію точок, що відповідають кривим ліквідусу і солідусу.

Статичний метод є більш трудомістким, ніж динамічний, і побудова діаграм стану за цим методом пов'язана із проведенням сотень і тисяч дослідів.

Останнім часом з метою одержання і побудови діаграм стану почали застосовувати високотемпературні мікроскопи та установки рентгенівського аналізу, які дозволяють визначити склад і природу співіснуючих фаз при високих температурах.

Діаграми стану потрійних систем являють собою досить складні графо-аналітичні моделі фазових перетворень. Вони дають майже вичерпну якісну та кількісну інформацію щодо перебігу процесів фазових перетворень: кристалізації розплаву (або плавлення кристалів), процесів перекристалізації (поліморфних перетворень), а також процесів хімічної взаємодії, що призводять до появи нових сполук.

Існують лише певні обмеження щодо деяких кількісних розрахунків. Така модель є адекватною лише за умов співіснування твердої та рідкої фази у системі. Діаграми можна застосовувати для температурного інтервалу між температурою солідусу та температурою ліквідусу. Зрозуміло, що вище температури ліквідусу, коли є тільки розплав, потреби у діаграмах не існує.

Нижче температури солідусу, коли відсутня рідка фаза, діаграми втрачають свою інформативність. Про глибину перебігу твердофазових процесів хімічної взаємодії можна судити лише з огляду на ту чи іншу ймовірність.

Діаграми стану є значною мірою ідеалізованими моделями. Вони побудовані для фазових перетворень, що проходять за умов термодинамічної рівноваги. Відомо, що деякі системи дуже схильні до нерівноважного (метастабільного) стану. Це особливо притаманно для силікатних, боратних, фосфатних, алюмінатних і деяких інших систем. Наявність відповідних оксидів, так званих склоутворювачів, призводить до того, що розплав при охолодженні може переходити у твердий стан без кристалізації. Виникає склоподібний стан матерії. З точки зору термодинаміки він відзначається підвищеним запасом внутрішньої енергії. Речовина залишається аморфною (некристалічною). Таким чином, у протиріччя з діаграмами стану, розплав може застигнути у вигляді переохолодженої рідини, зберігаючи свою однофазність. Але це винятковий випадок. Можуть виникати ситуації, коли кристалізація, якщо і відбуватиметься, то частково і за температур, відмінних від рівноважних. Дуже часто «законні» поліморфні процеси можуть і не відбуватися зовсім.

У такому разі можна також оцінювати можливість перебігу фазових перетворень лише з обмовленням ступеню їх ймовірності. В усіх випадках із збільшенням швидкості зміни температур вірогідність відхилення від рівноважності буде зростати. У розглянутих у подальшому системах схильністю до метастабільності (нерівноважності) відзначатимуться висококремнеземисті та високоглиноземисті системи.

Така схильність до метастабільності має наслідком те, що експериментальне дослідження деяких систем з метою побудови їх діаграм стану натикається на великі труднощі. У літературі можна знайти вкрай суперечливу інформацію навіть для найбільш важливих діаграм, які стали предметом вивчення у цьому підручнику. Дискусійними іноді постають питання про саму можливість утворення деяких сполук, про характер їх плавлення тощо. У різних літературних джерелах посилання на значення характерних температур можуть відрізнятися одне від одного досить суттєво.

З методологічної точки зору основною процедурою при використанні діаграм є встановлення так званого «шляху кристалізації». Вихідною умовою є хімічний склад речовини, що перебуває у розплавленому стані. Ця процедура зводиться до встановлення послідовності перебігу всіх фазових перетворень і констатації температур, що їм відповідають. При цьому, як було сказано, тверда фаза має рівноважно співіснувати з рідкою. Під час таких перетворень хімічний склад рідкої фази безперервно змінюється. Графо-аналітично «шлях кристалізації» на діаграмі позначається певною траєкторією, яка є геометричним місцем точок, що відображають монотонну зміну хімічного складу розплаву в інтервалі температур від ліквідусу до солідусу. За необхідністю, для будь-якого моменту цього шляху можна встановити кількісні співвідношення між твердою та рідкою фазами, хімічний та мінералогічний склад наявної твердої фази.

На практиці дуже часто виникає потреба в описі зворотного процесу: є речовина заданого складу, треба встановити температуру початку плавлення, темп нарощування кількості рідкої фази у ході нагріву, тип фазових перетворень, а також температуру остаточного плавлення початкового складу. В ідеальному випадку — це буде попередня процедура, що виконана у зворотному напрямку. Але треба звернути особливу увагу на те, що це буде абсолютно вірно, якщо ця тверда речовина була одержана попереднім рівноважним охолодженням з розплаву. В усіх інших випадках (а саме це найчастіше має місце на практиці) можна знову таки вести розмову про ту чи іншу ймовірність відтворення такого зворотного шляху. Вірогідність такого відтворення шляху буде тим вище, чим вище дисперсність, ступень однорідності і компактність порошкової суміші компонентів.

## **1.2. Вчення про фазові рівноваги**

### ***1.2.1. Основні поняття і визначення***

Всі хімічні і фізико-хімічні процеси, що відбуваються у силікатних матеріалах при їхньому синтезі і використанні, підпорядковуються законам фазової рівноваги.

**Фазові рівноваги** — це такі рівноваги в гетерогенних системах, при яких не відбувається хімічної взаємодії між компонентами, а здійснюються лише переходи компонентів з однієї фази в іншу. До основних понять фазової рівноваги відносяться система, фаза, компоненти та число компонентів.

**Система** — сукупність речовин, у якій протікає процес, який досліджують. Система може складатися з однієї або декількох речовин, що перебувають у різних агрегатних станах.

**Фаза** — гомогенна частина системи, що має однакові хімічні, термодинамічні та фізичні властивості. Сусідні фази мають між собою поверхню поділу. Різні фази можна відокремити одну від одної механічно. Залежно від числа фаз у системі розрізняють однофазні, або гомогенні, і багатofазні, або гетерогенні, системи. У системі може бути декілька твердих (кристали різних речовин) і декілька рідких (рідини, що не змішуються) фаз. Гази звичайно утворюють одну фазу. Кристали однієї речовини можуть належати до різних фаз, якщо є різниця в їхній будові та властивостях. Фази, що утворюють систему, складаються з найпростіших складових частин — компонентів.

**Компоненти** — хімічно однорідні речовини, що складають складну систему. Компонентами силікатних систем найчастіше є оксиди. Для правильного уявлення про умови рівноваги системи необхідно знати число компонентів, що утворюють систему.

**Число компонентів** — це мінімальна кількість хімічних сполук, яка необхідна та достатня для визначення хімічного складу кожної з фаз системи. За числом компонентів розрізняють однокомпонентні, двокомпонентні (подвійні), трикомпонентні (потрійні) і багатоконпонентні системи. При зміні зовнішніх умов (температура, тиск, концентрація компонентів), що визначають стан системи, число і тип фаз у системі можуть змінюватися.

**Степені вільності** — це незалежні параметри рівноважної системи, які можна змінювати у певних межах, не змінюючи числа і природи фаз. Під числом степенів свободи розуміють найменшу кількість незалежних змінних, які необхідні для визначення стану системи. Число ступенів свободи

обумовлює варіантність системи. Система буде одноваріантна або двоваріантна, якщо в ній можна змінювати відповідно один або два незалежних параметри без зміни числа фаз у системі. Якщо система не має жодного ступеня свободи, вона буде інваріантна або нонваріантна.

Залежність між числом ступенів свободи (С), числом компонентів (К) і числом фаз (Ф) виражається рівнянням Гіббса, яке зветься *правилом фаз*:

$$C + \Phi = K + 2. \quad (1.1)$$

Правило фаз дозволяє теоретично визначити стан системи в рівновазі, розрахувати те граничне число фаз, при якому ця система може перебувати в рівновазі, а також встановити найменшу кількість параметрів, необхідних для опису будь-якого стану системи.

У конденсованих силікатних системах пружність парів твердих фаз вкрай мала та істотно не змінюється зі зміною температури. Іншими словами, тиск газоподібної фази практично можна вважати постійною величиною, що не впливає на стан рівноваги, і в цьому випадку правило фаз буде мати вигляд

$$C + \Phi = K + 1. \quad (1.2)$$

Але якщо багатоконпонентна система вивчається при істотній зміні зовнішнього тиску, то правило фаз застосовується у своєму первісному вигляді (1.1). Правило фаз використовується при побудові діаграм стану, що представляють собою графічне зображення рівноважних станів даної системи в різних умовах.

### ***1.2.2. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона***

Рівноважний перехід речовини з однієї фази в іншу описується термодинамічним рівнянням Клаузіуса-Клапейрона. Воно є диференціальним рівнянням процесу фазового переходу.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T \cdot (V_2 - V_1)}, \quad (1.3)$$

де  $dP/dT$  — похідна від тиску по температурі при даній температурі переходу;  $T$  — температура фазового переходу;  $(V_2 - V_1)$  — зміна питомого молярного об'єму речовини при фазовому переході.

За допомогою цього рівняння можна обчислити величину теплоти фазового переходу на підставі різниці питомих об'ємів фаз.

### **Запитання для самоконтролю до розділу 1**

1. Яке практичне значення мають діаграми стану?
2. Чи можливе відхилення від рівноважного стану і що може бути цьому причиною?
3. В чому полягає суть динамічного методу побудови діаграм стану?
4. В чому полягає суть статичного методу побудови діаграм стану?
5. В якому випадку виникають певні обмеження у використанні діаграм стану для кількісних розрахунків?
6. Які системи схильні до нерівноважених (метастабільних) станів?
7. В чому полягає метод визначення «шляху кристалізації»?
8. Що таке «фазова рівновага»?
9. Що таке «фаза»?
10. Що таке «компоненти»?
11. Що таке «ступені свободи» і їх число?
12. Сформулюйте правило фаз Гіббса.
13. Прокоментуйте рівняння Клаузіуса-Клапейрона.
14. Яке практичне значення має це рівняння?

## Розділ 2. Однокомпонентні системи

### 2.1. Діаграми стану і поліморфні перетворення

Для однокомпонентної системи правило фаз має наступний вигляд  $C + \Phi = 1 + 2 = 3$ . В інваріантному стані в системи буде найбільше число фаз у рівновазі, тобто при  $C = 0$  і  $\Phi = 3$ . Таким чином, в однокомпонентній системі не може бути одночасно в рівновазі більше трьох фаз.

При найменшому числі фаз  $\Phi = 1$  система буде мати найбільше число ступенів свободи  $C = 3 - 1 = 2$ . Отже, для опису будь-яких можливих рівноважних станів системи досить двох змінних незалежних параметрів, у якості яких вибирають тиск  $P$  і температуру  $t$ , У цих координатах відображують діаграму стану однокомпонентної системи.

#### 2.1.1. Система з енантіотропним перетворенням

Діаграма  $t$ - $p$  вказує області і умови співіснування кожної з фаз, а також вплив тиску і температури на взаємний перехід рівноважних фаз. Загальний вид її показаний на рис. 2.1.

По осі ординат відкладається тиск пароподібної фази, пружність парів кристалічних модифікацій і рідкої фази. При даній температурі пружність пари термодинамічно стійкої фази завжди нижче пружності пари нестійкої фази.

В інваріантних точках  $M$  і  $N$  ( $C = 0$ ) спільно співіснують три фази: у точці  $M$  — кристалічні фази  $A$ ,  $B$  та газоподібна фаза, в точці  $N$  — кристалічна модифікація  $B$ , розплав і газоподібна фаза.

Будь-яка зміна температури або тиску викличе відхилення від цих точок, пов'язане зі зникненням однієї з фаз. Такі точки, у яких у рівновазі перебувають одночасно три фази, називають *потрійними*.

Кожна крива всередині діаграми відповідає одноваріантному стану системи ( $C = 1$ ) і показує умови співіснування двох фаз. Одноваріантність стану системи свідчить про те, що при збереженні незмінним фазового стану системи можна довільно змінювати в певних межах лише один параметр — тиск або температуру. При цьому другий параметр прийме своє значення строго

відповідно до зміни першого. Точка, що характеризує стан системи, буде переміщатися уздовж кривої.

Приграничні лінії  $MM'$  і  $NN'$  розділяють поля стабільності двох фаз і показують вплив тиску на температуру взаємного переходу між двома кристалічними фазами А і В, а також між кристалічною фазою В і розплавом.

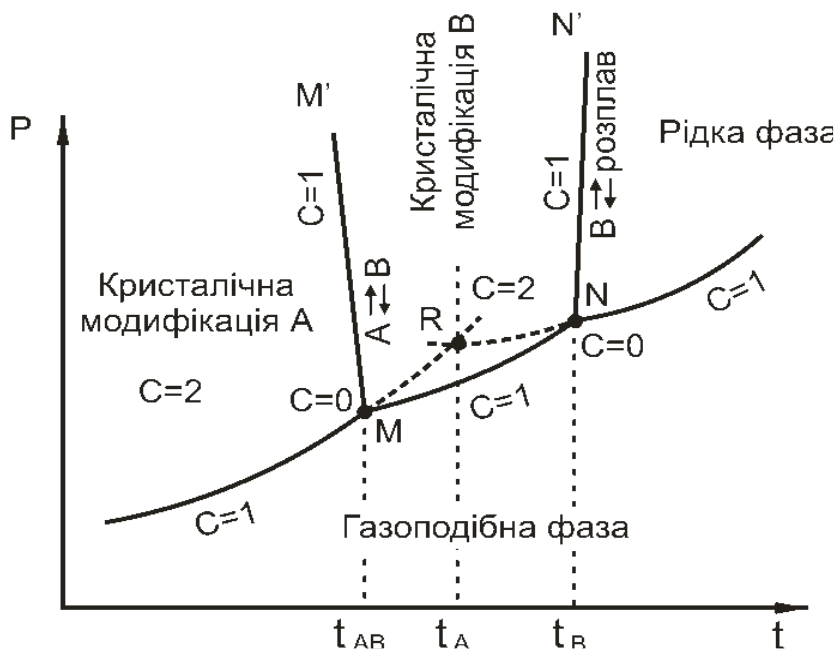


Рис. 2.1 - Діаграма стану однокомпонентної системи з енантіотропним поліморфним перетворенням (С - степені вільності)

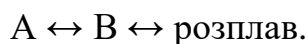
З підвищенням тиску ці температури зростають, якщо високотемпературна фаза має більший питомий об'єм, тобто меншу щільність (похідна  $dP/dt > 0$ ), і зменшуються при зниженні питомого об'єму (похідна  $dP/dt < 0$ ). Останнє спостерігається досить рідко, при плавленні силікати збільшують питомий об'єм.

Перетинання двох пунктирних кривих (точка R), що є продовженням ліній співіснування фази А і розплаву з газоподібною фазою, відповідає точці плавлення фази А в перегрітому нестійкому стані. Температура  $t_A$  плавлення низькотемпературної фази буде завжди нижче температури  $t_B$  плавлення високотемпературної фази. Нижче температури  $t_{AB}$  – рівноважна фаза А, в інтервалі температур  $t_{AB}$ – $t_B$  – фаза В, а при температурах вище  $t_B$  – розплав.

Між приграничними лініями розташовуються області однофазного двоваріантного стану системи. У межах цих областей можна довільно змінювати обидва параметри — температуру і тиск, не порушуючи фазової рівноваги в системі.

Якщо речовина утворює не дві, а кілька поліморфних форм, то кожна з фаз буде мати свою область стабільного стану.

Перехід модифікацій А у В при нагріванні і В у А при охолодженні оборотний і називається енантіотропним. Схему переходів, що відповідають рівновазі у випадку енантіотропних перетворень, можна представити у вигляді:



### 2.1.2. Система з монотропним перетворенням

Якщо температура переходу однієї модифікації в іншу лежить вище температури плавлення кожної з фаз, то таке перетворення називається **монотропним** (рис. 2.2). Воно необоротне і може здійснюватися тільки в одному напрямку. При нагріванні фаза А при температурі  $t_A$  переходить в розплав, а у фазу В перейти не може. При охолодженні розплаву нестійка фаза В може виділитися раніше стійкої фази А. Ймовірність цього буде тим більше, чим вище швидкість охолодження.

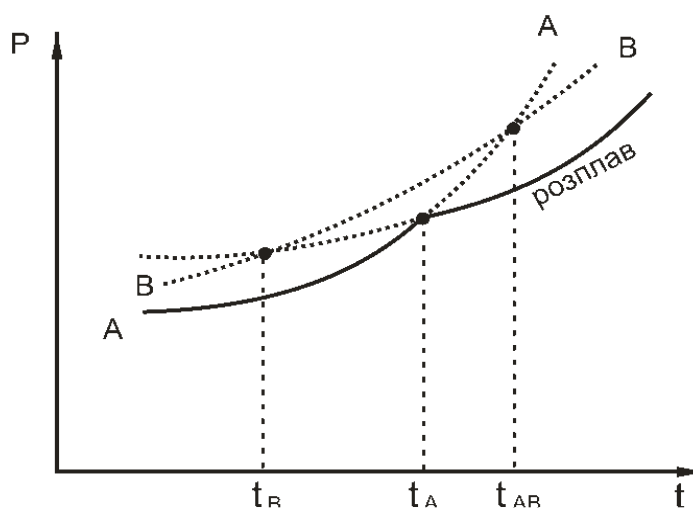
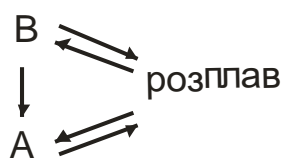


Рис. 2.2 - Діаграма стану однокомпонентної системи з монотропним поліморфним перетворенням

В такому разі спочатку виділятимуться кристали В, які при подальшому повільному охолодженні переходитимуть у кристали А. Лише дуже повільне охолодження розплаву призведе до кристалізації фази А одразу з розплаву.

Монокотропні перетворення можна представити в такий спосіб:



### 2.1.3. Кремнезем. поліморфізм

Силіцій (IV) оксид  $\text{SiO}_2$  (кремнезем або діоксид кремнію) — одна з найпоширеніших речовин земної кори. Як у вільному стані, так і у вигляді різноманітних сполук  $\text{SiO}_2$  — найважливіша складова частина численних природних і штучних силікатів. Стабільність діоксиду обумовлена високою міцністю зв'язку Si-O-Si — 444,0 кДж/моль.

Кремнезем має складний поліморфізм, тобто здатність змінювати кристалічну структуру при зміні зовнішніх термодинамічних умов. Відомо більше десяти форм кристалічного кремнезему, кілька різновидів кремнезему в скловидному стані, а також аморфний кремнезем.

Основні форми кристалічного кремнезему зустрічаються в природі або утворюються у технічних продуктах при нормальному тиску. Інші — отримані в специфічних умовах, зокрема при підвищеному тиску.

До основних модифікацій відносяться  $\alpha$ - і  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -тридиміт,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кристобаліт. Основні модифікації кремнезему можна розділити на дві категорії. Модифікації першого порядку — кварц, тридиміт, кристобаліт. Вони різко відрізняються один від одного кристалічною структурою та фізичними властивостями. Перетворення між ними відбуваються повільно, і для прискорення потрібно вводити мінералізатори. Перетворення між модифікаціями другого порядку ( $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ ), навпроти, відбуваються із більшими швидкостями, що обумовлюється малими змінами в кристалічних ґратах.

### 2.1.4. Взаємні перетворення основних модифікацій $\text{SiO}_2$

Діаграма стану  $\text{SiO}_2$  у координатах «пружність пари – температура», що включає тільки основні модифікації, наведена на рис. 2.3. Відповідно до діаграми, найбільш стійкою формою кремнезему при звичайних умовах є  $\alpha$ -кварц, що швидко переходить при  $573^\circ\text{C}$  в  $\beta$ -кварц.

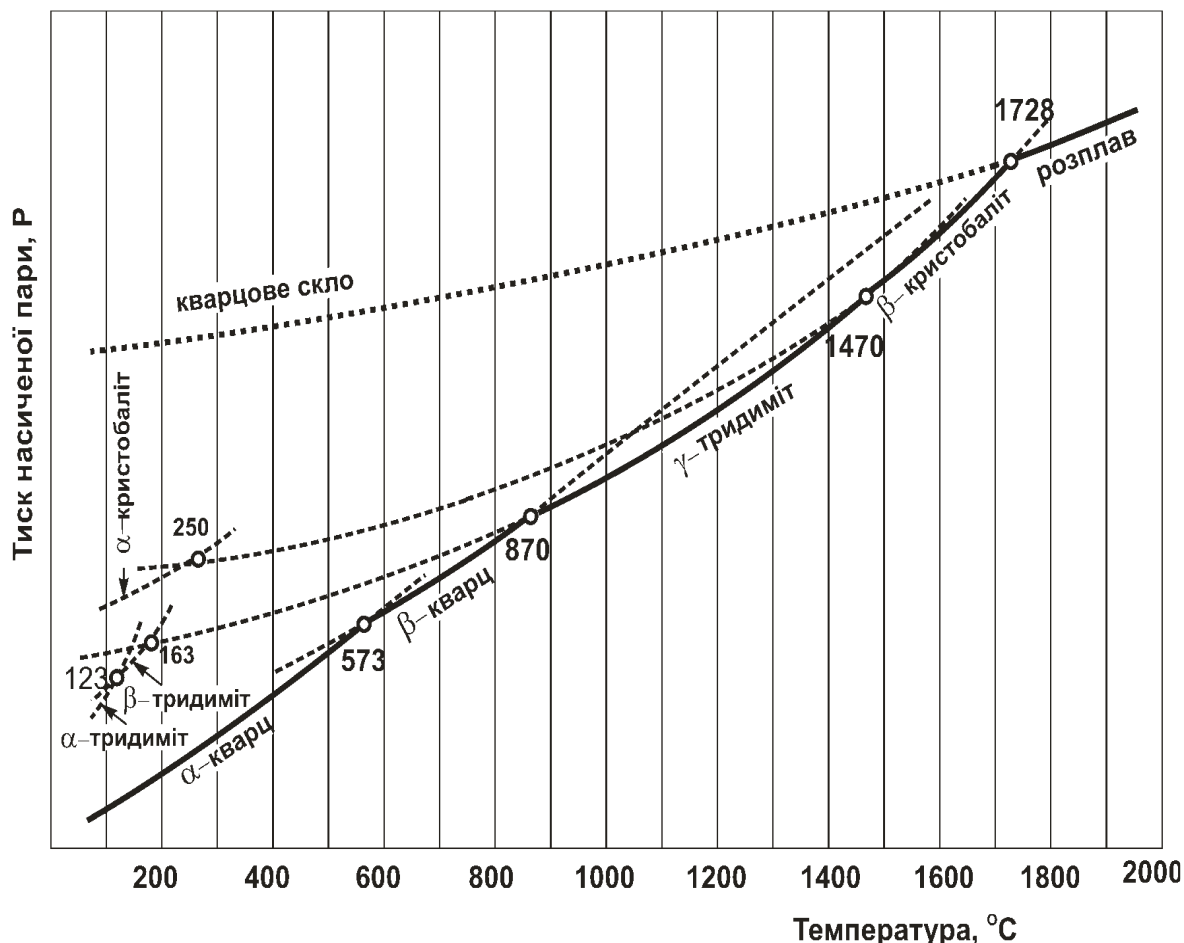


Рис. 2.3 - Діаграма стану силіцій(IV) оксиду

Перехід кварцу в тридиміт відбувається дуже повільно із застосуванням мінералізаторів при температурі не нижче  $870^\circ\text{C}$ . Повільність таких перетворень — результат більш глибокої перебудови кристалічних ґрат. При температурі вище точки перетворення в присутності мінералізаторів швидкість перетворення праворуч збільшується. Особливо важкі перетворення ліворуч.

Зворотний перехід тридиміту в кварц здійснюється також дуже повільно — нижче  $870^\circ\text{C}$ . До  $870^\circ\text{C}$  стабільною формою кремнезему є кварц. Будучи сталим у інтервалі температур  $573\div 870^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -кварц може бути (як це видно з

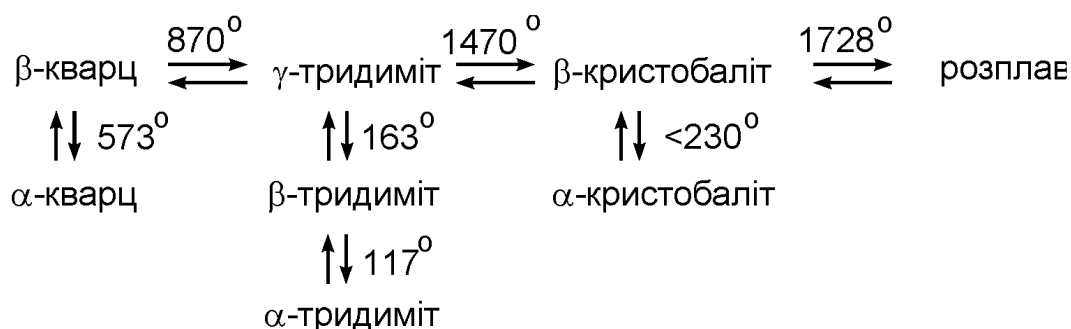
пунктирного продовження суцільної кривої на рис. 1.3) перегрітий і розплавлений у нестійкому стані при  $\sim 1610^\circ\text{C}$  в точці перетину з нерівноважною гілкою кривої розплаву.

За відсутності сторонніх речовин  $\beta$ -кварц при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  перетворюється в кристобаліт. Наявність домішок  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$  прискорює перетворення, а домішки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  затримують його.  $\gamma$ -тридиміт стійкий у температурному інтервалі  $870\text{--}1470^\circ\text{C}$ .

Звичайне охолодження  $\gamma$ -тридиміту не дасть кварц, і при  $163^\circ\text{C}$  перейде в  $\beta$ -тридиміт, а при  $123^\circ\text{C}$  -  $\alpha$ -тридиміт.

При  $1470^\circ\text{C}$   $\gamma$ -тридиміт переходить в  $\beta$ -кристобаліт. Область стабільності  $\beta$ -кристобаліта —  $1470\text{--}1728^\circ\text{C}$ . При охолодженні він переходить в  $\alpha$ -кристобаліт (теж нестійка форма, але може зберігатися невизначено довго при звичайних умовах). Стани, відзначені на діаграмі пунктиром є нерівноважними. При  $1728^\circ\text{C}$   $\beta$ -кристобаліт плавиться, але при  $1800^\circ\text{C}$  и до  $2000^\circ\text{C}$  розплав ще залишається дуже в'язким. Кремнеземистий розплав легко переохолоджується в кремнеземисте (кварцове) скло. При нагріванні до температури вище  $1000^\circ\text{C}$  воно кристалізується з виділенням метастабільного кристобаліту.

Послідовність фазових переходів основних модифікацій  $\text{SiO}_2$  при зміні температури і нормальному тиску схематично можна представити в такий спосіб:



Всі зазначені перетворення енантіотропні.

## 2.2. Кристалічні модифікації кремнезему

### 2.2.1. Кварц

Кварц має дві форми —  $\alpha$  і  $\beta$ .  $\alpha$ -форма стабільна при низьких температурах,  $\beta$  — при високих. Тому  $\beta$ -кварц при низьких температурах не існує. Кварц у вигляді  $\alpha$ -форми широко поширений у природі.

При нагріванні до температури 573 °С  $\alpha$ -кварц переходить в  $\beta$ -форму. Модифікації прийнято позначати грецькими символами:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . При цьому така послідовність відповідає зростанню температур їх стабільного існування. Однак зустрічається і зворотне позначення модифікацій.

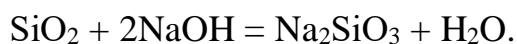
Кварц має піроелектричні властивості: при нагріванні або охолодженні на поверхні кристалів кварцу утворюються електричні заряди.

П'єзоелектричні властивості кварцу обумовлюють електризацію кристалів, що виникає при зміні тиску, під яким перебувають кристали. І навпаки, якщо кристал кварцу помістити в змінне електричне поле, то він стане джерелом механічних коливань.

Твердість кварцу за шкалою Мооса дорівнює 7. Він має абразивні властивості, тому використовується для виготовлення піщаних абразивів, дисків для шліфування, лабораторних ступок (з яшми, агата).

Кварц прозорий для ультрафіолетових променів. Особливістю оптичних властивостей кварцу є здатність обертати площину поляризації поляризованого променя, що проходить через кристал паралельно його оптичної осі. Завдяки цьому кристали кварцу застосовують у таких оптичних приладах, як цукрометри, поляризаційні апарати і т.д.

Кварц характеризується великою хімічною стійкістю до кислот, окрім плавикової і фосфорної. Їдкі луги, навпроти, розчиняють кварц, особливо при нагріванні. Найбільш сильно діють на кварц розплавлені луги:



При нагріванні кварц реагує з основними оксидами, утворюючи численні кремнекислі сполуки — силікати, наприклад:



Мінералами і породами кварцу є: гірський кришталі і його кольорові різновиди, жильний кварц, кварцові піски, кварцові пеліти, піщаники і кварцити, приховано-кристалічні різновиди — халцедон, яшма, агат, кремін.

*Гірський кришталі* — найбільш чистий різновид кварцових мінералів. Кристалізується у вигляді прозорих шестигранних, іноді досить великих, кристалів призматичної форми. Виник як продукт кристалізації з розплавів у порожнечках і жилах гірських порід. В кристалах часто спостерігаються газоподібні включення та забарвлені домішки, що надають їм те або інше забарвлення. Так, хризопраз — зеленого кольору, містить до 2% нікелю, аметист — фіолетового, забарвлений сполуками мангану, димчастий топаз забарвлений органічними домішками, моріон — чорного кольору та ін. При опроміненні рентгенівськими променями гірський кришталі набуває буре або фіолетове забарвлення.

Гірський кришталі використовується в технології виробництва прозорого кварцового скла, для виготовлення оптичних і електричних приладів, у точній механіці, в приладах для ультрафіолетового випромінювання, в ювелірній справі.

*Жильний кварц* не має правильно сформованих кристалів. Утворюється в результаті кристалізації кремнезему з розплавленої магми або мінеральних розчинів у жилах гірських порід. Буває білого, червонуватого, сірого і жовтого кольорів.

Чистий жильний кварц застосовується у виробництві тонкої кераміки, вогнетривкого матеріалу — динасу і в технології скла.

*Кварцові піски* - продукт руйнування кварцевмісних гірських порід. Найбільш чисті піски застосовуються для виробництва непрозорого кварцового скла, у технології скла і виробів тонкої кераміки. Досить чисті піски є складовою частиною формувальних ливарних мас, а також використовуються у виробництві вогнетривів. Рядові піски використовуються для виготовлення виробів грубої кераміки, силікатної цегли, у будівельній справі для готування

цементних розчинів і бетонів.

*Кварцові пеліти* (маршаліти) являють собою пухку породу із кварцових зерен розміром менш 0,06 мм. Застосовуються у виробництві вогнетривів, тонкої кераміки, будівельних розчинів, у ливарній справі.

*Піщаники і кварцити* є осадовими породами. Складаються із зернової частини — кварцу і домішок, що його цементують: кремнезему, глини, вапняку, доломіту. Піщаники, зцементовані кремнеземом, називаються *кварцитами*. При достатній чистоті (не більше 3–4% домішок) являються сировиною для виробництва динасу. Кварцити після полірування — цінний лицювальний матеріал.

*Халцедон* виник як продукт виділення з гарячих вод. *Агат і яшма* - забарвлені різновиди халцедону. Агат складається з по-різному забарвлених тонких шарів (до 10 мкм) кварцу. Може мати різноманітні поєднання відтінків і візерунків. Використовується як напівкоштовний камінь, а також для технічних цілей.

*Креміль*, будучи утворенням водного походження, також являє собою прихованокристалічний різновид кварцу. Застосовується для одержання фаянсових мас, глазурей, емалей. Використовується для футеровки кульових млинів, а також в якості мелючої тіл.

### **2.2.2. Тридиміт**

Тридиміт має три модифікації:  $\alpha$ ,  $\beta$ , і  $\gamma$ . Температури переходу модифікацій тридиміту при нагріванні — 123, 163 і 870 °С, відповідно. Тридиміт, так само як і кварц, містить постійні домішки.

Слід зазначити, що деякі дослідники не вважають тридиміт самостійною кристалічною модифікацією кремнезему. Встановлено, що тридиміт утворюється тільки в присутності мінералізаторів, якими є головним чином лужні іони. Тому в багатьох роботах тридиміт розглядається як твердий розчин на основі кремнезему і  $R_2O$ , де R - Li, Na або K. В природі тридиміт зустрічається у вулканічних породах — андезитах, трахітах. У штучних

продуктах тридиміт зустрічається в динасі (50-70%), а також виділяється при кристалізації кислих силікатних стекел.

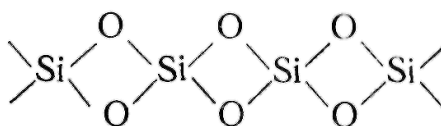
### 2.2.3. Кристобаліт

Кристобаліт має дві модифікації:  $\alpha$ ,  $\beta$ . Перетворення  $\alpha$ -кристобаліта в  $\beta$ -кристобаліт супроводжується збільшенням об'єму на 3,7–4,1 %. Плавиться при температурі 1728 °С. Кристобаліт широко розповсюджений у природі у швидко остиглих ефузивних породах, разом з  $\alpha$ -тридимітом (у базальтах, андезитах, вулканічних туфах, обсидіанах) або при дії базальтової магми на кварцвміщуючі осадові породи (піщаники).

### 2.2.4. Надзвичайні форми кристалічного кремнезему

При окисненні силіцій (II) оксиду (монооксиду кремнію) утворюється нова модифікація кремнезему — волокниста форма, або кремнезем-W. Волокнистий кремнезем утворюється також при вулканічній діяльності чи осаджується в холодних частинах доменних печей.

Вивчення структури волокнистого кремнезему показало, що в ньому скривлені тетраедри  $[\text{SiO}_4]$  з'єднані ребрами (мають два спільних атомів кисню), утворюючи одномірні нескінченні ланцюжки:



Таке зчленування тетраедрів обумовлює низьку стійкість його структури. Внаслідок цього він має підвищену хімічну активність.

При тиску 35–127 МПа і температурі 650–850 °С у гідротермальних умовах і в присутності лугів отримана нова форма кремнезему, що названа *кітитом*. Кітит відзначається до 400 °С негативним середнім тепловим розширенням. Паралельно одній осі кітит при нагріванні розширюється, а паралельно іншій — стискається. Щільність кітита  $2,50 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

При тиску порядку  $(27-30) \cdot 10^3$  МПа та температурі 500–800 °С у гідротермальних умовах синтезована нова модифікація кремнезему, що названа *коеситом*.

Ця форма кремнезему характеризується високою щільністю —  $3,01 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. У кислотах, включаючи плавикову, коесит розчиняється набагато повільніше кварцу.

Після штучного одержання коеситу він був знайдений у природі в піщаниках кратерів, що утворилися при падінні великих метеоритів, а також знайдений в епіцентрах вибуху атомних бомб.

При тиску  $(100 \div 160) \cdot 10^2$  МПа та температурі 1200–1400 °С із кварцу була синтезована нова модифікація кремнезему — *стішовит*. Ця форма різко відрізняється від усіх раніше вивчених модифікацій кремнезему структурою і фізико-хімічними властивостями. Структура стішовита побудована з октаєдрів [SiO<sub>6</sub>], а не з тетраєдрів [SiO<sub>4</sub>].

*Стишовит* — найбільш щільна модифікація кремнезему. Його щільність складає  $4,35 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Механічні властивості характеризуються яскраво вираженою анізотропією. Стишовит був знайдений у піщаниках метеоритного кратера.

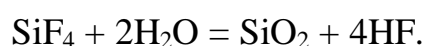
## 2.3. Аморфний кремнезем і його гідрати

### 2.3.1. Силікагель

До аморфного кремнезему відносяться силікагель і кварцове скло.

Силікагель отримують прожарюванням гелів кремнезему, що утворюються при розкладанні розчинних силікатів у НСl. В силу їх схильності до виникнення кристобаліту температура прожарювання не повинна перевищувати 1000° С.

Силікагель можна одержати й іншими шляхами, наприклад, в результаті реакції гідролізу тетрафториду силіцію:



Після драгління суміші, гель розламують на шматки, багаторазово відмивають водою від надлишку кислоти, сушать, дроблять, розсіюють по фракціях, прожарюють для видалення слідів вологи і зберігають в герметичній тарі. Готовий технічний силікагель являє собою тверді тендітні напівпрозорі зерна білого або жовтуватого кольору.

Силікагель — адсорбент із високорозвиненою капілярною структурою. Застосовується він для поглинання водяної пари і парів органічних рідин - спирту, ацетону, бензолу та ін. Силікагелем користуються для адсорбційного очищення мастил, жирів, бензину і гасу. Крупнопористий силікагель може слугувати носієм для багатьох каталізаторів. Порошкоподібний силікагель характеризується великою хімічною активністю і тому застосовується при синтезі мінералів.

Силікагелі широко використовуються в техніці як наповнювачі пластмас, в якості теплоізоляції, згущувачів мастил, паст, фармацевтичних препаратів, фарб, як наповнювачі гум і т.п. Аморфний діоксид кремнію утворюється при гідролізі тетраетоксисилану. Він застосовується у виробництві особливо чистого кварцового скла.

### **2.3.2. Кварцове скло**

Розплав кремнезему легко переохолоджується з утворенням кварцового скла. При температурі нижче 1000 °С кварцове скло практично не кристалізується і у метастабільному стані може існувати невизначено довго. Природне кварцове скло називається *лешательєрит*. Зустрічається воно вкрай рідко. Кварцове скло являє собою однокомпонентне силікатне скло. Воно часто використовується у техніці. Його отримують плавленням чистих природних або штучних кристалічних різновидів кремнезему або синтетичного діоксиду кремнію.

Кварцове скло має високу термостійкість, вогнетривкість, хімічну і радіаційну стійкість, оптичну прозорість в широкому діапазоні довжин хвиль, високі електроізоляційні властивості. Шляхом запровадження у кварцове скло малих добавок різних оксидів йому можна надати деякі спеціальні властивості,

наприклад вибіркоче світлопропускання, підвищену жаростійкість, знижений коефіцієнт теплового розширення та ін. Це значно розширює області його застосування в атомній енергетиці, хімічному машинобудуванні, радіоелектроніці, космічній техніці, світлотехніці, прецизійному приладобудуванні та ін.

Висока термостійкість кварцового скла обумовлена малим температурним коефіцієнтом лінійного розширення ( $\alpha$ ). В інтервалі 20÷800 °С  $\alpha=5,2\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$  Це в 20 разів менше, ніж у звичайного віконного скла. Вироби із кварцового скла, нагріті до червоного розжарювання, можна безпечно опускати в холодну воду.

Максимальна робоча температура експлуатації кварцового скла 1000÷1100 °С. Короткочасно його можна використовувати при 1400÷1500 °С. Кварцове скло характеризується хімічною стійкістю до кислот, за винятком фосфорної і плавикової, і не стійке до дії лугів.

Кварцове скло має високу прозорість в інтервалі довжин хвиль від 250 до 4700 нм. Особливо висока прозорість в ультрафіолетовій частині спектра. Слід зазначити ще одну особливість кварцового скла — його проникність для ряду газів при порівняно невисоких температурах. Водень і гелій дифундують через нього вже при температурах порядку 200 °С. При нагріванні вище 1100 °С кварцове скло стає проникним для повітря, азоту, кисню, вуглекислого газу. При тривалому нагріванні кварцового скла вище 1000 °С воно кристалізується з виділенням метакристобаліту в якості первинної кристалічної фази.

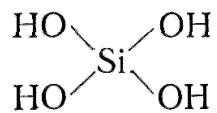
Області застосування кварцового скла дуже широке. З непрозорого кварцового скла виготовляють великогабаритну термостійку кислототривку апаратуру, ізолятори високої напруги, труби, вогнетривкі припаси для скловарних печей, тиглі для плавки стекол і т.п.

Прозоре скло використовується для виготовлення термостійкого та хімічно стійкого лабораторного посуду, оглядових люків і стекол реакторів, прозорих елементів літальних апаратів, оболонок інтенсивних джерел світла, спеціального скловолкна, оптичних деталей приладів і т.п.

### 2.3.3. Гідрати кремнезему

Дійсна розчинність кварцу у воді дуже мала. Можливість існування в якості певних хімічних сполук більш-менш надійно встановлена також для метакремнієвої  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), двомактемнієвої  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) і двоортокремнієвої  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) кислот.

Основною формою існування вільної кремнієвої кислоти в розчині є  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Структуру її можна представити у вигляді



Оскільки розчинність  $\text{SiO}_2$  у воді незначна, кремнієві кислоти можна одержати тільки непрямим шляхом — дією кислот на розчини силікатів або гідролізом деяких сполук кремнію (галогенів, сульфідів, ефірів ортокремнієвої кислоти).

Кремнієва кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  дуже слабка. Вона виділяється з розчинів своїх солей багатьма іншими кислотами, у тому числі і вугільною. Але якщо в розчині вугільна кислота виділяє кремнієву, то при нагріванні відбувається зворотне виділення через меншу летючість останньої.

Вільна кремнієва кислота майже нерозчинна у воді (у формі істинного розчину). Однак вона легко утворює колоїдні розчини і тому осаджується тільки частково. Осад має вигляд безбарвних драглів. Таким чином утворюються суміш різних полі-кремнієвих кислот, які різняться довжиною ланцюгів склад яких виражають формулою  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Силікатна кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  — це найпростіша з полі-кремнієвих кислот. Отже, формула  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  є умовною і лише відображає кількісне співвідношення між атомами в молекулі.

Перехід ортокремнієвої кислоти в полікислоти супроводжується перетворенням молекулярного розчину  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  у колоїдні розчини — *золі*. Найчистіший кремнекислий золь протягом 110 годин досягає молекулярної маси 1500. Золі при цьому перетворюються в гель або випадають у вигляді об'ємистих осадів, що включають велику кількість води. Нагріваючи осад

полікремнієвих кислот, можна, поступово їх зневоднюючи, одержати тонкодисперсний  $\text{SiO}_2$  — силікагель.

Солі кремнієвих кислот — силікати, як правило, безбарвні, тугоплавкі і практично нерозчинні у воді. До числа деяких розчинних солей відноситься  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - розчинне скло.

Гідрати кремнезему широко поширені в природі. До групи опалу входять аморфні або приховано-кристалічні утворення загального складу  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Опал утворився з поверхневих вод, що містять у розчині кремнекислі луги або золь кремнієвої кислоти. Утворення опалів пов'язане з розпадом кремнієвих солей. В природі широко розвинені процеси утворення їх різновидів у водних басейнах шляхом накопичення на дні мікроскопічних залишків кременистих панцирів і кістяків рослинного (діатомітові водорості) або тваринного (радіолярії, губки) походження. Так з'явилися діатомітова та інфузорна земля, кізельгур, трепел.

Опали містять різну кількість води від 3 до 20 % і завжди мають сторонні домішки. При висушуванні і нагріванні вони порівняно легко втрачають воду. У міру втрати води із часом опал поступово переходить у халцедон. При нагріванні вище  $525^\circ\text{C}$  опал переходить у безводний кремнезем. Хімічно він дуже активний.

*Благородний опал* зустрічається порівняно рідко. Він опалесцирує і має молочно-білий, рідше блакитнуватий колір. Сторонні речовини надають йому властивість розсіювати (звідси — опалесценція) світло. Використовується як дорогоцінний камінь.

Опалові гірські породи — опока, трепел, кізельгур, діатомітова і інфузорна земля. *Опока* — широко розповсюджена порода, щільна, кам'яниста, змінного хімічного складу. Основна маса складається з колоїдного водного кремнезему, який цементує інші компоненти, що входять до неї. Опока містить значну кількість активного кремнезему. Застосовується як гідравлічна добавка при помелі портландцементу і шлакопортландцементу. *Трепел* має вигляд найтоншого порошку, рідше — це щільна пориста порода, дуже тендітна на дотик. Здебільшого трепел включає багато домішок. Вміст води в ньому —

2-10%. Особливістю трепелу є надзвичайно низька теплопровідність. *Діатомітова земля* (діатоміт), *кізельгур*, *інфузорна земля* — гірські породи світло-сірого, жовтого або білого кольору, що складаються зі скупчень мікроскопічних кремнієвих панцирів одноклітинних діатомітових водоростей. Діатоміт має дуже низьку теплопровідність.

### Запитання для самоконтролю до розділу 2

1. Що таке енантіотропне та монотропне перетворення?
2. Назвіть поліморфні модифікації кремнезему.
3. Як у часі відбуваються поліморфні перетворення кремнезему модифікацій першого і другого порядку?
4. У чому полягає роль мінералізаторів в утворенні тридиміту.
5. Чому при швидкому нагріванні кварц може одразу перейти в кристобаліт, минаючи тридиміт?
6. Чому при швидкому нагріванні кварц може розплавитись при температурі, нижчій ніж кристобаліт?
7. Назвіть надзвичайні фізичні властивості кварцу.
8. Які хімічні властивості притаманні кварцу?
9. Надайте перелік гірських порід на основі кварцу.
10. Де в природі зустрічається тридиміт і кристобаліт?
11. Чому, так звані, «надзвичайні форми» кристалічного кремнезему не відображені на діаграмі стану?
12. Чому в рядку: кітит, коксит, стишовит збільшується щільність?
13. В чому полягає особливість будови стишовіту, що відрізняє його від інших кристалічних модифікацій кремнезему?
14. Дайте характеристику силікагелю, способи його отримання та напрямки його застосування?
15. Назвіть надзвичайні фізичні властивості кварцового скла і відповідні напрямки застосування в техніці.

## Розділ 3. Двокомпонентні системи

### 3.1. Основні типи бінарних систем

#### 3.1.1. Діаграма із звичайною евтектикою

Найпростіший випадок — це діаграма із звичайною евтектикою, рис. 3.1. Діаграма утворена двома компонентами — А і В. По осі абсцис відкладена їх взаємна концентрація  $C$ . По осі ординат відкладена температура  $T$ . На діаграмі проведені лінії двох типів: криві ліквідуса і пряма солідуса. Вище кривої ліквідусу існує тільки одна рідка фаза  $L$ . Степінь вільності  $C = 2$ . Система біваріантна.

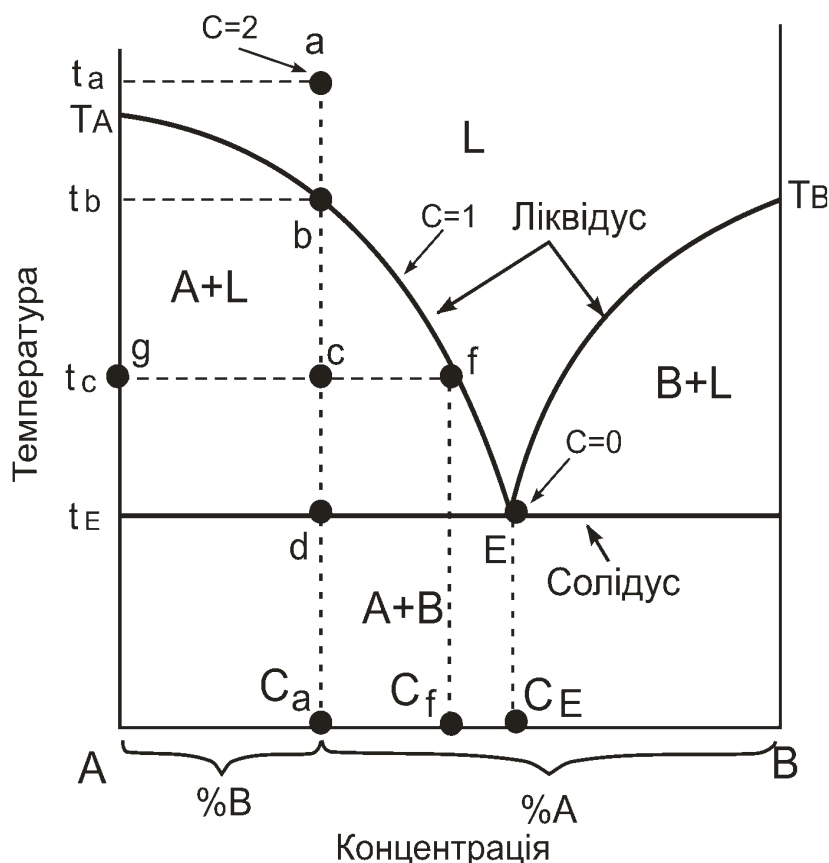


Рис. 3.1 - Діаграма із звичайною евтектикою

В проміжку між кривою ліквідусу і прямою солідусу співіснують дві фази: рідка і тверда. Відповідно  $A+L$  і  $B+L$ . Степінь вільності  $C = 1$ . Система моноваріантна. Криві ліквідусу перетинаються в евтектичній точці  $E$ .

В ній співіснують усі три фази: рідка L і дві тверді A і B. Степінь вільності  $C = 0$ . Система інваріантна.

Нижче прямої солідусу відсутня рідка фаза. За її відсутністю фазові переходи стають неможливими і тому правило фаз не застосовується.

Розглянемо шлях кристалізації довільної точки a. Її склад: %B і %A. Температура  $t_a$ . Зазначений склад перебуває вище температури ліквідусу в рідкому стані.

Степінь вільності  $C = 2$ . На відрізку a-b цей стан зберігається. В точці b при температурі  $t_b$  почнуть виділятися кристали компонента A. Система стає двофазною —  $C = 1$ . Такий стан буде зберігатися на відрізку b-d. Співвідношення твердої (тФ) і рідкої (рФ) фази буде весь час змінюватися. Для будь якого моменту воно може бути визначене за правилом важеля. Наприклад при температурі  $t_c$ , це співвідношення дорівнюватиме:

$$\frac{m\Phi}{p\Phi} = \frac{c-f}{c-g}$$

або

$$\%m\Phi = \frac{c-f}{f-g} \cdot 100, \quad \%p\Phi = \frac{c-g}{f-g} \cdot 100.$$

В цей момент склад рідкої фази (точка f) позначений як Cf.

### ***3.1.2. Діаграми з утворенням проміжних сполук***

В бінарній системі можуть утворюватися проміжні сполуки. Можливі три типових випадки. Перший — це утворення сполуки, що плавиться конгруентно (без розкладання), рис. 3.2.

Така діаграма фактично складається з двох таких, що були розглянуті попередньо. Ознакою такої діаграми є вертикальна пряма, що відповідає хімічному складу проміжної сполуки АВ і закінчується максимумом на кривій ліквідусу.

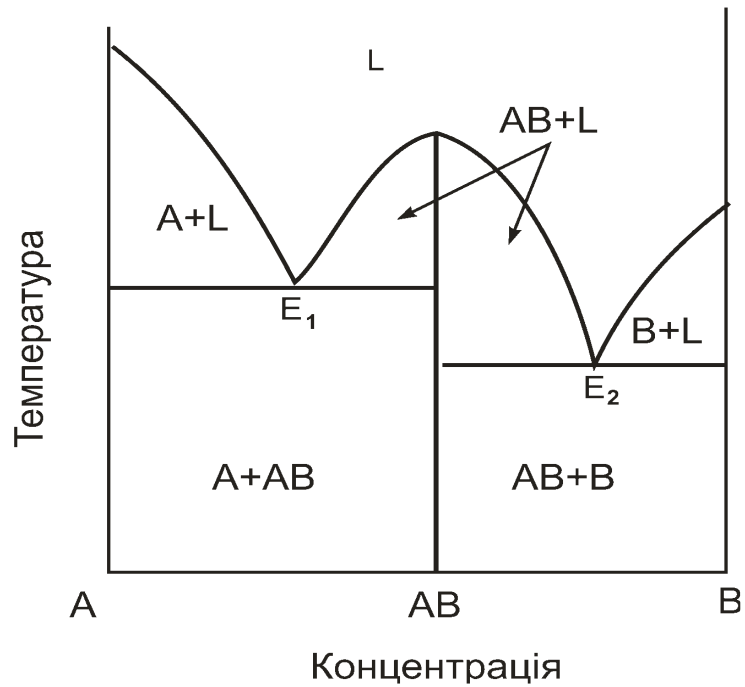


Рис. 3.2 - Діаграма із утворенням проміжної сполуки, що плавиться конгруентно

Другий випадок — це утворення сполуки, що плавиться інконгруентно (з розкладанням), рис. 3.3.

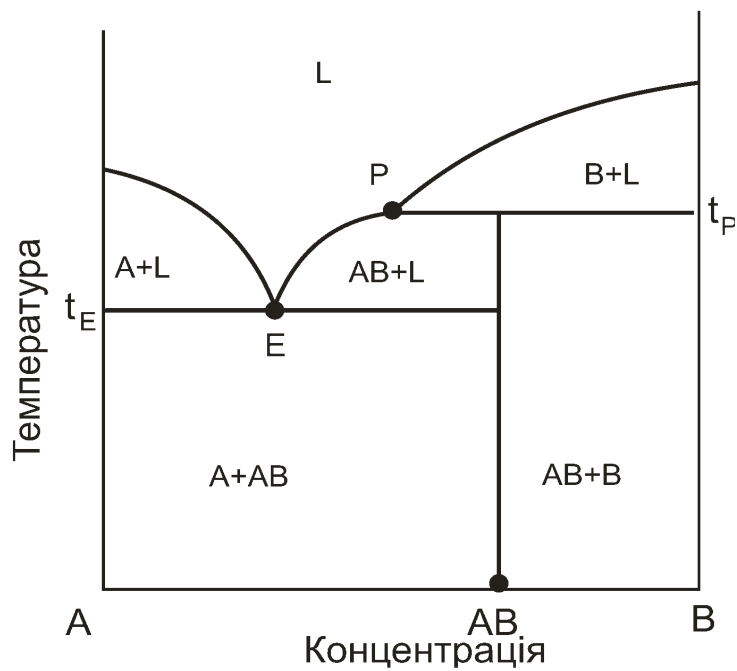


Рис. 3.3 - Діаграма із утворенням проміжної сполуки, що плавиться інконгруентно

Ознакою такої діаграми є також вертикальна пряма, що відповідає хімічному складу проміжної сполуки АВ, але не доходить до кривої ліквідусу і не закінчується максимумом на кривій ліквідусу. Верхня температурна межа існування такої сполуки АВ обмежена температурою  $t_p$ , при якій відбувається хімічна реакція  $AB \leftrightarrow B + \text{розплав (P)}$ .

Температура  $t_p$  називається перитектичною температурою, а точка P — перитектикою.

Нарешті, третій випадок — це утворення сполуки, що розкладається в твердому стані (рис. 3.4).

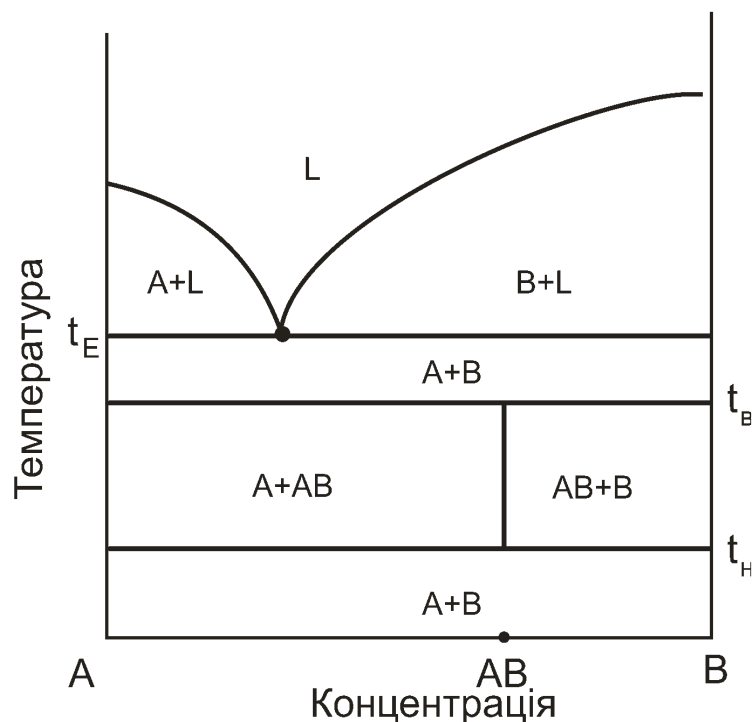


Рис. 3.4 - Діаграма із утворенням проміжної сполуки, що розкладається в твердому стані

Ознакою такої діаграми є також вертикальна пряма, що відповідає хімічному складу проміжної сполуки АВ, але не доходить до лінії солідусу. Тобто при температурі  $t_B$  відбувається твердофазова реакція  $AB \leftrightarrow A+B$ .

Різновидом такого випадку є стан, коли температура можливого існування сполуки АВ обмежена певним інтервалом  $t_H-t_B$ . Він, саме і наведений на рис. 3.4.

### 3.1.3. Поліморфні перетворення

В бінарних системах можуть мати місце поліморфні перетворення як чистих компонентів, так і проміжних сполук. Ілюстрація такого явища наведена на рис. 3.5.

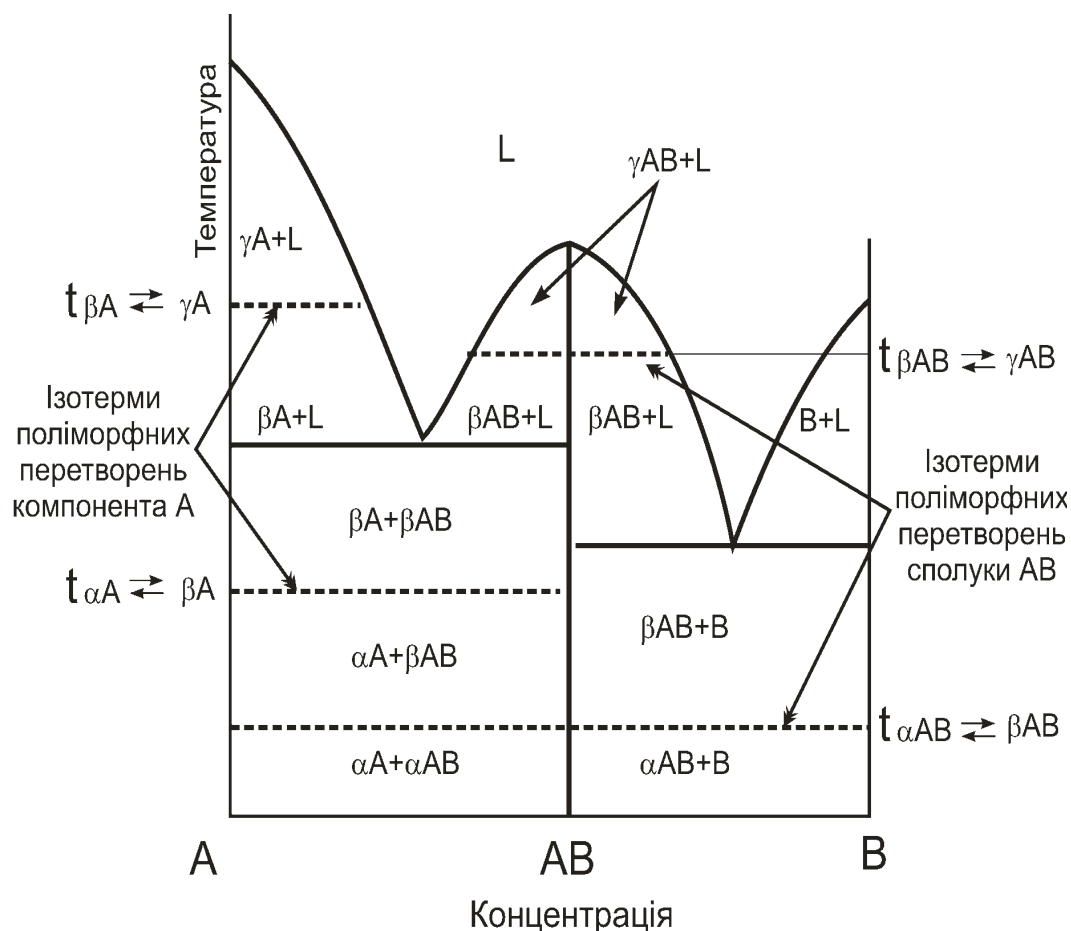


Рис. 3.5 - Діаграма із поліморфними перетвореннями

Поліморфне перетворення відбувається при певній температурі, що є константою, тобто, це ізотермічний процес, а на діаграмах бінарних систем ізотерма — це горизонтальна пряма лінія. Для зручності вона позначатиметься пунктирною прямою. Така ізотерма завжди позначається в полі діаграми, де існують кристали відповідної речовини. Для чистих компонентів така ізотерма примикає до їх складу, А або В. Для проміжної сполуки така ізотерма перетинає вертикаль АВ зліва направо.

### 3.1.4. Явище ліквідації

В бінарних системах можливе явище ліквідації. Явище ліквідації — розкладання первинного однорідного розплаву  $L$  на два розплави  $L_1$  і  $L_2$ , що не змішуються, рис. 3.6.

На кривій ліквідусу з'являється так звана бінода. На наведеному рисунку в інтервалі температур  $t_1$  і  $t_3$  співіснують дві рідкі фази ( $2L$ ). Їх співвідношення, наприклад при  $t_2$ , може бути визначено за правилом важеля.

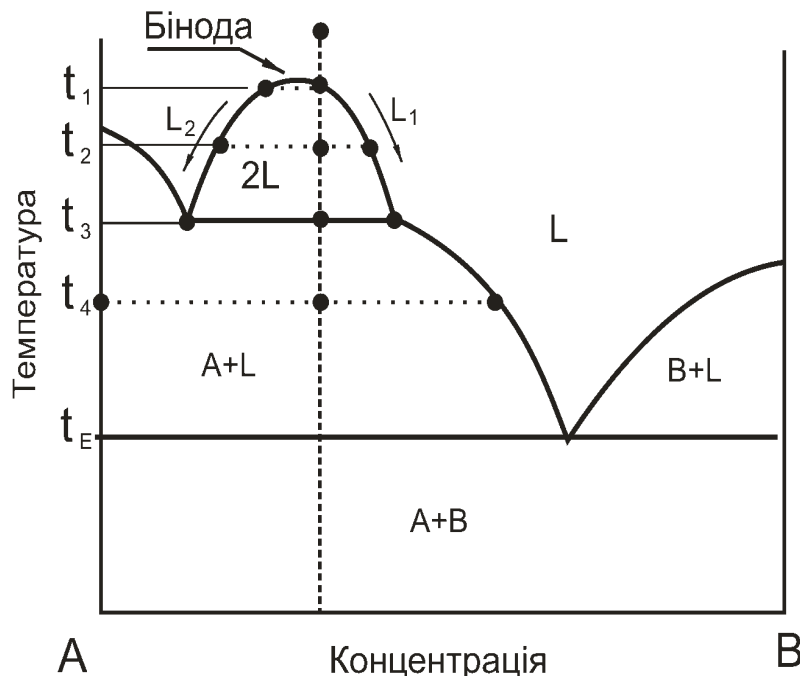


Рис. 3.6 - Діаграма з ліквідацією

### 3.1.5. Ізоморфізм

В бінарних системах може мати місце явище ізоморфізму, тобто утворення твердих розчинів. Можливі два випадки. Перший — утворення твердих розчинів з необмеженою розчинністю рис. 3.7.

Криві ліквідусу і солідусу представлені монотонними, відповідно опуклою і увігнутою, кривими. Вище кривої ліквідусу існує тільки рідка фаза  $L$ . Нижче кривої солідусу — тверда фаза у вигляді взаємних твердих розчинів компонентів  $A$  і  $B$  — ( $SS$ ). В проміжку між цими кривими співіснують розплав і тверді розчини — ( $L + SS$ ).



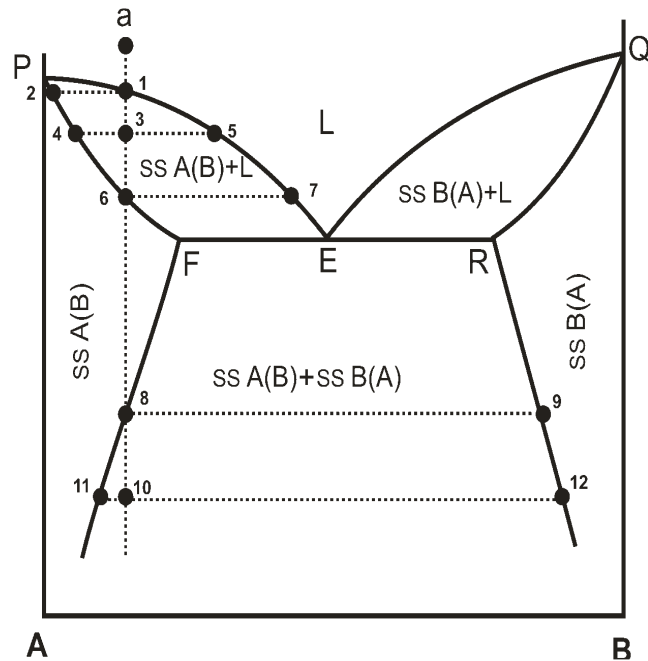


Рис. 3.8 - Діаграма із утворенням твердих розчинів з обмеженою розчинністю

При подальшому охолодженні, наприклад в точці 3, у рівновазі будуть перебувати кристали твердого розчину 4 і розплав 5. Може бути застосоване правило важеля. В точці 6 зникає рідка фаза. Її останній склад відповідає точці 7. На ділянці між точками 6 і 8 тверда фаза представлена твердим розчином SSA(B). В точці 8 почнуть виділятися кристали твердого розчину SSB(A) — точка 9. При подальшому охолодженні, наприклад в точці 10, співіснуюватимуть кристали обох твердих розчинів, точки 11 і 12. Можна побачити, що із подальшим зниженням температури розчинність компонента B в A, так само і компонента A в B, зменшується.

## 3.2. Бінарні системи на основі оксиду силіцію і оксидів натрію, калію, кальцію

### 3.2.1. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (рис. 3.9) відіграє важливу роль у технології одержання натрійсилікатних стекл і у виробництві натрієвого розчинного скла. Крім того, дана система є частковою стосовно багатьох систем, що мають

велике прикладне значення. Система вивчена в межах 30- 100%  $\text{SiO}_2$ .

Відповідно до діаграми, у системі утворюються три хімічні сполуки: дисилікат натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , метасилікат  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$  і ортосилікат  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ . Скорочено ці сполуки позначені відповідно 1:2, 1:1 і 2:1 за кількісним співвідношенням оксидів, починаючи з оксиду елемента меншої валентності.

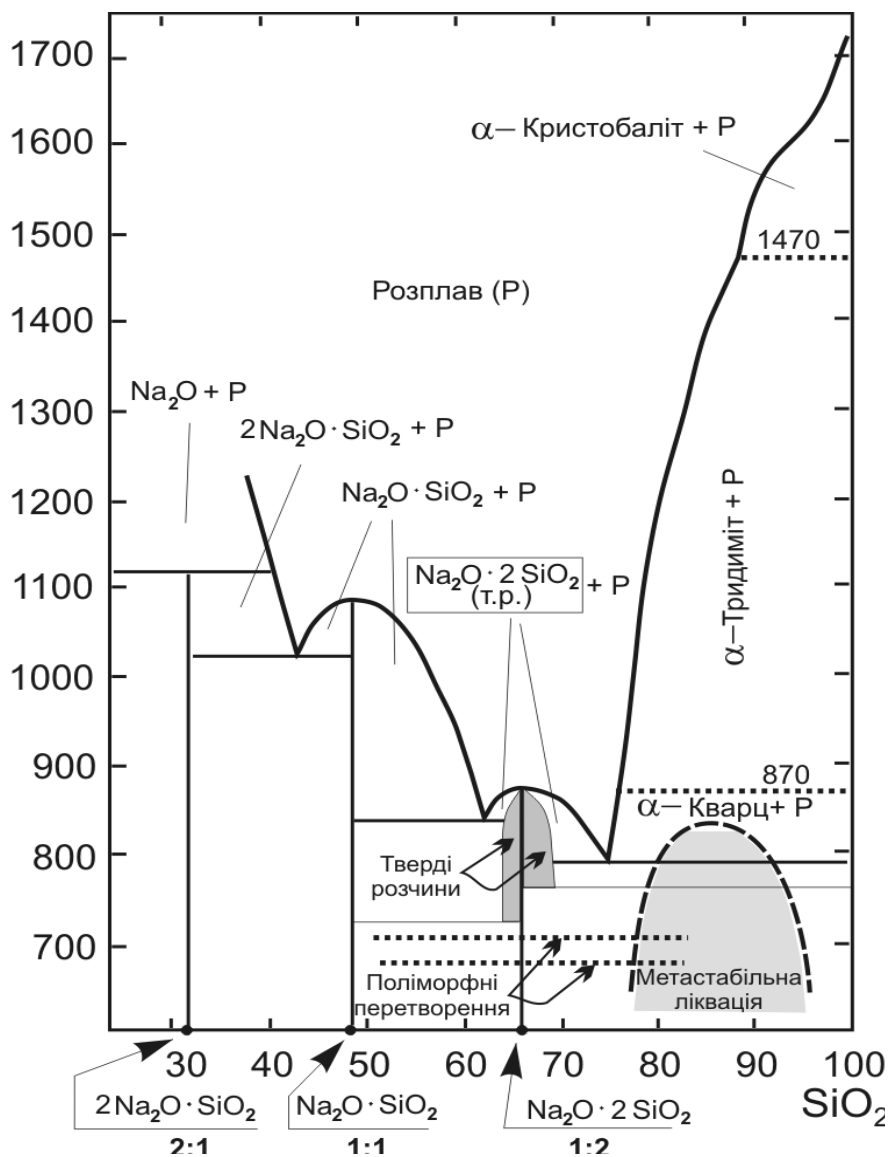


Рис. 3.9 - Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Дисилікат натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  плавиться без розкладання при 874 °С. Має три поліморфні форми. При кристалізації розплавів, близьких за складом до цієї сполуки, в якості первинної кристалічної фази можуть виділятися тверді

розчини з обмеженою розчинністю. При подальшому охолодженні ці тверді розчини зникають.

З  $\text{SiO}_2$  сполука 1:2 дає саму легкоплавку в цій системі евтектику. Область складів, що прилягають до дисилікату натрію, характеризується найбільш низькою температурою ліквідусу в системі і відповідає найбільш легкоплавким сумішам.

*Метасилікат натрію*  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  плавиться конгруентно при  $1089^\circ\text{C}$ . Поліморфізм відсутній.

*Ортосилікат натрію*  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  плавиться інконгруентно при  $1120^\circ\text{C}$ , розкладаючись на  $\text{Na}_2\text{O}$  і розплав. Поліморфних модифікацій також не має.

У системі  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  виявлена область метастабільної ліквідації. Вона розташована в підліквідусній області в межах складів  $\sim 75\div 95\%$   $\text{SiO}_2$ .

В цій системі отримують натрієве розчинне скло, що має велике практичне значення. Воно являє собою склоподібний силікат натрію змінного складу із загальною формулою  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ , де  $n$  — модуль розчинного скла, що змінюється від 1 до  $3,5\div 4$ . Виготовляють його у вигляді прозорих склоподібних шматків, названих силікат-брилою, або у вигляді водяного розчину — рідкого скла.

Звичайно розчинне скло одержують шляхом варіння при температурах  $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$  сумішей соди або сульфату натрію і кварцового піску (так званий «сухий» спосіб). Домішки, особливо  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaO}$ , різко знижують розчинність натрієвого скла у воді, тому вміст їх у кварцовому піску строго обмежується. Є й інші способи одержання натрієвого розчинного скла, наприклад з  $\text{NaOH}$  і пилоподібного або аморфного кремнезему, минаючи процес плавлення («мокрый» спосіб), однак вони менш поширені.

Розчинність натрієвого розчинного скла залежить від величини модуля. Чим вище модуль, тим повільніше скло розчиняється у воді, і тим вище в'язкість розчину. Його розчиняють в автоклавах під тиском  $0,3\div 0,8$  МПа і температурі  $135\div 170^\circ\text{C}$ . Технічне рідке силікатне скло являє собою мутну жовтувату рідину. Воно проявляє лужну реакцію внаслідок гідролізу силікату.

Рідке скло застосовується в техніці. Завдяки здатності твердіти на повітрі під дією вуглекислого газу, що міститься в ньому, рідке скло використовують в якості зв'язуючого при виготовленні жаро- і кислотостійких замазок, цементів, бетонів, штучних каменів, швидковисихаючих формувальних сумішей у ливарному виробництві. Воно застосовується також для хімічного зміцнення ґрунтів, у виробництві картону, паперу, фанери, мила, у текстильній промисловості. Як розріджувач глиняних і каолінових суспензій рідке скло використовується в керамічній промисловості.

### 3.2.2. Система $K_2O-SiO_2$

Система  $K_2O-SiO_2$  (рис. 3.10) є частковою стосовно багатьох практично важливих багатокомпонентних систем. Має значення також у виробництві калієвого розчинного скла.

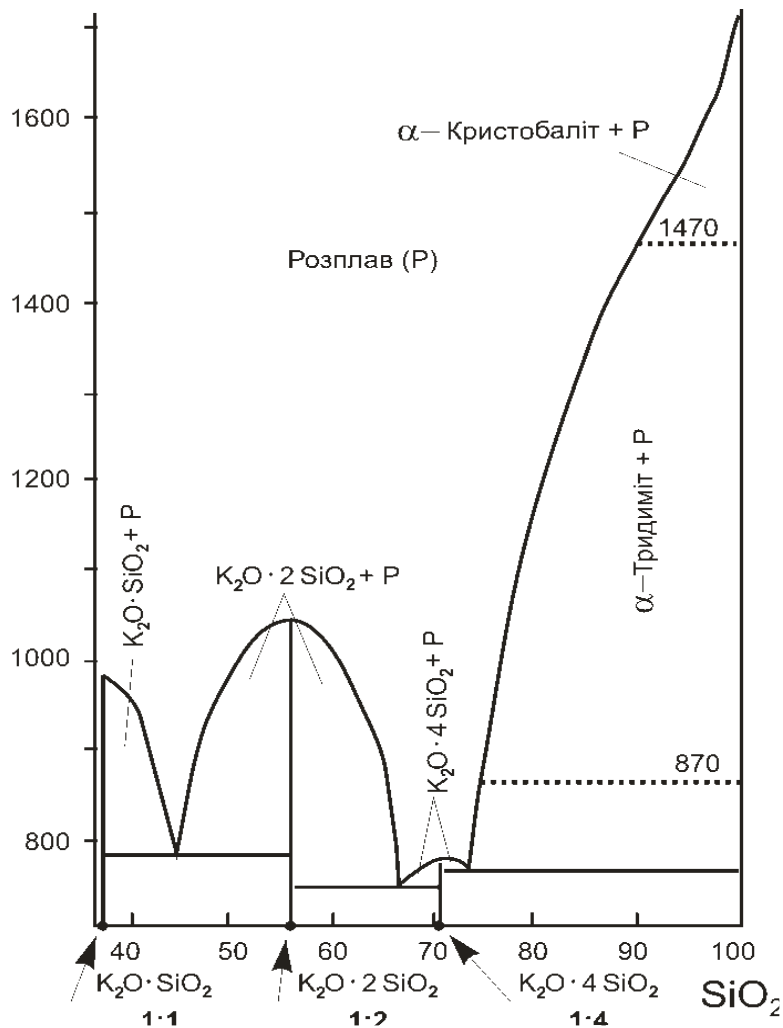


Рис. 3.10 - Система  $K_2O-SiO_2$

У вивченій частині системи утворюється три хімічні сполуки: тетрасилікат калію  $K_2O \cdot 4SiO_2$ , дисилікат  $K_2O \cdot 2SiO_2$  і метасилікат  $K_2O \cdot SiO_2$ .

*Тетрасилікат калію 1:4* плавиться із частковим розкладанням при  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , температурі, близької до евтектичної ( $767\text{ }^\circ\text{C}$ ). Легко переходить у склоподібний стан, а перехід у кристалічний стан утруднений.

*Дисилікат і метасилікат калію (1:2 і 1:1)* плавляться без розкладання.

Найбільш легкоплавка евтектика виникає між тетра- і дисилікатом —  $742\text{ }^\circ\text{C}$ . Але й третя евтектика відрізняється порівняно невеликим підвищенням температури плавлення —  $780\text{ }^\circ\text{C}$ .

Калієве розчинне скло за своїми властивостями схоже на натрієве. Однак рідке калієве скло характеризується більшою в'язкістю і вищою клейкою здатністю. Воно легко утворює високомодульне (до 5) скло. Крім того, воно краще розчиняється у воді.

### 3.2.3. Система $CaO-SiO_2$

$SiO_2$  і  $CaO$  (рис. 3.11) утворюють між собою чотири хімічні сполуки: метасилікат кальцію  $CaO \cdot SiO_2$ , трикальцієвий дисилікат  $3CaO \cdot 2SiO_2$ , ортосилікат  $2CaO \cdot SiO_2$  і трикальцієвий силікат  $3CaO \cdot SiO_2$ .

*Метасилікат кальцію  $CaO \cdot SiO_2$*  плавиться без розкладання при температурі  $1544\text{ }^\circ\text{C}$ . Існує у вигляді трьох модифікацій: воластоніту (низькотемпературна форма), параволастоніту (метастабільна модифікація) і псевдоволастоніту (високотемпературна форма). Відомий природний мінерал — воластоніт, або дощатий шпат.

При температурі  $1125\text{ }^\circ\text{C}$  воластоніт обернено перетворюється в псевдоволастоніт.

Метасилікат кальцію побудований з нескінченних ланцюжків, утворених радикалами  $[SiO_3]^{2-}$ , між якими розташовуються іони кальцію. З  $SiO_2$  утворює евтектику, що містить 63 %  $SiO_2$ , з температурою плавлення  $1435\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Трикальцієвий дисилікат  $3CaO \cdot 2SiO_2$*  плавиться інконгруентно при  $1464\text{ }^\circ\text{C}$ , розкладаючись на двокальцієвий силікат і рідину. Ця сполука відома у вигляді двох модифікацій: ренкініту та кілчоеніту, які знайдені в природі.

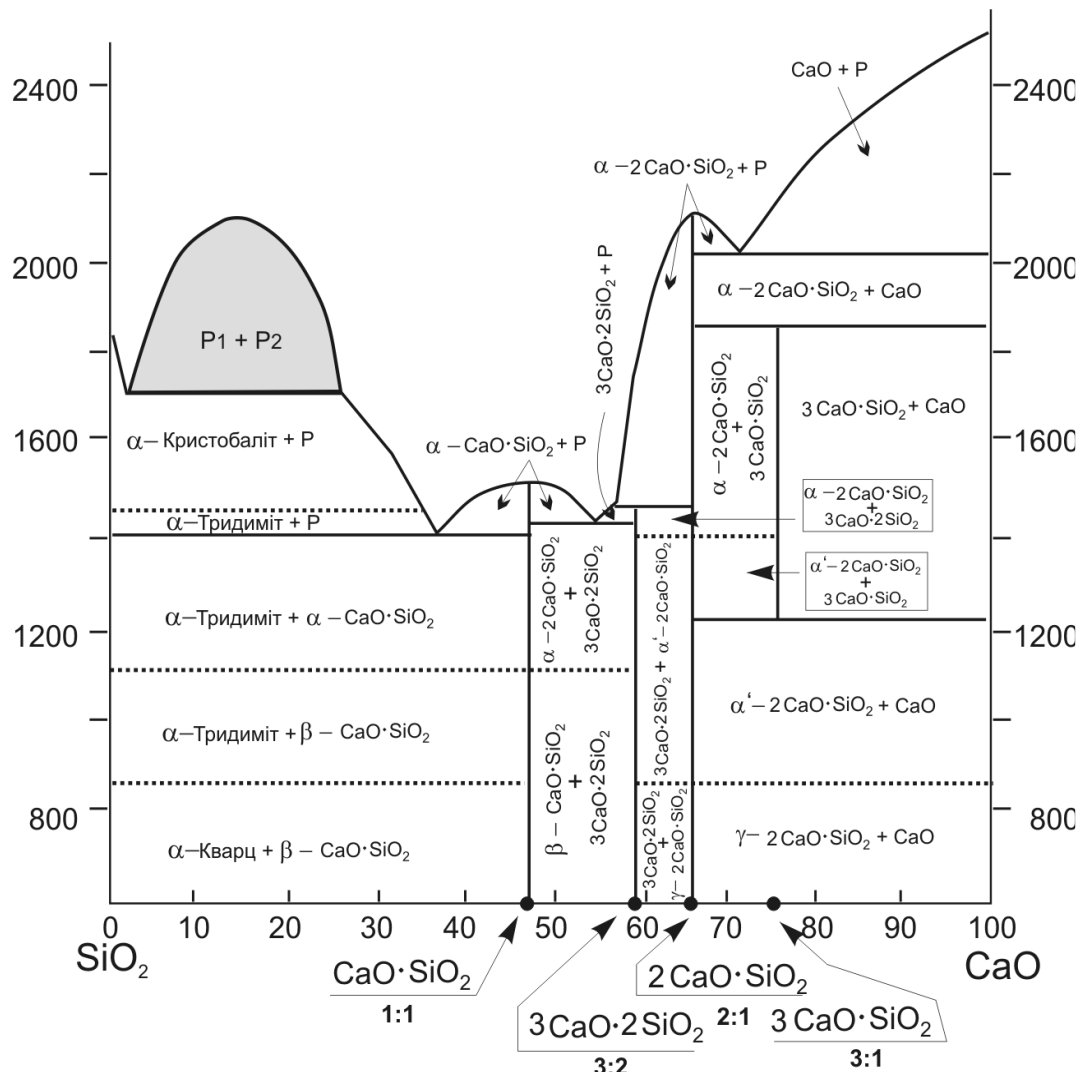
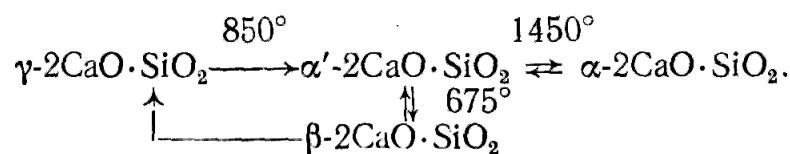


Рис. 3.11 - Система CaO-SiO<sub>2</sub>

Останній з них — низькотемпературний. За деяким даними, кілчоєніт — метастабільна форма і тому на діаграмі стану системи CaO-SiO<sub>2</sub> не позначається. Трикальцієвий дисилікат з метасилікатом кальцію дає евтектику.

Двокальцієвий силікат 2CaO·SiO<sub>2</sub>, або ортосилікат, плавиться конгруентно при 2130 °С. Має складний поліморфізм (рис. 3.12). В ортосиліката чотири поліморфні модифікації, три з яких мають області стабільного існування. Переходи між модифікаціями відбуваються за схемою:



У природі двокальцієвий силікат зустрічається у вигляді рідкісних мінералів ларніту  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  і бредігіту  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Трикальцієвий силікат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  має обмежену область стабільного існування. Ця сполука утворюється в результаті реакції у твердому стані між  $\text{CaO}$  та  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  при температурі  $1250^\circ\text{C}$  і у подальшому знову розкладається. Існує і інша точка зору, що вона плавиться інконгруентно.

При охолодженні до  $1250^\circ\text{C}$  розкладається у твердому стані на  $2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  і  $\text{CaO}$ , але у випадку переохолодження до низьких температур швидкість цієї реакції незначна. Із двокальцієвим силікатом  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  дає високотемпературну евтектику ( $\sim 2050^\circ$ ).

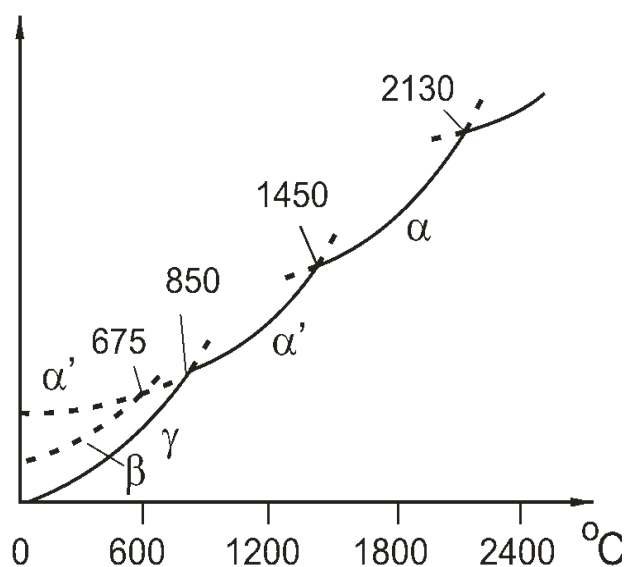


Рис. 3.12 - Діаграма стану двокальцієвого силікату

Частина системи, що примикає до  $\text{SiO}_2$ , має значну область стабільної ліквідації — від 0,6 до 28%  $\text{CaO}$  з високою верхньою критичною точкою —  $2100^\circ\text{C}$ .

Практичне значення силікатів кальцію дуже велике. Двокальцієвий силікат у вигляді  $\alpha'$  і  $\beta$ -форм і трикальцієвий силікат — найважливіші мінералогічні складові портландцементного клінкеру.

Сполука  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , що утворюється в цементному клінкері, зветься *алітом*. Аліт має високу гідравлічну активність. Хімічна активність його підвищується зі збільшенням дефектів структури, обумовлених домішками.

Встановлено, що в грати аліту може впроваджуватися до 2%  $\text{MgO}$ , до 0,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також оксиди  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ .

Аліт являє собою не чистий трикальцієвий силікат, а твердий розчин обмеженої розчинності з іншими компонентами клінкера, зокрема  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ортосилікат кальцію — важлива складова водостійких доломітових і магнезито-доломітових вогнетривів, а також основних доменних шлаків. Двокальцієвий силікат присутній у портландцементному клінкері у вигляді  $\beta$ - і  $\alpha'$ -форм і зветься беліт.

Перехід  $\alpha'$  і  $\beta$ -модифікацій  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\gamma$ -форму супроводжується значною зміною об'єму — приблизно на 12% через істотні розходження в їхній щільності. В результаті цього перетворення спостерігається самочинне розсипання матеріалів, багатих на двокальцієвий силікат, у найтонший порошок. Крім того,  $\gamma$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  практично не має гідравлічної активності. Тому в цементному клінкері та у вогнетривких виробках перехід беліту в  $\gamma$ -форму небажаний. Запобігання фазового переходу форми  $\beta$  в  $\gamma$  здійснюється різними способами, один з них — швидке охолодження. Встановлено, що надлишок  $\text{CaO}$  близько 0,6% також стабілізує  $\beta$ -форму.

Таким чином, і аліт, і беліт при звичайних температурах перебувають у термодинамічно нестійкому стані, що є однією із причин гідравлічної активності цих сполук.

На основі метасилікату кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  одержують воластонітову кераміку. Крім того, воластоніт утворюється як продукт кристалізації деяких стекел і кислих шлаків.

Технічну воластонітову кераміку виготовляють із природного воластоніту з мінімальним вмістом домішок і добавками невеликої кількості глини. Температура випалу 1200–1300 °С. Воластонітова кераміка має високі електрофізичні та механічні властивості.

Воластоніт — один з розповсюджених мінералів доменних шлаків.

*Гідросилікати кальцію* — основні продукти твердіння мінеральних в'язучих. У системі  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  отримано і досліджено більше 20 різних сполук. У природі зустрічаються деякі гідросилікати, але самостійних родовищ вони не утворюють. Вода в гідросилікатах може міститися в кристалічних ґратах у молекулярному виді, у вигляді гідроксидних груп або адсорбованих молекул.

За структурою гідросилікати можна розділити на сполуки із чітко вираженою кристалічною структурою, які утворюються в гідротермальних умовах при підвищеному тиску, тобто при твердінні в автоклавах, і погано закристалізованому, утворюючись у процесі твердіння цементу при кімнатній температурі і в умовах пропарювання при атмосферному тиску.

Природні гідросилікати також різноманітні за своїм складом та властивостям.

*Гіроліт*  $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при нагріванні переходить у воластоніт. Зустрічається в автоклавних матеріалах.

*Ксонотліт*  $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  і *фошагіт*  $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  за структурою близькі до воластоніту. Ксонотоліт зустрічається в природі частіше інших гідросилікатів. В автоклавних матеріалах він може утворюватися при температурі вище  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Афвіліт*  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при нагріванні переходить у ренкініт. Може виникати при пропарюванні шлакових в'язучих.

Основний компонент портландцементного клінкера — трикальцієвий силікат — при взаємодії з водою або насиченим розчином вапна дає різні сполуки. Їх склад визначається головним чином температурою, при якій відбувається гідратація.

Аліт — основний носій міцності. Він тужавіє протягом декількох годин і досить швидко нарощує міцність. Через місяць аліт гідролізується приблизно на 70-80%. Беліт не має певних строків тужавіння і при затворення водою твердіє дуже повільно. Із часом (через 1-2 роки) гідратований беліт стає міцніше за аліт.

### 3.3. Бінарні системи на основі оксиду силіцію

#### і оксидів алюмінію і магнію

##### 3.3.1. Система $Al_2O_3-SiO_2$

Система  $Al_2O_3-SiO_2$  (рис. 3.13) відіграє надзвичайно важливу роль у виробництві найбільше широко використовуваних вогнетривів різного складу і призначення.

У системі утворюється тільки одна хімічна сполука — *муліт*  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Він плавиться конгруентно при  $1850^\circ C$ . Існує також версія, що муліт плавився інконгруентно при температурі  $1810^\circ C$ , розкладаючись на корунд  $Al_2O_3$  і рідину. Останні дані не підтвердили інконгруентного характеру плавлення муліту.

В системі утворюється дві евтектики: між мулітом і  $SiO_2$  з температурою плавлення  $1595^\circ C$  і між мулітом і  $Al_2O_3$  ( $22,5\% SiO_2$ ) з температурою плавлення,  $1840^\circ C$ . Муліт в області складів  $71,8-78\% Al_2O_3$  дає з корундом тверді розчини.

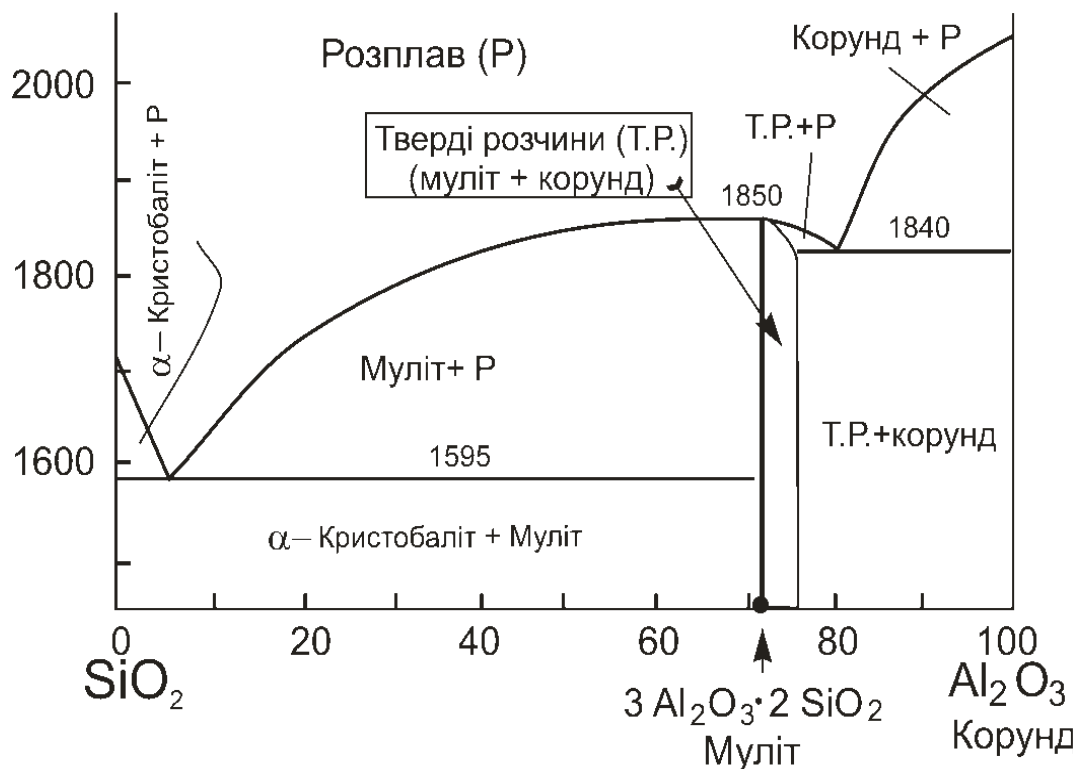


Рис. 3.13 - Система  $Al_2O_3-SiO_2$

Розплави, що відносяться до області складів з пологим спадом ліквідусу, поблизу кривої ліквідусу виявляють тенденцію до розшарування на дві рідкі фази. Доведена наявність у цій системі купола метастабільної ліквідації.

У сумішах, що містять менш 72%  $Al_2O_3$ , стійкими твердими фазами є муліт і кремнезем, а вище 72% — муліт і корунд.

Крім муліту відомі й інші мінерали, що відносяться до цієї системи, але не позначені на діаграмі стану. Мінерали *силіманіт*, *андалузит* і *кіаніт* (*дистен*) мають хімічний склад  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Вони являють собою поліморфні форми тієї самої сполуки. Ці мінерали синтезуються лише при підвищених тисках.

Мінерали силіманітової групи широко поширені в природі і зустрічаються в основному у кварцових породах, де одночасно присутні і мінеральні домішки. Тому при використанні у виробництві вогнетривів їх попередньо збагачують.

Практичне значення муліту велике. Муліт характеризується високою вогнетривкістю, механічною міцністю і хімічною стійкістю відносно кислот і лугів.

Широке застосування знаходить мулітова та муліто-корундова електроізоляційна кераміка. Вона містить 6-10% лужних і лужноземельних оксидів, що утворюють в процесі синтезу рідку фазу. Сировиною для виробництва мулітової і муліто-корундової кераміки служать природні мінерали силіманітової групи або чисті природні глини і каоліни з добавками технічного глинозему. Мулітова кераміка містить не менш 70%  $Al_2O_3$  і має одну кристалічну фазу — муліт.

Мулiт входить до складу виробів тонкої кераміки - порцеляни і фаянсу. У цьому випадку він виникає як кінцевий продукт випалу глин і каолінів, що складаються в основному з водних алюмосилікатів одним із яких є каолініт  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . При термічному розкладанні каолініту утворюється спочатку ряд проміжних продуктів, у тому числі метакаолініт  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , а потім формується муліт.

Найбільше поширення одержали різні алюмосилікатні вогнетриви — напівкислі, шамотні, каолінові і високо-глиноземисті. Близько 75% всіх вогнетривів, що виробляються, — шамотні. Звичайно до шамотних виробів відносяться також каолінові і напівкислі вогнетриви. Вміст  $Al_2O_3$  в шамотних вогнетривах становить 28–45%. Вогнетривкість шамотних виробів — 1580–1750 °С. Шамотні вогнетриви широко застосовуються в металургії, хімічній, скляній, цементній і інших галузях промисловості. Сировиною для їхнього виробництва служать каолінітові глини, що містять не менш 28%  $Al_2O_3$  і що мають вогнетривкість не нижче 1580 °С.

Високоглиноземистими називаються вогнетривкі вироби, до складу яких входить більше 45%  $Al_2O_3$ . Для їхнього виробництва використовують мінерали силіманітової групи, природні гідрати глинозему та електроплавлений корунд. Високоглиноземисті вироби, що містять менш 72%  $Al_2O_3$ , складаються з муліту та склоподібної фази, а при більш високому вмісті  $Al_2O_3$  — з муліту, корунду і твердого розчину корунду в муліті з деякою кількістю склоподібної фази. У міру збільшення вмісту корунду вогнетривкі властивості виробів підвищуються.

*Гідросилікати алюмінію* — основна складова глинистих мінералів. У їхньому складі переважають  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і  $H_2O$ . Існують також гідросилікатні мінерали, які не входять у глиноземні глини — монтморилоніти, вермикуліт, сепіоліт і інші, у яких алюміній частково заміщений на магній і залізо. До глиноземистих гідросилікатних мінералів належать наступні.

**Каолінітова група.** *Каолініт*  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  має структурну формулу  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ . У природі зустрічається у вигляді пластинок білого кольору розміром 0,1–3 мкм як головний мінерал каолінів і багатьох глин. Твердість 1–2. Звичайно перебуває в дисперсному стані. Виник з польових шпатів і слюд гірських порід:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow$   
 $\rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2$ .

*Накрит* і *диккіт* мають той же склад, що і каолініт, і є його формами, у яких взаємне положення алюмоокисневих шарів інше.

*Галуазит*  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  має каолінітовий склад. У результаті часткового заміщення  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  утворюється *ферігалуазит*.

Для каолініту характерна термограма: ендотермічний ефект при 550—560 °С і екзотермічний ефект при ~1000 °С.

**Монтморилонітова група.** До неї відноситься ряд дисперсних шаруватих мінералів, що відрізняються здатністю набухати у воді. Формула монтморилоніту  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Хімічний склад —  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Мінерали монтморилонітової групи характеризуються більшим вмістом води, розміщеної між шарами. При гідратації відстань між шарами збільшується. Гідрофільність монтморилоніту обумовлена не тільки особливостями будови, але і його високою дисперсністю.

При нагріванні монтморилоніту вода виділяється з нього східчасто, тому що частина її перебуває на поверхні часток, частина у міжшаровому просторі, а частина представлена у вигляді гідроксильних груп.

На термограмах монтморилоніту є добре виражені ендотермічні ефекти приблизно при 100, 650, 850 і екзотермічний при 960 °С.

**Група пірофіліту.** Формула пірофіліту  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Al}(\text{OH})[\text{Si}_2\text{O}_5]$ . Він не відноситься до мінералів глин, але має структуру монтморилоніту. Однак пірофіліт не набухає, не диспергується у воді і малопластичний. Вище 1150 °С розкладається на муліт і  $\text{SiO}_2$ .

**Алофани.** Мінерали цієї групи аморфні. Склад алофану  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Алофани містять до 30—38% води і адсорбовані катіони, входять до складу багатьох глин. На термограмі алофану є два ефекти: ендотермічний при температурі близько 100 °С і екзотермічний при температурі близько 1000 °С.

**Гідрослюди.** Це складні утворення, перехідні від слюд до мінералів глиноземистих глин. До них відносяться гідромусковіт  $\text{KAl}_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , вермикуліт  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та ін. Структура гідрослюд аналогічна структурі слюд і монтморилоніту. Вони відносяться до тришарових мінералів. У тетраедрах частина  $\text{Si}^{4+}$ , що заміщена на  $\text{Al}^{3+}$ , компенсується калієм, кальцієм, магнієм і  $\text{H}^+$ . Через те, що в гідрослюді надлишковий негативний заряд більше, ніж у монтморилоніті, і розташовується

на поверхні структурного шару, ці шари зближені і вода не проникає між шарами. Тому гідрослюди відносяться до мінералів, що не набухають. Гідрослюди набухають менше, ніж монтморилоніт, або взагалі не набухають.

### 3.3.2. Система $MgO-SiO_2$

Система  $MgO-SiO_2$  (рис. 3.14) має велике значення для виробництва магнезійних вогнетривів, а також для технології одержання радіокерамічних виробів. У системі утворюються дві сполуки: метасилікат магнію  $MgO \cdot SiO_2$  і ортосилікат  $2MgO \cdot SiO_2$ . Обидві сполуки зустрічаються в природі.

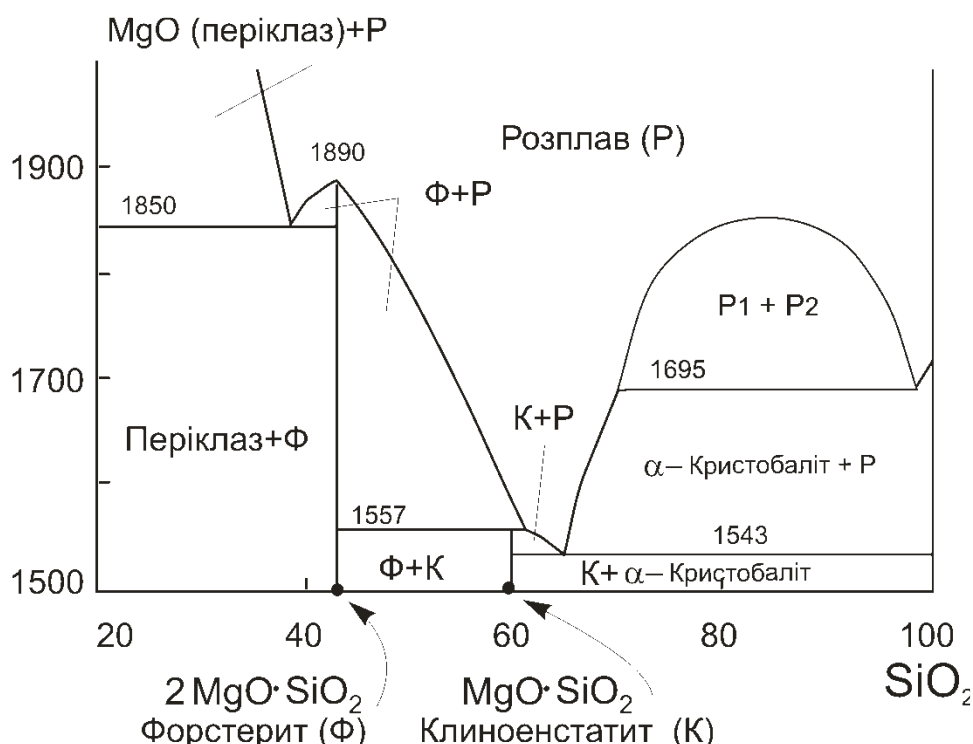


Рис. 3.14 - Система  $MgO-SiO_2$

*Метасилікат магнію*  $MgO \cdot SiO_2$  плавиться інконгруентно при  $1557^\circ C$ , розкладаючись на форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$  і розплав. Має три поліморфні форми: протоевстатит (утворюється із розплаву), кліноенстатит і евстатит.

*Ортосилікат магнію* (або *форстерит*)  $2MgO \cdot SiO_2$  плавиться конгруентно при  $1890^\circ C$ . Поліморфних форм не існує.

Евтектики в системі утворюються між метасилікатом магнію і  $\text{SiO}_2$  —  $1543\text{ }^\circ\text{C}$  та між форстеритом і  $\text{MgO}$  —  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ . Є також одна перитектика, що відповідає розкладанню  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  —  $1557\text{ }^\circ\text{C}$ . У високо-кремнеземистій частини системи є значна область ліквідації. Всередині купола ліквідації поблизу температури ліквідусу розплав розшаровується на дві рідини.

Суміші системи надзвичайно вогнетривкі, ліквідус не опускається нижче  $1543\text{ }^\circ\text{C}$ , а у високомагнієвій частині —  $1860\text{ }^\circ\text{C}$ . Тому значення даної системи у виробництві вогнетривких матеріалів велике. Виробляються периклазові (на основі  $\text{MgO}$ ) і форстеритові вогнетриви. Матеріали на основі енстатиту характеризуються гарними діелектричними властивостями, що обумовлює їхнє використання для електрокерамічних виробів.

Зупинимося докладніше на властивостях сполук цієї системи. Метасилікат магнію утворюється в твердій фазі шляхом взаємодії форстериту і  $\text{SiO}_2$  при температурах вище  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Первинний продукт реакції у твердій фазі сумішей  $\text{MgO}$  і  $\text{SiO}_2$  — форстерит. Розплав, що відповідає за складом метасилікату магнію, кристалізується в незначній мірі і легко переходить у склоподібний стан.

Метасилікат магнію має ланцюгову структуру, що складається з нескінченних ланцюгів  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , з'єднаних між собою іонами магнію. Різноманіття форм  $\text{MgSiO}_3$  обумовлюється різним положенням іонів магнію в кремнекисневих ланцюгах. У природі частіше зустрічається у вигляді твердих розчинів з  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  — *піроксенів*.

До стабільних при нормальному тиску форм відносяться *протоенстатит* — найбільш високотемпературна форма, стійка вище  $1010\text{ }^\circ\text{C}$ , і *моноклінний енстатит*, або низькотемпературний *кліноенстатит*.

Метасилікат магнію — суттєва складова частина деяких видів електрокераміки. Найбільш широко поширена стеатитова кераміка. Утворюється вона із природного мінералу тальку  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  з різними добавками. При нагріванні до температур  $800\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$  тальк дегідратується і переходить у кліноенстатит. При випалі стеатитової кераміки в остаточній

стадії спільно можуть бути присутніми протоенстатит і кліноенстатит, а після охолодження — кліноенстатит.

Стеатитову кераміку виготовляють тільки із чистих різновидів тальку, оскільки домішки погіршують електрофізичні властивості виробів. Щільні різновиди тальку називаються стеатитом, звідси й назва — стеатитова кераміка. Вона відрізняється малими діелектричними втратами, високою щільністю та водостійкістю.

Форстерит  $Mg_2SiO_4$  кристалізується дуже легко і у вигляді скла не отриманий. Є первинним продуктом при твердофазових реакціях між  $MgO$  і  $SiO_2$  незалежно від співвідношення вихідних компонентів. Структура форстериту характеризується наявністю ізольованих тетраедрів  $[SiO_4]^{4-}$  і розташованих між ними іонів магнію. У природі форстерит звичайно зустрічається у виді олівінів — твердих розчинів з  $2FeO \cdot SiO_2$ . Висока температура плавлення чистого форстериту обумовлює його використання для одержання вогнетривів. Однак одержують форстеритові вогнетриви не з  $MgO$  і  $SiO_2$ , а із природних гідросилікатів магнію, наприклад із серпентину і оксиду магнію. Ці вогнетриви відрізняються рівномірним термічним розширенням аж до високих температур, гарною стійкістю проти металургійних шлаків, високою температурою деформації під навантаженням.

Крім того, на основі форстериту одержують форстеритову кераміку. Остання на противагу форстеритовим вогнетривам має більш щільну структуру. Використовується головним чином як високочастотний діелектрик. Як і стеатитова, форстеритова кераміка має незначні діелектричні втрати та високий питомий електричний опір, але характеризується більш високим термічним розширенням. Перевага форстеритової кераміки в тому, що вона не піддається старінню через відсутність поліморфних перетворень. Використовується для спаїв з металами. Виготовляють форстеритову кераміку з тальку і оксиду магнію або магнезиту способом гарячого пресування під тиском.

*Периклаз*  $MgO$  плавиться при дуже високій температурі —  $2825\text{ }^\circ\text{C}$ , але при нагріванні вище  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  починає інтенсивно випаровуватися. Кристалічний

оксид маґнію — важлива складова частина так званих основних вогнетривів: периклазових, маґнезитових, доломітових. Однак ці вогнетриви характеризуються високим коефіцієнтом термічного розширення, а отже, низькою термостійкістю.

Маґнезіальні, або периклазові, вогнетриви, що складаються головним чином з периклазу (не менш 90 % MgO), широко використовуються в металургійній, цементній і хімічній промисловості. Одержують периклаз випалом при 1500-1600 °С природного маґнезиту MgCO<sub>3</sub>, (звідси і назва маґнезіальні вогнетриви) або з гідроксиду маґнію. Вогнетривкість периклазових вогнетривів 2500 °С.

### Запитання для самоконтролю до розділу 3

1. Що таке евтектика?
2. Що таке крива ліквідусу? Що вона визначає?
3. Що таке лінія солідусу? Що вона визначає?
4. Що є ознакою існування в бінарній системі проміжної сполуки?
5. Назвіть три основні типи проміжних сполук.
6. Що таке перитектика і перитектична температура?
7. Як відображаються в бінарних системах поліморфні перетворення?
8. Що таке ліквіація і як вона відображається на діаграмі?
9. Що таке ізоморфізм?
10. Як на діаграмі відображається явище утворення твердих розчинів з необмеженою і обмеженою розчинністю?
11. Охарактеризуйте систему Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
12. Чи можливе утворення в системі твердих розчинів?
13. Що таке метастабільна ліквіація? За яких умов вона може утворитися?
14. Що таке натрієве розчинне скло? Як його виготовляють? Яке воно має застосування в техніці?

15. Охарактеризуйте систему  $K_2O-SiO_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
16. Охарактеризуйте систему  $CaO-SiO_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
17. Назвіть компоненти і проміжні сполуки, які зазнають поліморфні перетворення. За яких температур це відбувається?
18. Прокоментуйте поліморфні перетворення двокальцієвого силікату  $2CaO \cdot SiO_2$ . Як вони мають враховуватися в технології портландцементного клінкеру?
19. Яка сполука є основою клінкерного мінералу – аліт? Чому при виробництві цементного клінкеру бажане його прискорене охолодження після випалу?
20. Що таке гідросилікати кальцію? Наведіть декілька прикладів.
21. Охарактеризуйте систему  $Al_2O_3-SiO_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
22. Чи можливе утворення в системі твердих розчинів?
23. Чому мінерали групи силіманіту, що мають хімічну формулу  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  і існують в природі, не відображені на діаграмі стану системи  $Al_2O_3-SiO_2$ ?
24. Що таке муліт? Його значення в технології кераміки.
25. Що таке шамотні вогнетриви? В яких галузях промисловості вони використовуються? Що є сировиною для їх виробництва?
26. Назвіть декілька представників природних мінералів, що відносяться до класу гідросилікатів алюмінію.
27. Охарактеризуйте систему  $MgO-SiO_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
28. Що таке стеатитова кераміка? Якими цінними властивостями вона відзначається? Як вона виготовляється?
29. Що таке форстеритова кераміка? Якими цінними властивостями вона відзначається? Як вона виготовляється?
30. Що таке магнезіальні, або периклазові, вогнетриви. Де вони використовуються?

## Розділ 4. Трикомпонентні системи

### 4.1. Графо-аналітичні побудови в трикутнику Гіббса

Для зображення концентрацій у потрійній системі частіше за все застосовується метод трикутника концентрацій Гіббса (рис. 4.1).

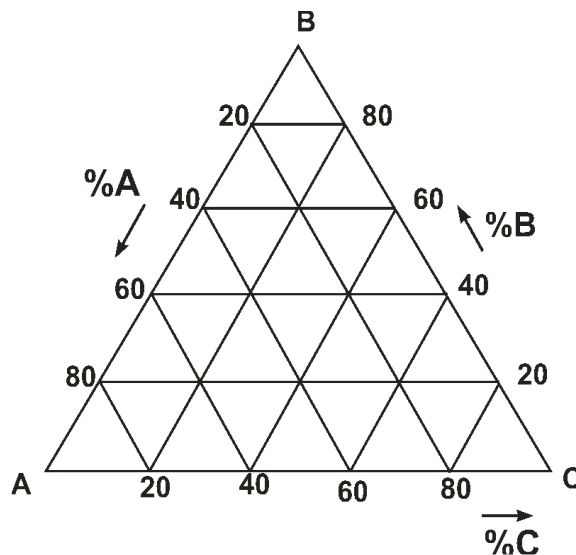


Рис. 4.1 - Трикутник концентрацій Гіббса

У цьому випадку використовується рівнобічний трикутник, вершини якого відповідають чистим компонентам A, B і C. Сторони трикутника відповідають складам двокомпонентних систем AB, BC і AC. Всі склади трикомпонентної системи розташовані усередині трикутника. У полі трикутника можна зобразити будь-які співвідношення компонентів A, B та C (рис. 4.2).

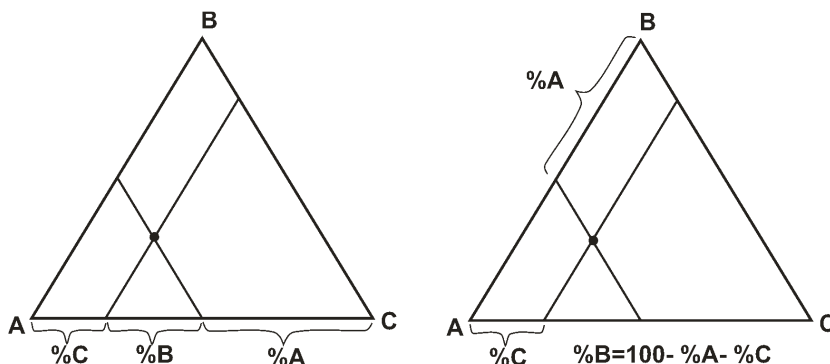


Рис. 4.2 - Визначення хімічного складу трикомпонентної фази (суміші)

Для визначення хімічного складу суміші достатньо провести дві прямі, паралельні двом сторонам трикутника

#### 4.1.1. Характерні прямі лінії трикутника

1. Прямі лінії, паралельні одній зі сторін трикутника, являють собою геометричне місце точок складів із постійним вмістом компонента, що відповідає вершині, яка протилежить цій стороні (на прямій MN: % B = const), (рис. 4.3).

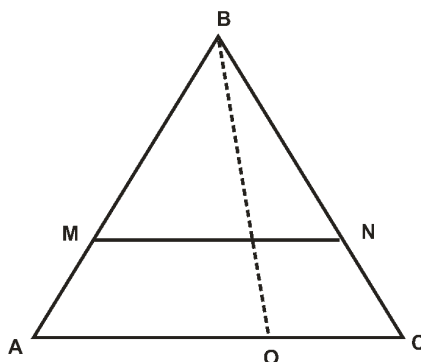


Рис. 4.3 - Особливі прямі лінії в концентраційному трикутнику

2. Пряма лінія, що виходить із вершини трикутника, є геометричним місцем точок складів із постійним співвідношенням двох інших компонентів (на прямій BO: % A / % C = const = OC/AO), (рис. 4.3).

При аналізі систем варто враховувати на наступне аксиоматичне правило. Якщо яка-небудь потрібна суміш (фаза) розкладається на дві потрібні суміші (фази), то точки складів усіх трьох фаз лежатимуть на одній прямій, причому склади отриманих фаз перебуватимуть з обох боків від складу вихідної фази (рис. 4.4).

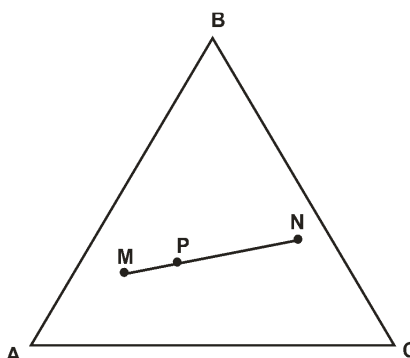


Рис. 4.4 - Ілюстрація правила «важеля»

У наведеному прикладі фаза складу Р розкладається на дві фази складу М і N. Можна надати і обернене формулювання.

#### 4.1.2. Правило важеля

*Якщо одна фаза розкладається на дві фази, то кількість утворених фаз обернено пропорційна довжині відрізків, що з'єднують точку складу початкової фази з точками складів утворених фаз* (Можна також надати обернене формулювання). На нашому прикладі:

$$\frac{\text{Кількість фази } M}{\text{Кількість фази } N} = \frac{PN}{PM}, \text{ або } \%M = \frac{PN}{MN} \cdot 100\%; \%N = \frac{PM}{MN} \cdot 100\%.$$

Відрізки прямих, що проводяться при графо-аналітичних побудовах, які з'єднують точку початкового складу з двома поточними точками рівноважних фаз і являють собою плечі важеля (у нашому прикладі: МР і РN), називаються конодами.

#### 4.1.3. Принцип центру мас (ваги)

Сумуючи три склади, можна одержати будь-який склад, що лежить у полі трикутника, вершинами якого є точки, що відповідають трьом початковим складам. Точку складу сумарної суміші визначають за принципом центру мас (ваги). Діє правило важеля, яке використовується двічі. Наприклад, треба знайти точку, що відповідає наступній суміші у масових частках (м.ч.): N-2(м.ч.), Q-3(м.ч.) і M-1(м.ч.) (рис. 4.5).

Пошук результату здійснюється у два етапи:

1)  $P=N+Q$ .  $N+Q=5$ .

Знаходимо точку Р, що відповідає суміші: 2(м.ч.)N+3(м.ч.)Q=5(м.ч.)P. Для пошуку точки Р відрізок NQ ділимо на п'ять рівних відрізків і три з них відкладаємо від точки N.

2)  $O=M+P=M+(N+Q)=6(\text{м.ч.})O$ .

Аналогічно до попереднього знаходимо точку О, що відповідає цій умові. Ця точка відповідатиме центру мас «невагомого» трикутника NQM, у вершинах якого умовно зосереджені точкові маси, що відповідають 2, 3, 5.

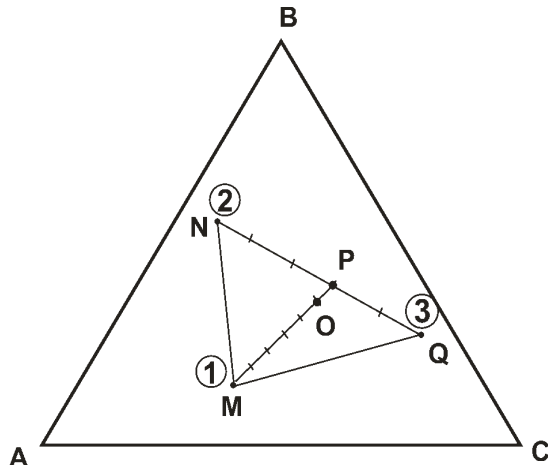


Рис. 4.5 - Принцип «центру мас»

Іноді можливі випадки, коли виходячи з трьох даних складів: N, Q, M треба отримати новий склад, що лежить за межами трикутника NQM. Це може бути здійснено за двома схемами:

**Схема опозиції:**  $O=N+Q-M$  (рис. 4.6);

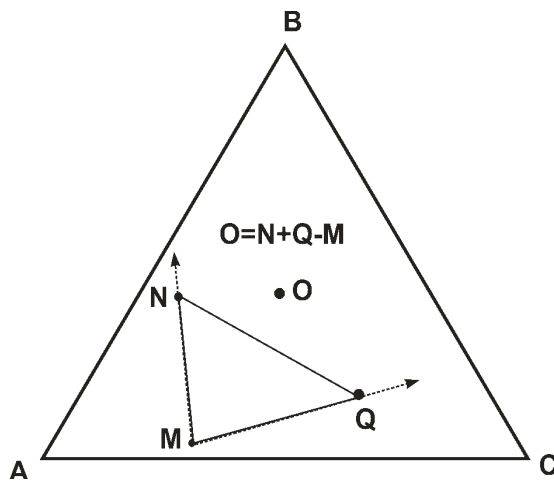


Рис. 4.6 - Схема опозиції

**Схема кон'юнкції:**  $O=Q-M-N$  (рис. 4.7).

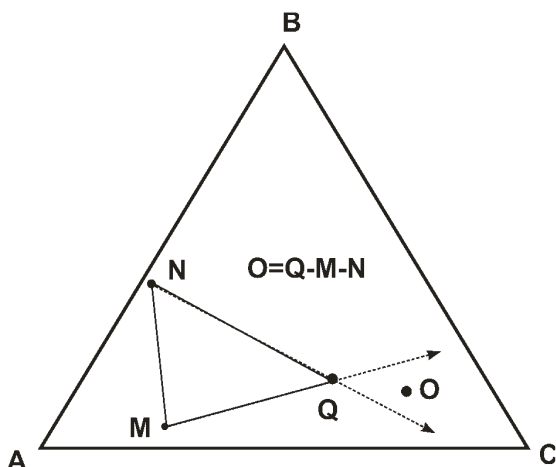


Рис. 4.7 - Схема кон'юнкції

#### ***4.1.4. Принцип побудови діаграм стану трикомпонентних систем***

Для побудови просторової діаграми «склад–температура» на трикутнику концентрацій Гіббса задаються точки складів і з цих точок встановлюються перпендикуляри до площини трикутника, на яких відкладаються температури ліквідусу, солідусу та інших фазових перетворень. Усі точки температури ліквідусу, відкладені на перпендикулярах, утворять поверхню ліквідусу. Таким чином, утворюється просторова діаграма, яка не є зручною для практичного використання.

Для практичних цілей будується спрощена проекційна діаграма (рис. 4.8). На основу призми проектуються всі граничні лінії та інваріантні точки, що знаходяться на поверхні ліквідусу, а також ізотерми, що отримані при перетинанні поверхні ліквідусу ізотермічними площинами. Крім того, позначаються точки складів подвійних і потрійних сполук.

У загальному випадку кожна сполука на потрійній діаграмі стану має своє поле кристалізації, тобто область складів, що при кристалізації як первинну кристалічну фазу виділяють цю ж сполуку. Точки складів сполук, що плавляться конгруентно, завжди лежать всередині свого поля кристалізації, а при інконгруентному плавленні — поза нього.

Поля кристалізації відмежовуються одне від іншого граничними кривими. Напрямок падіння температур на них вказані стрілками. На граничній

кривій у рівновазі знаходяться три фази: дві твердих і одна рідка, отже, система в ній моноваріанта.

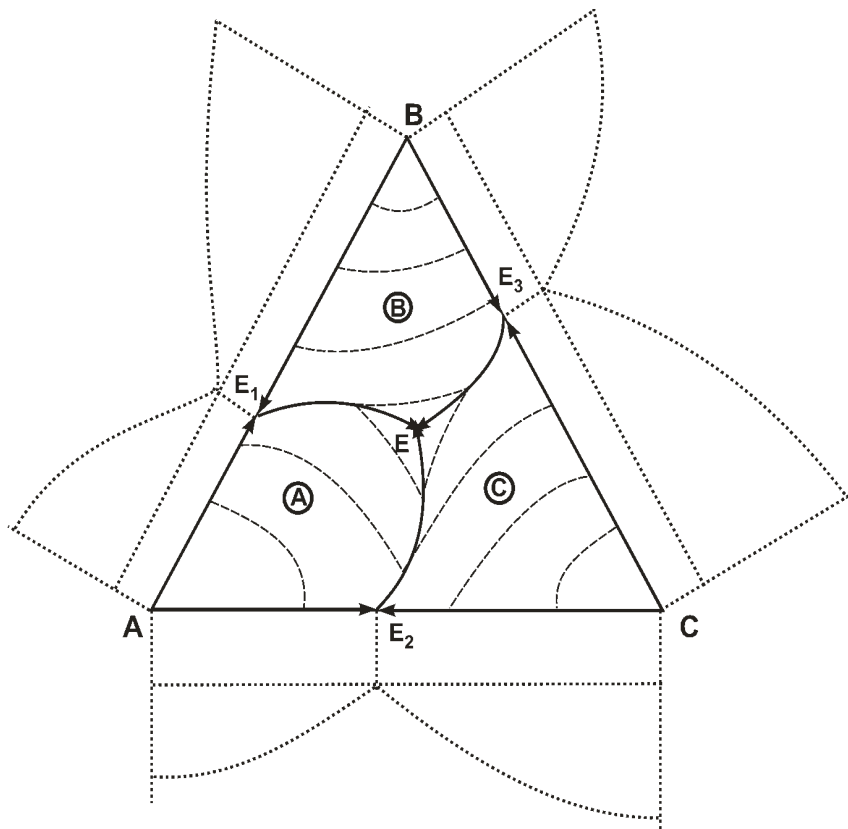


Рис. 4.8 - Елементарна діаграма потрійної системи

Три граничні криві, перетинаючись, утворюють так звані потрійні точки. Розрізняють три типи потрійних точок:

- **Евтектична точка** — по всіх трьох збіжних граничних кривих температура падає до цієї потрійної точки (три стрілки сходяться).

- **Точка подвійного підйому** — температура падає до точки по двох граничних кривих, а по третій — продовжує падати від неї далі (дві стрілки сходяться, а одна виходить).

- **Точка подвійного опускання** — температура падає до потрійної точки тільки по одній кривій, а по двом кривим падає далі від цієї точки (одна стрілка спрямована до точки, а дві - від неї).

У потрійній точці в рівновазі знаходяться чотири фази: три твердих і одна рідка, отже, система в ній інваріантна (нонваріантна).

#### 4.1.5. Топографічні об'єкти трикомпонентних систем

**Точки складів хімічних сполук.** Сюди відносяться, по-перше, чисті компоненти у вигляді оксидів, а також усі проміжні бінарні або потрійні сполуки.

**Єднальні прямі.** Прямі лінії, що з'єднують деякі точки складів хімічних сполук. Сторони загального трикутника Гіббса також можуть утворювати такі єднальні прямі.

**Елементарні трикутники.** Трикутники, що утворені трьома єднальними прямими.

**Поля первинної кристалізації.** Це є проекція поверхні ліквідусу на трикутник Гіббса. Поля ідентифікуються (набувають назву) за тим мінералом (хімічною сполукою), що викристалізовується як первинна кристалічна фаза. Тобто, кожному полю відповідає певний мінерал, що може бути названий як «господар» поля.

**Граничні криві.** Це є проекція просторових кривих перетину двох поверхонь ліквідусу на основу трикутника Гіббса. Кожна крива ідентифікується за назвою тих двох хімічних сполук, чії поля вона розмежує. Кожній граничній кривій відповідає певна єднальна пряма. Їх взаємне розташування містить дуже важливу інформацію за двома напрямками.

- Гранична крива може бути **конгруентною** та **іноконгруентною**. Якщо дотична до кривої перетинає відповідну єднальну пряму, то така гранична крива є конгруентною (рис. 4.9).

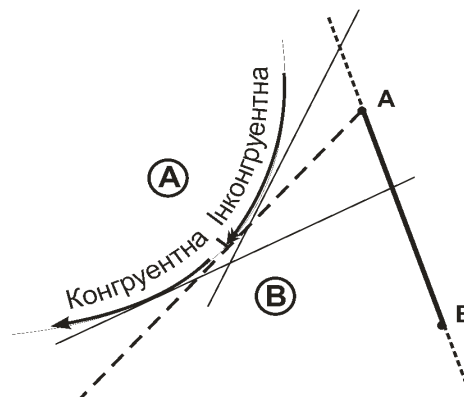


Рис. 4.9 - Визначення типу граничної кривої залежно від її орієнтації щодо єднальної прямої

На ній неможливі хімічні реакції. Якщо дотична до кривої не перетинає відповідну єднальну криву, то така гранична крива називається інконгруентною. На ній можливий перебіг хімічної реакції. Такі криві іноді позначаються подвійними стрілками.

- Гранична крива може мати явний екстремум (максимум), або бути такою, що зазнає монотонний занепад. Для пошуку екстремуму треба шукати точку перетину цієї граничної кривої та відповідної єднальної прямої. Крива та пряма в разі необхідності можуть продовжуватися до їх перетину. Якщо точка перетину припадає на криву, то це і буде максимумом (явним). Температури будуть падати в обидві боки від нього (рис. 4.10).

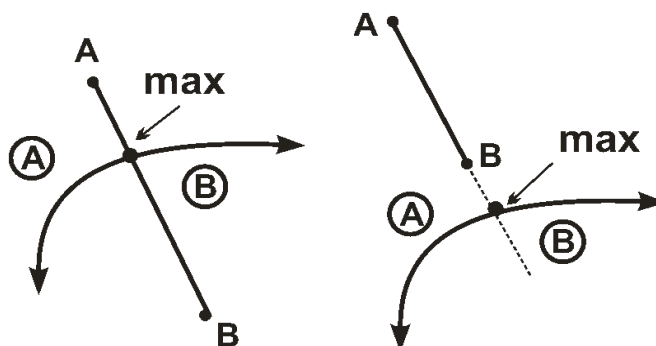


Рис. 4.10 - Випадки утворення на граничній кривій реального температурного максимуму

Якщо точка перетину перебуває за межами граничної кривої, то кажуть, що ця точка є уявною. На кривій власне максимуму (екстремуму) не існує.

Температури будуть монотонно падати по ній у напрямку від уявної точки перетину (рис. 4.11). Напрямки падіння температури вказуються стрілками.

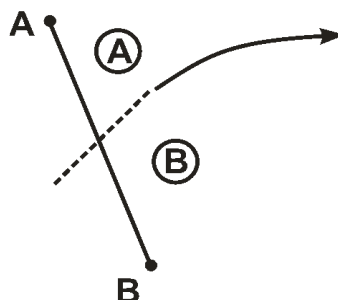


Рис. 4.11 - Випадок утворення «уявного» температурного максимуму

**Нонваріантні (інваріантні) точки.** Це проекція на трикутник Гіббса точок перетину трьох поверхонь ліквідусу, або трьох граничних кривих. Кожна нонваріантна точка співвідноситься зі своїм елементарним трикутником. Кожна така точка є останньою у шляху кристалізації будь-якого початкового складу, що лежить у даному елементарному трикутнику. Взаємне розташування нонваріантної точки і відповідного трикутника містить дуже важливу інформацію щодо типу такої точки.

- Якщо точка лежить у межах свого трикутника (рис. 4.12), то це буде звичайною евтектикою. Усі три стрілки прямують у цю точку. Локально (поблизу) цієї точки це буде мінімальна температура ліквідусу.

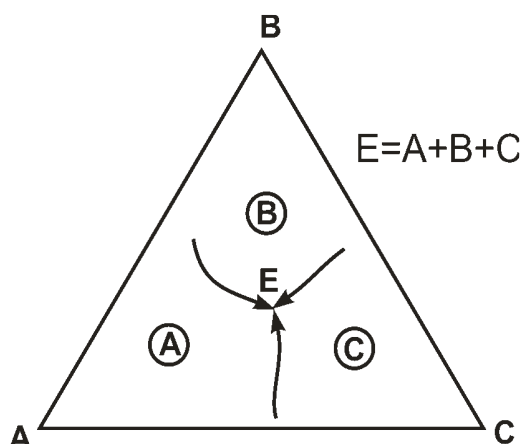


Рис. 4.12 - Потрійна точка звичайної евтектики

- Якщо точка лежить зовні свого трикутника, і при цьому за одним з його боків, то це буде точка подвійного підйому. Дві стрілки прямують у цю точку, а третя виходить з неї (рис. 4.13).

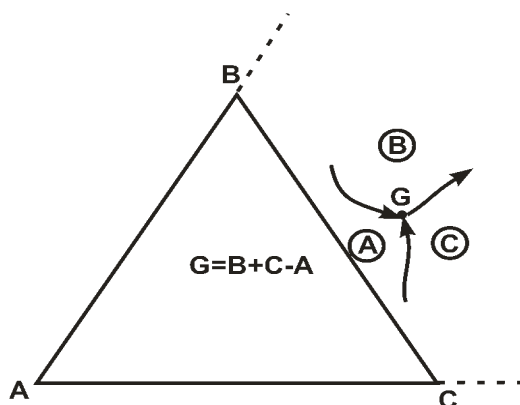


Рис. 4.13 - Потрійна точка подвійного підйому

- Якщо точка лежить ззовні свого трикутника, але у межах зовнішнього кута однієї з вершин, то вона буде точкою подвійного опускання. Одна стрілка прямує у цю точку, а дві інші виходять з неї (рис. 4.14).

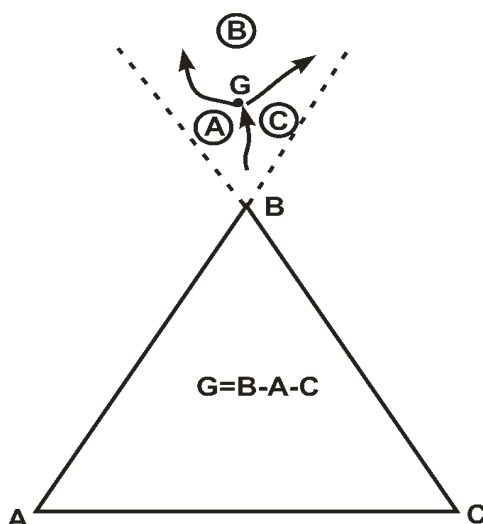


Рис. 4.14 - Потрійна точка подвійного опускання

**Ізотерми.** Це проекції просторових кривих перетину ізотермічних площин (паралельних основі — трикутнику Гіббса) з поверхнями ліквідусу.

**Ізотерми поліморфних перетворень.** Це особливі ізотерми, що відповідають температурі поліморфного перетворення кристалічної фази цього поля кристалізації.

**Області ліквіації.** Це проекція на трикутник Гіббса деякої замкненої поверхні, що вміщує об'єм простору, у якому спостерігається фазовий розпад одної рідини на дві. Цей об'єм межує знизу з поверхнею ліквідусу.

#### ***4.1.6. Формалізовані правила і алгоритми опрацювання діаграм***

*Правила для визначення якісних особливостей потрійних діаграм*

1. Точка сполуки, що плавиться конгруентно, лежить у «своєму» полі.
2. Точка сполуки, що плавиться інконгруентно, лежить у «чужому» полі.
3. Точка перетину граничної кривої з відповідною єднальною прямою (або її продовженням) відповідає температурному максимуму цієї кривої.

Температури падають по обидві боки від цієї точки. Крива має екстремальний характер.

4. Якщо єднальна пряма (або її продовження) безпосередньо не перетинає граничну криву, а тільки її уявне продовження, то така точка дає уявний температурний максимум. На граничній кривій спостерігатиметься монотонне падіння температур у бік, протилежний до точки перетину.

5. Потрійна (нонваріантна) точка звичайної евтектики завжди лежить у межах «свого» елементарного трикутника.

6. Потрійна (нонваріантна) точка подвійного підйому лежить ззовні свого елементарного трикутника за одною з її сторін.

7. Потрійна (нонваріантна) точка подвійного опускання лежить ззовні свого елементарного трикутника у межах одного із зовнішніх його кутів.

8. Якщо гранична крива є конгруентною, то дотична до неї завжди перетинає відповідну єднальну пряму.

9. Якщо гранична крива є інконгруентною, то дотична до неї не перетинає відповідну єднальну пряму, а тільки її продовження.

При вивченні діаграм стану трикомпонентних систем важливою задачею є опис послідовності фазових перетворень із зміною температури. У цьому випадку будується шлях кристалізації, що є геометричним місцем точок, що відповідають зміні складу залишкової рідкої фази в ході рівноважної кристалізації вихідного розплаву.

#### *Правила для побудови шляху кристалізації*

10. Першою кристалічною фазою буде той мінерал (хімічна сполука), що є «господарем» поля, у якому лежить точка початкового розплаву.

11. При кристалізації первинної фази шлях кристалізації піде від точки початкового розплаву до граничної кривої по продовженню прямої, що бере свій початок у точці «господаря» поля і проходить через цю точку.

12. Після потрапляння на граничну криву шлях кристалізації, здебільшого, піде по ній у бік зниження температури до потрійної точки. На граничній кривій у рівновазі перебувають два види кристалів, що відповідають

полям, які ця гранична крива розмежовує, а також рідка фаза. Для кожного моменту склад рідкої фази відображається фігуративними точками, що плінуть по цій кривій. Система — трифазна. Число ступенів свободи — 1.

13. Шлях кристалізації може залишити граничну криву і знову піти по полю. Шлях кристалізації, що проходить по інконгруентній граничній кривій, залишає останню у точці її перетину з прямою, яка проведена через точку початкового складу тої хімічної сполуки, що утворюється в наслідок хімічної реакції розплаву з кристалами попередньої фази. Після цього шлях кристалізації знову піде по полю, віддаляючись вже від точки нового «господаря» поля. Система – двофазна. Число ступенів свободи — 2.

14. Шлях кристалізації завжди закінчується у тій потрійній точці, що відповідає елементарному трикутнику, у якому лежить точка початкового розплаву. Система стає чотирифазною (три види кристалів та розплав), число ступенів свободи — 0.

15. Потрійна точка може бути не останньою (проміжною) на шляху кристалізації. В такому разі у цій точці має місце хімічна реакція. Розплав реагує з кристалами тої фази, з чийм полем урветься контакт після виходу з цієї потрійної точки. Натомість утворюються кристали нової фази, — «господаря» нового поля, вздовж якого піде далі нова гранична крива.

16. Для вибору у точці подвійного опускання шляху подальшої кристалізації (по одній з двох альтернативних наступних граничних кривих) треба визначити склад усієї твердої речовини, що виділилася із заданої початкової суміші після закінчення реакції у цій точці (див. правило 22). Кристалізація далі піде по тій граничній кривій, вздовж якої у рівновазі перебувають ті ж дві фази, що і у зазначеній твердій речовині.

17. Точка подвійного опускання, що започатковує поле кристалізації бінарної сполуки, яка розкладається у твердому стані, ніколи не буває останньою потрійною точкою.

18. Якщо початкова точка розплаву лежить на єднальній прямій, що з'єднує сполуки, які плавляться конгруентно, то останньою точкою шляху кристалізації буде точка перетину граничної кривої зазначених сполук з цією

єднальною прямою. Ця точка обов'язково відповідає температурному максимуму. Це не є потрійна точка. Вона фактично є звичайною евтектикою у зазначеній бінарній системі. У продуктах кристалізації будуть тільки дві кристалічні фази.

19. Якщо початкова точка розплаву лежить у вершині трикутника у точці сполуки, що плавиться конгруентно, то кристалізація закінчиться у тій самій точці. У продуктах кристалізації буде тільки одна кристалічна фаза.

20. Якщо початкова точка розплаву лежить у вершині трикутника у точці сполуки, що плавиться інконгруентно, то кристалізація закінчиться у тій точці, коли відбудеться перше торкання фігуративної точки шляху кристалізації з полем цієї сполуки.

#### *Правила для проведення кількісних обчислень*

21. Склад твердої речовини (суміші) (інтегральний склад), що виділився з початкового розплаву з моменту початку кристалізації і до моменту, який визначається певним положенням фігуративної точки хімічного складу поточного розплаву на граничній кривій, визначається точкою перетинання прямої лінії, проведеної через фігуративну точку та точку початкового розплаву, з відповідною єднальною прямою. Ця точка перетину надає можливість визначити мінералогічний та хімічний склад твердої фази. Мінералогічний склад визначається за правилом важеля. Хімічний склад визначається за загальними правилами у перерахунку на чисті компоненти.

22. Склад твердої речовини (суміші) (миттєвий склад), що виділяється з поточного розплаву у певний момент кристалізації, який визначається певним положенням фігуративної точки хімічного складу поточного розплаву, визначається точкою перетину прямої лінії, проведеної через фігуративну точку дотично до траєкторії шляху кристалізації, з відповідною з'єднувальною прямою. Ця точка перетину надає можливість визначити миттєвий мінералогічний та хімічний склад твердої фази. Мінералогічний склад визначається також за правилом важеля. Хімічний склад визначається за загальними правилами у перерахунку на чисті компоненти. Коли шлях

кристалізації проходить через поле по прямій, - така точка завжди припадає на кінець єднальної прямої (на точку певної сполуки). Тобто виділяється тільки одна сполука. Коли шлях проходить по конгруентній кривій, то точка потрапляє на відповідну єднальну пряму. Коли шлях проходить по інконгруентній кривій, то точка потрапляє на подовження відповідної єднальної прямої. Це формально означає, що той компонент, за межами якого перебуває точка перетину, виділяється у від'ємній кількості. Тобто він під час реакції розчиняється у розплаві. У такому випадку кількісні обчислення втрачають свій сенс.

Усі можливі аспекти проведення кількісних розрахунків стануть зрозумілими згідно з рис. 4.15.

Заданий первинний розплав, хімічний склад якого позначений точкою М. Точка лежить у полі компонента А. Шлях кристалізації проходить спочатку по прямій ML, а потім по граничній кривій LE. Точка М є першою. А потрібна точка Е є останньою фігуративною точкою на шляху кристалізації. Точками N та К позначені якісь довільні проміжні точки.

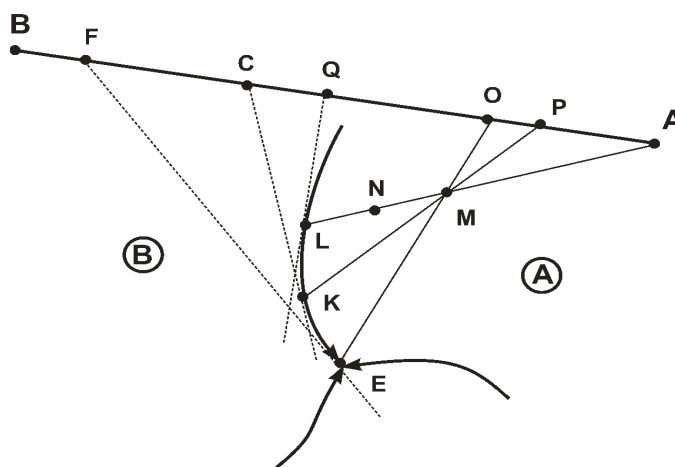


Рис. 4.15 - Схема проведення кількісних обчислень

На ділянці прямої ML як інтегральний, так і миттєвий склад твердої фази завжди один і той самий, а саме — А. Для довільної точки N співвідношення: тверда фаза / рідка фаза (Т/Р) визначається:  $T/P = NM/AM$ . Для точки L аналогічно:  $T/P = LM/AM$ . На ділянці граничної кривої LE інтегральний склад



подальшого охолодження хімічний склад рівноважного розплаву змінюється по продовженню прямої ВМ від точки М до точки N (**правило 11**). У точці N при температурі  $t_2$  розпочнеться сумісна кристалізація компонента В та компонента А, система стає трифазною, число степенів вільності  $C=1$ .

Під час подальшого охолодження хімічний склад рівноважного розплаву змінюється по граничній кривій NE від точки N до точки E (**правило 12**). На цьому етапі хімічний (мінералогічний) склад твердої фази (суміші кристалів В і С) позначаються точками, що плинуть по стороні трикутника ВА від В до К (**правило 22**). У точці E при температурі  $t_3$  розпочнеться сумісна кристалізація евтектичної суміші: компонентів В, А, та компонента С (**правило 14**). Система стає чотирифазною, число степенів вільності  $C=0$ . В останній евтектичній точці E в момент, коли тільки розпочнуть виділятися кристали С, співвідношення кристалів А і В в твердій суміші дорівнює:  $A/B = KB/AK$ . На діаграмі (рис. 4.16) для більшої наочності характерні точки шляху кристалізації М, N, E подані так, що вони відповідають рівноважним температурам  $t_1, t_2, t_3$ . У загальному випадку ці температури визначаються шляхом інтерполяції між наявними існуючими ізотермами. Шлях кристалізації можна подати табличним методом (Табл. 4.1).

Таблиця 4.1 - Шлях кристалізації точки М на рис. 4.16

Температура	Склад рідкої фази	Тверді фази	Склад твердої речовини, що виділилася з моменту початку кристалізації	Число степенів свободи С
$t > t_1$	М	–	–	3
$t = t_1$	М	В (сліди)	–	2
$t_1 > t > t_2$	М→N	В	В	2
$t = t_2$	N	В+А(сліди)	В	1
$t_2 > t > t_3$	N→E	В+А	В→К	1
$t = t_3$	E	В+А+С(сліди)	К	0

#### 4.2.2. Діаграма з бінарною сполукою, що плавиться конгруентно

Подвійна сполука  $A_mC_n$  (рис. 4.17) утворює своє нове поле, у якому ця точка і перебуває (**правило 1**).

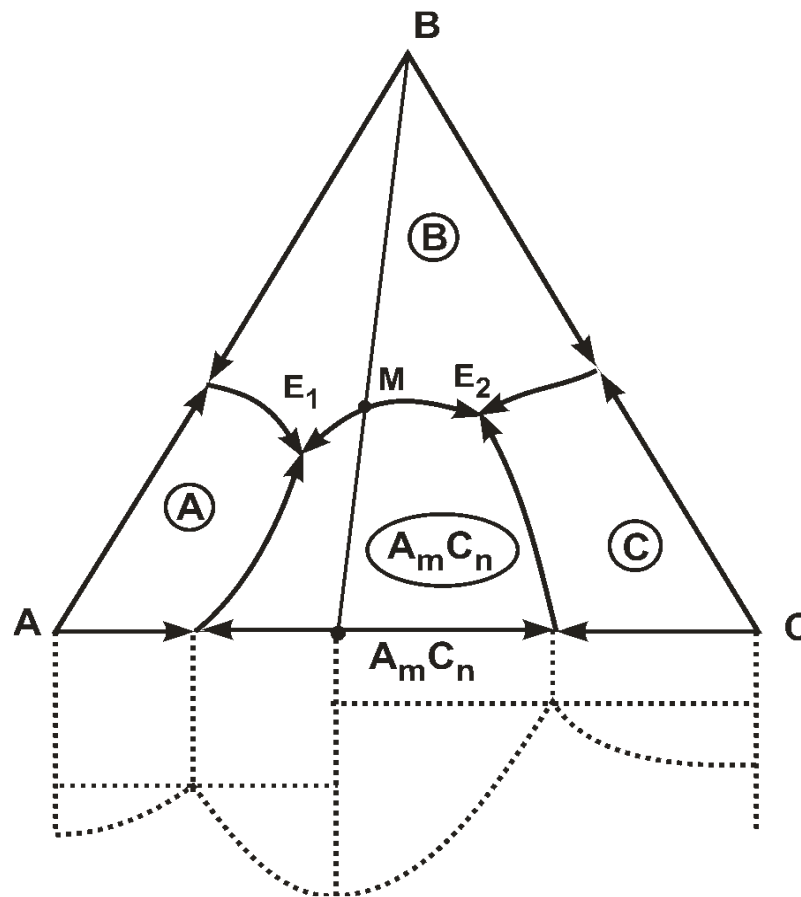


Рис. 4.17 - Діаграма стану з однією бінарною сполукою, що плавиться конгруентно

Поява двох елементарних трикутників обумовлює появу двох потрійних точок  $E_1$  і  $E_2$ , які є звичайними евтектиками (**правило 5**). Гранична крива  $E_1E_2$  має екстремальний характер, у точці  $M$  спостерігатиметься температурний максимум (**правило 3**). Ця крива є конгруентною (**правило 8**), на ній хімічні реакції неможливі.

#### 4.2.3. Діаграма з бінарною сполукою, що плавиться інконгруентно

Подвійна інконгруентна сполука  $A_mC_n$  (рис. 4.18) започатковує нове поле, а сама лежить у чужому полі (**правило 2**). Взаємне розташування і орієнтація



Таблиця 4.2 - Шлях кристалізації точки М на рис. 4.18

Склад рідкої фази	Тверді фази	Склад твердої речовини, що виділилася з моменту початку кристалізації	Число степенів вільності, С	Примітка
М	А (сліди)	–	2	
М→N	А	А	2	
N	А+А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> (сліди)	А	1	
N→P	А(втрачається)+ А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> (накопичується)	А→А <sub>м</sub> С <sub>п</sub>	1	Реакція: А+p = А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> +p
P	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> +А(сліди)	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub>	1	
P→Q	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub>	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub>	2	
Q	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> +С(сліди)	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub>	1	
Q→E	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> +С	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> →O	1	
E	А <sub>м</sub> С <sub>п</sub> +С+В	O	0	

**4.2.4. Діаграма з бінарною хімічною сполукою, що розкладається під час нагрівання у твердому стані, але у потрійній системі має поле первинної кристалізації**

Ознакою такої сполуки (рис. 4.19) є поле її кристалізації, що не контактує зі стороною трикутника Гіббса. На такій діаграмі з'являється точка подвійного опускання (J), яка ніколи не може бути останньою потрійною точкою (**правило 17**).

Дійсно, у загальному трикутнику є тільки два елементарні трикутники, яким відповідають дві потрійні точки G і E. Точка подвійного опускання (J) лежить за межами відповідного трикутника А-А<sub>м</sub>С<sub>п</sub>-С, який у цьому (граничному) випадку є спотвореним, тобто таким, що виродився у пряму лінію. Але, формально, ознака такої точки діє (**правило 7**). Точка J лежить у

межах зовнішнього кута, що у цьому випадку дорівнює  $180^\circ$ .

Наприклад, необхідно визначити шлях кристалізації первинного розплаву, позначеного точкою М. Цей шлях показано на рис. 36. Увагу треба звернути на те, що потрійна точка J не є останньою (як було зазначено такою не може бути у цьому випадку), тому в ній проходить хімічна реакція (**правило 15**). Труднощі можуть виникнути під час вибору одного з двох шляхів виходу з цієї точки. Для цього побудована пряма JK.

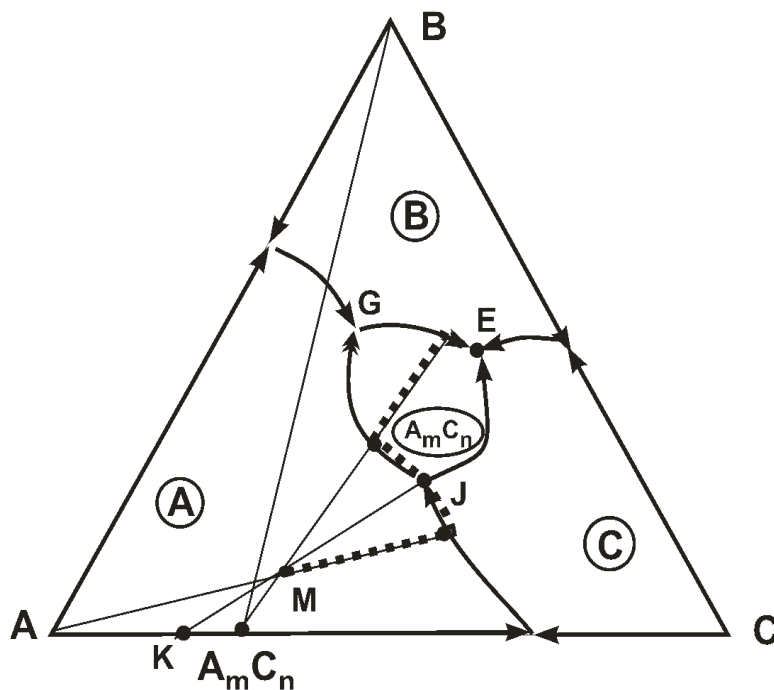


Рис. 4.19 - Діаграма стану з однією бінарною сполукою, що розкладається у твердому стані, але має у потрійній системі поле первинної кристалізації

Точка К визначає склад твердої фази, що залишився після реакції (**правила 16, 22**). Точка К лежить між сполуками А і  $A_mC_n$ , тому після точки J шлях піде по граничній кривій, що розмежовує відповідні поля А і  $A_mC_n$ .

#### 4.2.5. Діаграма стану з бінарною і потрійною сполукою, що плавляться конгруентно

Діаграма наведена на рис. 4.20. Потрійна сполука із загальною формулою  $A_iB_jC_k$  позначена Т. Така діаграма під час її аналізу труднощів не викликає. За

допомогою неї лише доцільно проілюструвати випадок, коли останньою точкою шляху кристалізації може бути не потрійна точка, а певна точка на граничній кривій, що відповідає її максимуму. Так усі первинні склади розплавів, що лежать на з'єднувальних прямих АТ, СТ, ВТ,  $A_mC_n$ -Т повністю закристалізуються у відповідних точках, позначених a, b, c, d (**правило 18**).

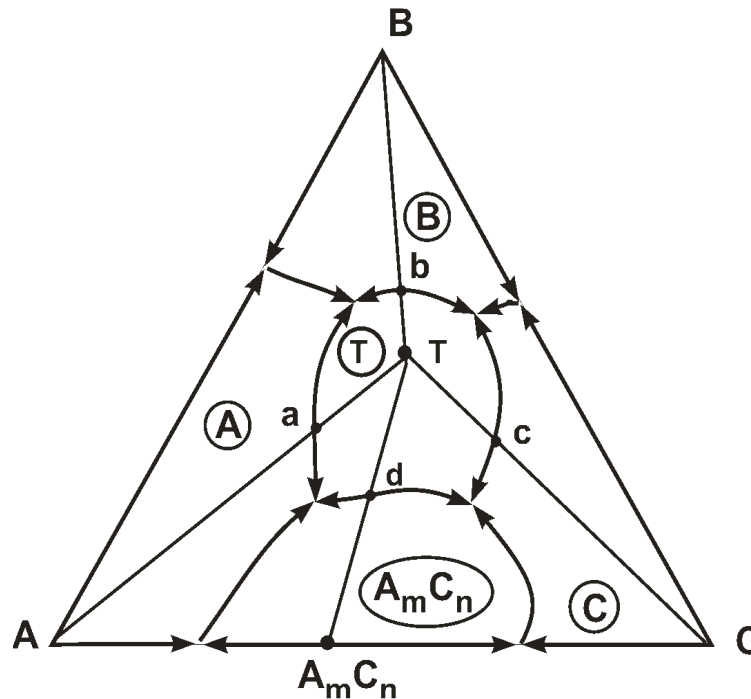


Рис. 4.20 - Діаграма стану з однією бінарною та однією потрійною сполукою, що плавляться конгруентно

Якщо точка первинного розплаву припадає на точку Т (склад стехіометрично співпадає зі складом сполуки), то кристалізація розпочинається і закінчується у тій самій точці Т (**правило 20**).

#### **4.2.6. Діаграма стану з потрійною сполукою, що плавиться інконгруентно**

Діаграма наведена на рис. 4.21. Точка потрійної сполуки Т лежить у полі кристалізації компонента А. Як приклад, показаний шлях кристалізації довільного розплаву складу М. Усі правила, необхідні для прокладання цього шляху, вже були згадані у попередніх прикладах.

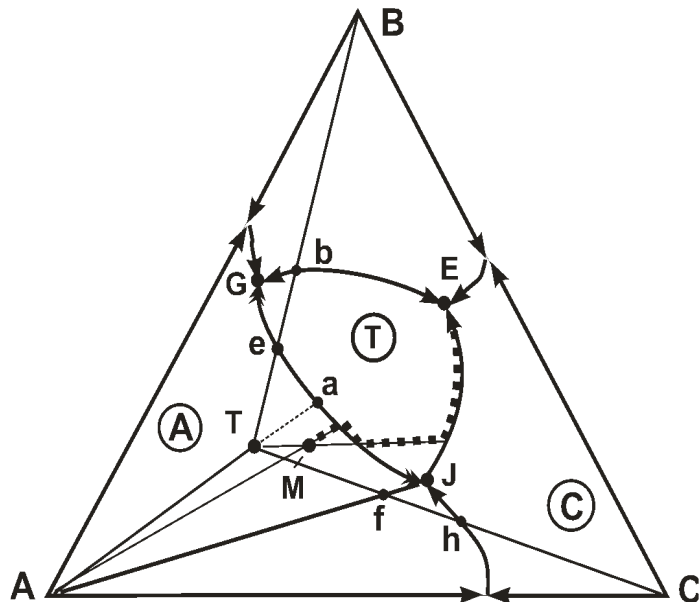


Рис. 4.21 - Діаграма стану з однією потрійною сполукою, що плавиться інконгруентно

У цьому прикладі доцільно продемонструвати випадок, коли початкова точка збігається зі складом компонента, що плавиться інконгруентно (**правило 21**). Першою кристалічною фазою буде компонент А. Під час подальшого охолодження він накопичуватиметься, а склад рідкої фази змінюватиметься по прямій Т-А. У цій точці кристалізація закінчиться. При цьому матиме місце хімічна реакція.

Кристали А реагуватимуть з розплавом з утворенням потрійного компонента Т. Таким чином, шлях кристалізації закінчиться при першому торканні поля потрійного компонента, що плавиться інконгруентно.

### 4.3. Ліквіація та поліморфізм у трикомпонентній системі

#### 4.3.1. Ліквіація

На рис. 4.22 показані обидва випадки. Фазове розшарування (ліквіація) у трикомпонентній системі з'являється у тому випадку, коли у якійсь з трьох часткових бінарних систем, що утворюють потрійну систему, має місце така ліквіація. Якщо ліквіація утворюється тільки в одній з трьох бінарних систем, то область ліквіації розповсюджується вглиб трикутника Гіббса і межує з

відповідною стороною трикутника. Якщо компонент системи утворює ліквацію в двох суміжних бінарних системах, то область ліквації перемикає певну зону трикутника Гіббса поблизу відповідної вершини.

Фазове розшарування (ліквація) у трикомпонентній системі з'являється у тому випадку, коли у якійсь з трьох часткових бінарних систем, що утворюють потрійну систему, має місце така ліквація. Якщо ліквація утворюється тільки в одній з трьох бінарних систем, то область ліквації розповсюджується вглиб трикутника Гіббса і межує з відповідною стороною трикутника.

Якщо компонент системи утворює ліквацію в двох суміжних бінарних системах, то область ліквації перемикає певну зону трикутника Гіббса поблизу відповідної вершини. Для наочності на сторонах трикутника показані розгортки відповідних бінарних систем. Якщо повернутися до просторової інтерпретації трикомпонентної системи, то область ліквації виглядатиме як певне об'ємне нашарування над опуклою поверхнею ліквідусу.

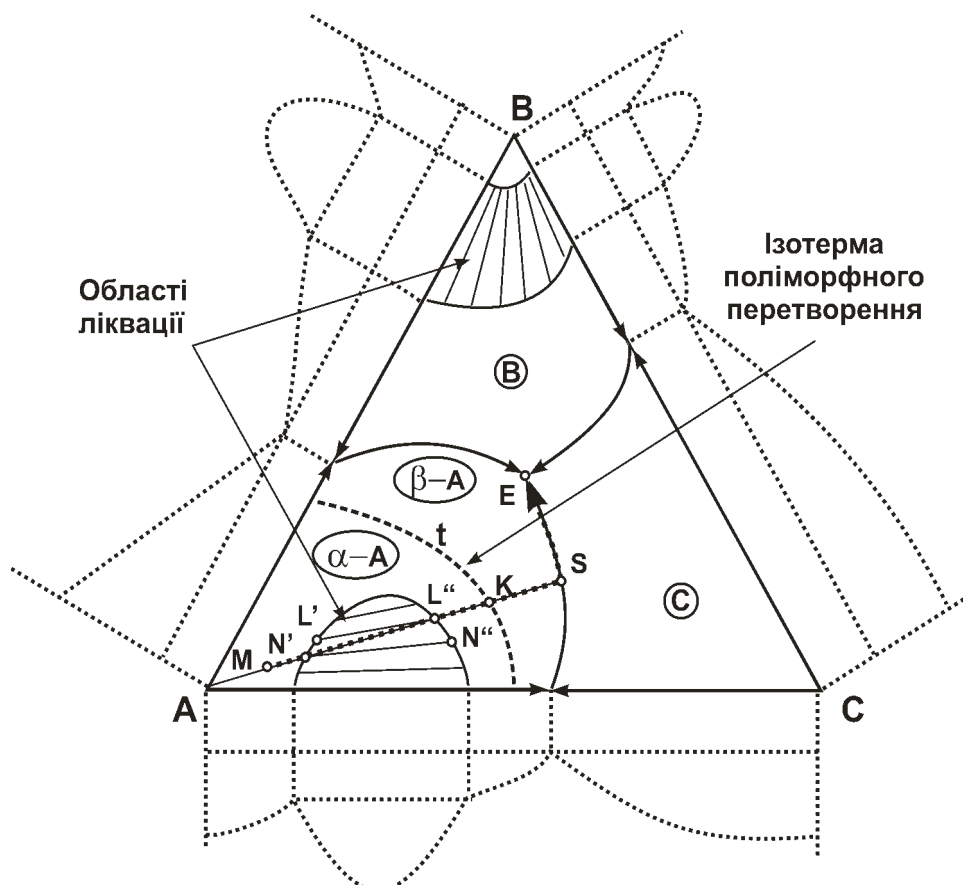


Рис. 4.22 - Ліквація та поліморфізм в трикомпонентній системі

Зверху вона обмежується ще більш опуклою бінодальною поверхнею. Область ліквідації, що ми маємо на проекційній діаграмі, є проекцією контуру перетину цих двох поверхонь. Певна умовність надання інформації щодо процесу ліквідації у трикомпонентній системі полягає у тому, що проекція такого контуру показує рівноважні склади обох розплавів, коли вони водночас перебувають у рівновазі з кристалами того компонента, у якому полі знаходиться ця зона ліквідації. Тобто при охолодженні розплаву, що має розшаровуватися, ми не можемо визначити температуру, коли це відбудеться, а також хімічний склад обох рівноважних розплавів, аж поки не розпочнеться сама кристалізація.

Для визначення хімічного складу обох рідин, що водночас перебувають у рівновазі з першими кристалами, у полі ліквідації іноді наносять сімейство прямих ліній (конод), кінці яких вказують ці хімічні склади. На рис. 4.22 — це прямі лінії  $N'-N''$  і  $L'-L''$ .

Ці коноди завжди орієнтовані приблизно однаково: або паралельно стороні трикутника, або так, що умовно виходять з вершини трикутника. На реальних діаграмах без втрати особливої точності ці коноди зазвичай не проводять, а зону ліквідації позначають простим штрихуванням. Лише в окремих випадках, в технології склокристалічних матеріалів, емалей, полив (глазурей), коли принципово важливо знати точний хімічний склад рівноважних розплавів, вдаються до такої побудови сімейства конод.

#### ***4.3.2. Поліморфізм***

Поліморфне перетворення кристалічної фази визначається певною температурою. Тому поліморфні перетворення зображуються спеціальними і особливими ізотермами у відповідних полях кристалізації. Вони позначаються дещо відмінно від звичайних ізотерм. На граничних кривих вони, звичайно, обриваються.

Наприклад, необхідно описати шлях кристалізації розплаву, позначеного точкою  $M$  (рис. 4.23). У точці  $M$  розпочнеться кристалізація компонента  $A$ . При подальшому охолодженні склад рідкої фази змінюватиметься по прямій  $MN'$ . У

точці N' розпочнеться фазове розшарування розплаву. З'явиться розплав з хімічним складом N". На ділянці шляху N'L" у рівновазі з кристалами А перебуватимуть дві рідини. Хімічний склад однієї змінюватиметься: N' → L', іншої: N" → L". У системі у рівновазі перебуває три фази: дві рідких та одна тверда. Число ступенів свободи — 1. У точці L" шляху кристалізації фазове розшарування зникає. На відрізку шляху L"К у рівновазі перебувають кристали α-А, та одна рідка фаз, хімічний склад якої змінюється до точки К. Число ступенів свободи – 2. У точці К при температурі t матиме місце поліморфне перетворення: α-А → β-А. У системі у рівновазі знову перебуває три фази: дві твердих та одна рідка. Число ступенів вільності – 1. На відрізку шляху КS твердою фазою будуть кристали β-А, склад рідкої фази змінюється по відрізку КS. Починаючи з точки S шлях проходить по граничній кривій SE. Має місце сумісна кристалізація β-А та С. Кристалізація закінчується у потрійній евтектичній точці Е.

#### 4.4. Система Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>

На рис. 1.40 представлена діаграма стану дослідженої частини трикомпонентної системи Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>, що у високолузній області обмежена сполукою Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, а у високовапняній — CaO·SiO<sub>2</sub>.

У цій частині системи, окрім уже розглянутих бінарних сполук у часткових системах Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> і CaO-SiO<sub>2</sub>, існують три потрійних сполуки: Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub> (1:2:3), 2Na<sub>2</sub>O·CaO·3SiO<sub>2</sub> (2:1:3) і Na<sub>2</sub>O·3CaO·6SiO<sub>2</sub> (1:3:6) (у дужках зазначене скорочене позначення потрійних сполук, що прийняті в цій системі). Багата кремнеземом потрійна сполука девітрит Na<sub>2</sub>O·3CaO·6SiO<sub>2</sub> плавиться інконгруентно при 1047 °С, розкладаючись на кристали β-CaO·SiO<sub>2</sub> і розплав. Девітрит у вигляді кулястих кристалічних зростків (сферолітів) або тонких голчастих або призматичних кристалів часто викристалізовується як одна з фаз при кристалізації (девітрифікації) звичайних стекол. В полі девітриту (у його верхній частині) розташовуються склади стекол, найбільш стійких до дії води і лужних розчинів.

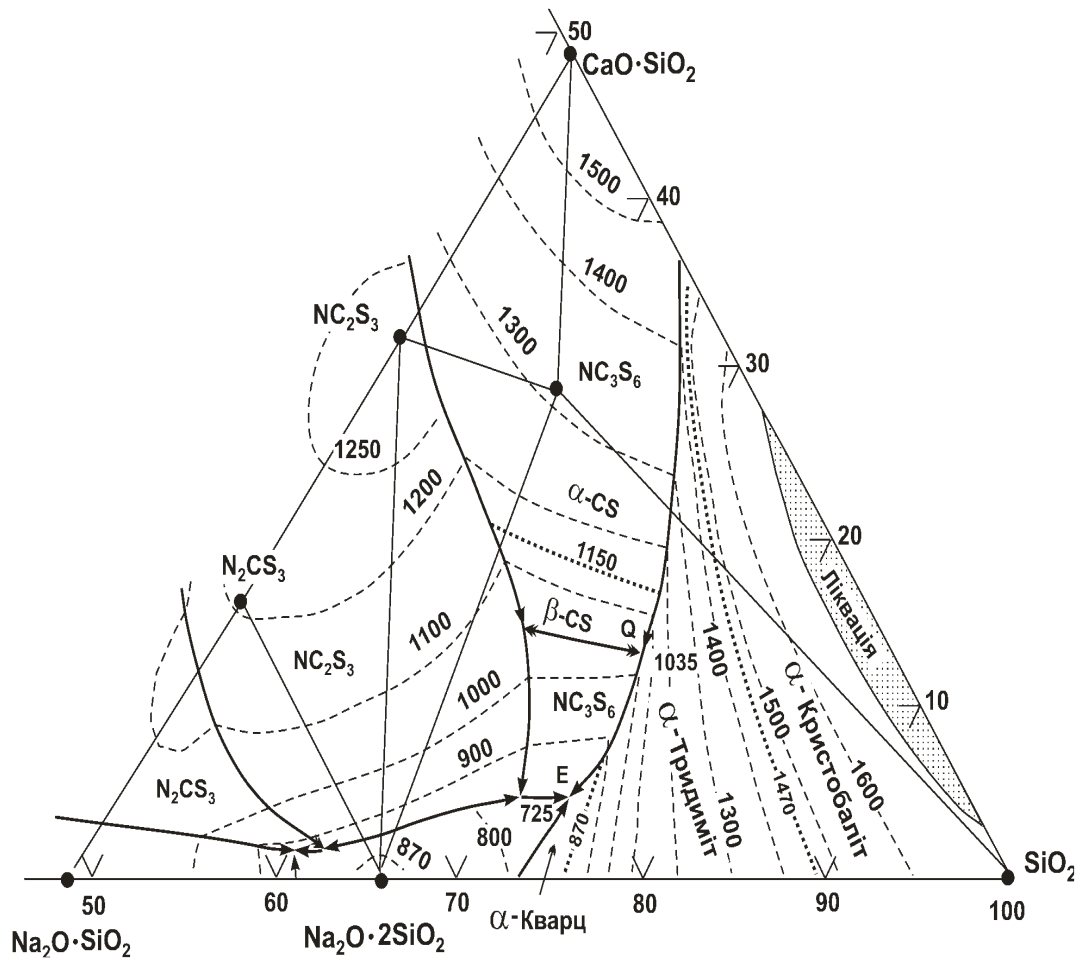


Рис. 4.23 - Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Сполука  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  також плавиться інконгруентно, розкладаючись при  $1140^\circ\text{C}$  на кристали  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  і рідину. Сполука  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  плавиться при  $1284^\circ\text{C}$  без розкладання.

Склади в розглянутій частині системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  характеризуються відносною легкоплавкістю. Так, наприклад, всі склади, що потрапляють в елементарний трикутник  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ , починають плавитися при  $725^\circ\text{C}$  (евтектика на діаграмі стану, рис. 4.23).

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  має важливе значення для технології виробництва вапняно-натрієвих силікатних стекел. Вона містить у собі склади деяких промислових стекел (віконного, побутового, пляшкового, тарного та ін.), у яких  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{CaO}$  є головними компонентами.

Як і будь-яка інша діаграма стану, діаграма системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  відображає тільки рівноважні стани, до яких, як відомо, скло не відноситься.

Проте, знання діаграми стану цієї системи необхідне в склоробстві як з теоретичної, так і чисто практичної точок зору. В технології виготовлення промислових стекол знання діаграм стану відповідних систем необхідне для боротьби з одним із досить розповсюджених дефектів або, як їх іноді називають, вад скла — каменів кристалізації або розскловування, які являють собою кристалічні включення в склі, що порушують його фізичну та хімічну однорідність. При кристалізації вапняно-натрієвих силікатних стекол утворюються кристалічні фази, що існують саме в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . У звичайних промислових стеклах при кристалізації найбільш часто утворюються тридиміт, кристобаліт, воластоніт, псевдоволастоніт, девітрит.

Основною причиною кристалізації стекол є неправильно обраний, схильний до кристалізації склад і порушення температурного режиму варіння і виробки скла. Боротьба зі схильністю стекол до кристалізації вимагає знання природи фази, що випадає при кристалізації, температурних меж, за яких скло може закристалізуватися (зокрема, температури початку кристалізації), і швидкості кристалізації.

Діаграма стану дозволяє не тільки точно відповісти принаймні на два перших питання, але й зробити певні якісні висновки щодо швидкості кристалізації. Відомо, зокрема, що стекла, що відповідають за складом певним хімічним сполукам, мають найбільшу швидкість кристалізації. Склади, що утворюють при кристалізації фазу, що відрізняється від складу вихідного скла, будуть кристалізуватися повільніше. Найбільше важко за інших однакових умов кристалізуються евтектичні склади.

#### **4.5. Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  представлена на рис. 4.24. У системі  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  існує багато хімічних сполук, у тому числі кілька бінарних і дві потрійні.

Бінарні сполуки представлені силікатами кальцію —  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  і  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , алюмосилікатом  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , які розглядалися раніше при описі подвійних систем  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , і алюмінатами кальцію —  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавиться інконгруентно при  $1535^\circ\text{C}$ ),

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (за деяким даними, ця сполука має склад, що виражається формулою  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (плавиться конгруентно при  $1455^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (плавиться конгруентно при  $1600^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавиться конгруентно при  $1730^\circ\text{C}$ , однак існують дані і про інконгруентне плавлення цієї сполуки при  $1765^\circ\text{C}$ ) і  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (плавиться інконгруентно при  $1850^\circ\text{C}$ ).

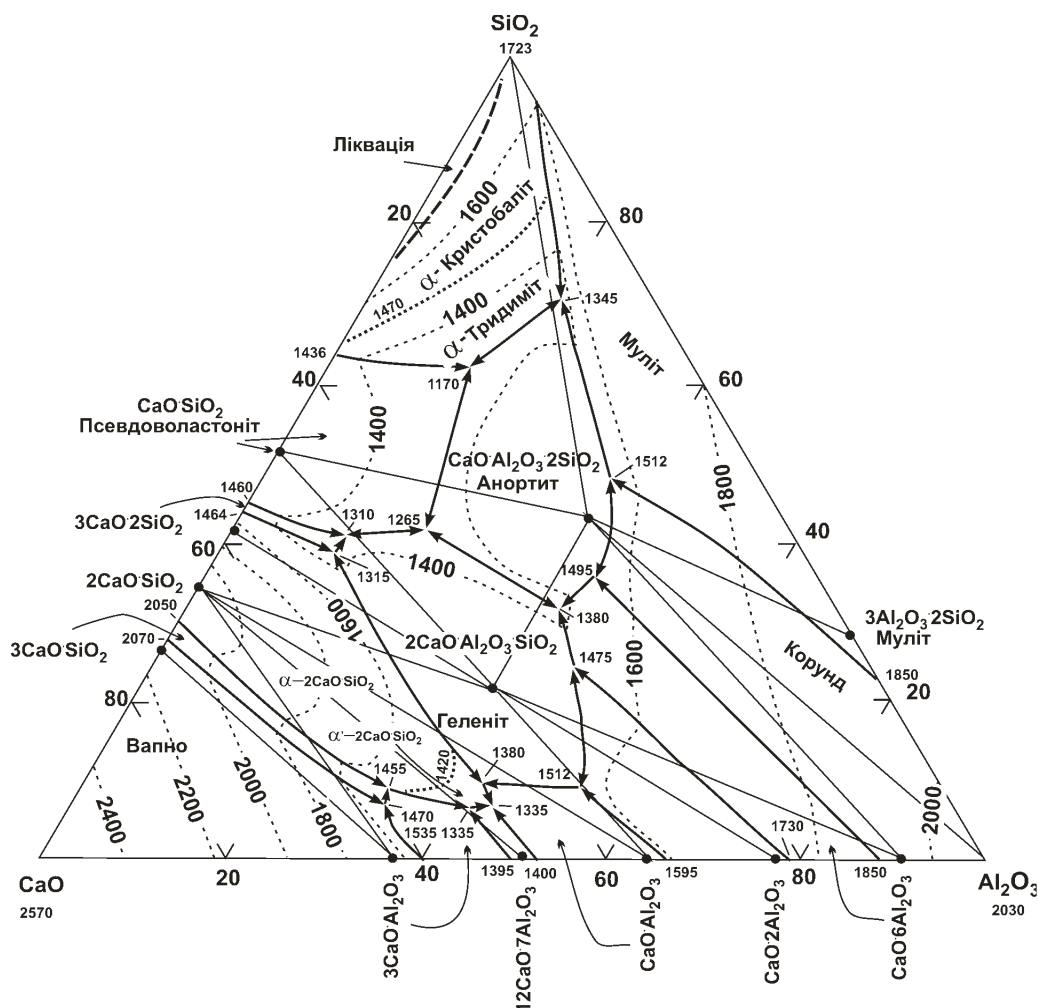


Рис. 4.24 - Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Потрійні сполуки в цій системі представлені анортитом (вапняним польовим шпатом)  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  і геленітом  $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ . Обидві ці сполуки плавляться без розкладання: перша при  $1550^\circ\text{C}$  і друга при  $1590^\circ\text{C}$ .

Анортит широко розповсюджений у природі переважно у вигляді безперервних твердих розчинів з альбітом  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ , названих плагіоклазами. Геленіт не має поліморфних різновидів. Цей мінерал

зустрічається в природі звичайно у вигляді необмежених твердих розчинів з окерманітом  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , названих мелілітами.

Слід зазначити, що в розглянутій системі при високих тисках існують ще дві потрібні сполуки -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  (гросуляр) і піроксен складу  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , які при звичайному тиску не мають на діаграмі областей стабільного існування і на діаграмі не представлені.

На рис. 4.23 представлений трикутник складів цієї системи, на якому виділені області, що відповідають складам, що застосовуються у техніці.

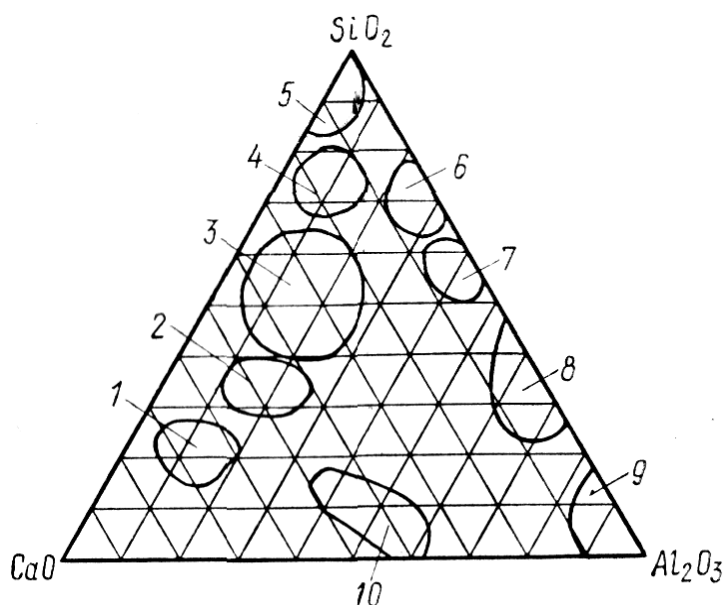


Рис. 4.23 - Области складів технічних продуктів у системі  
 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

- 1 — портландцемент; 2 — основні шлаки; 3 — кислі шлаки; 4 — стекла;  
5 — динасові вогнетриви; 6 — порцеляна; 7 — шамотні вогнетриви;  
8 — мулітові вогнетриви; 9 — корунд; 10 — глиноземистий цемент

Система  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  відіграє важливу роль у технології одержання портландцементу, глиноземистого цементу, динасових, шамотних і високоглиноземистих вогнетривів, скла, тонкої кераміки, у вивченні процесів утворення та властивостей кислих і основних доменних шлаків та ін.

#### 4.6. Система MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Сучасний вид трикомпонентної діаграми стану MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, представлений на рис. 4.24.

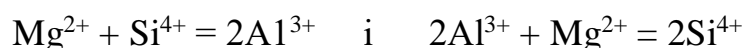
У системі крім уже розглянутих бінарних сполук — силікатів магнію (2MgO·SiO<sub>2</sub>, MgO·SiO<sub>2</sub>) і алюмінію (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) існує ще одна бінарна сполука — магнезіальна, або благородна, шпінель MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що має велике значення в технології кераміки і вогнетривів. Шпінель плавиться конгруентно при 2135 °С. У деяких роботах було встановлено, що саме шпінель є первинним продуктом твердофазових реакцій у системі MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при різному співвідношенні вихідних оксидів, що пояснюється найбільшою швидкістю її утворення.

Потрійні сполуки в цій системі представлені кордієритом 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> і сапфірином 4MgO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>.

Кордієрит плавиться інконгруентно при 1540 °С, розкладаючись на рідину і кристали муліту. Кордієрит відрізняється складним і до кінця не вивченим поліморфізмом, утворюючи кілька поліморфних форм і проміжних фаз, крім того, для нього характерне утворення твердих розчинів.

Є дані про існування кордієритоподібних фаз.

Кордієритоподібні фази можуть існувати у вигляді твердих розчинів. За деяким даними, ізоморфні заміщення в кордієриті можуть відбуватися, наприклад, за наступними схемами:



У результаті таких заміщень можуть виникати кордієритоподібні тверді розчини з надлишком або нестачею кремнезему або глинозему.

Другою позначеною на діаграмі стану системи MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> потрійною сполукою є сапфірин 4MgO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> (пропонуються й інші формули сапфірину із трохи іншим співвідношенням оксидів).

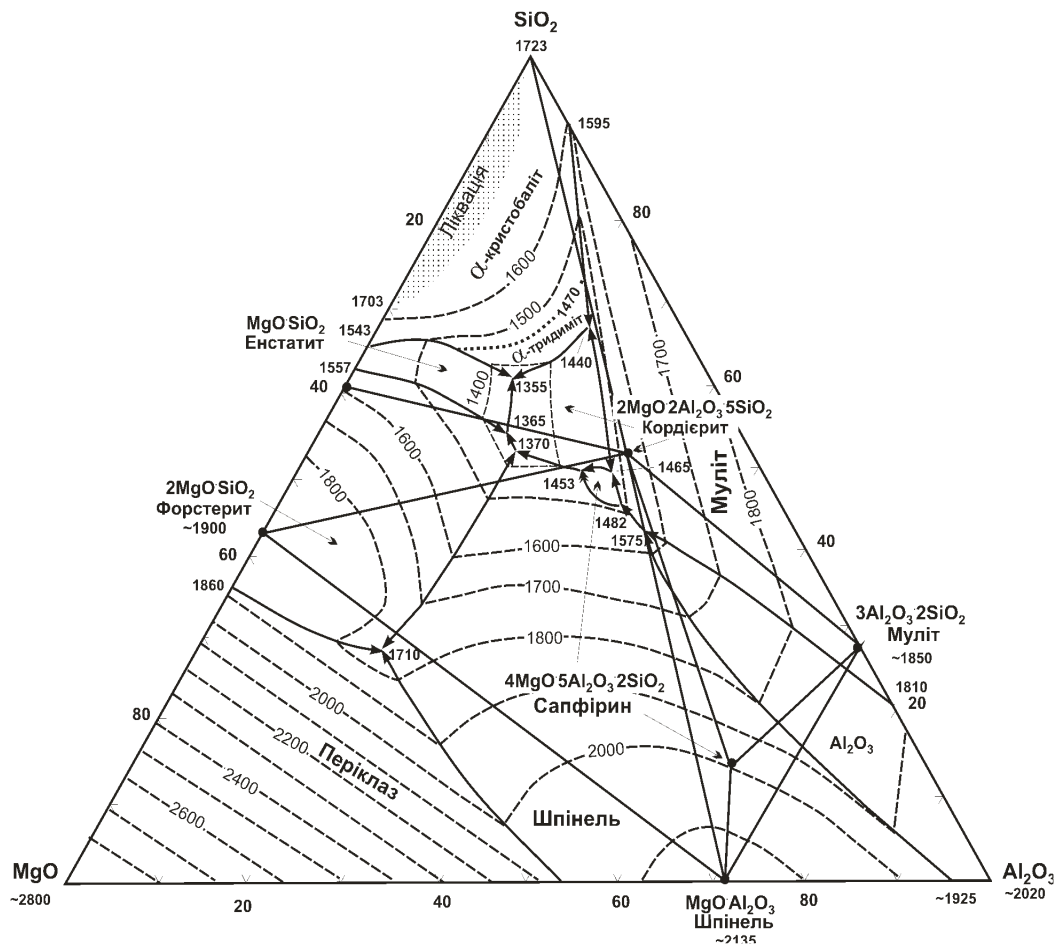


Рис. 4.24 - Система  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Ця сполука плавиться інконгруентно при  $1475\text{ }^\circ\text{C}$ , розкладаючись на рідину і шпінель.

Відомі і ще кілька алюмосилікатів магнію, хоча жоден з них не може при нормальному тиску існувати стабільно в контактi з розплавами даної системи. До таких сполук належить, зокрема, такий, що зустрічається в природі — піроп  $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ , що відноситься до групи гранатів. Піроп був синтезований при підвищеному тиску –  $(6\div 12)\cdot 10^3\text{ МПа}$  і температурі  $1500\pm 150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Система  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  має велике значення для технології одержання різних вогнетривів (периклазових, шпінелевих, корундових, форстеритових), спеціальних керамічних виробів (кордієритових, стеатитових), склокристалічних матеріалів і, зокрема, має особливе значення для одержання керамічних і склокристалічних матеріалів з винятково низьким і навіть негативним коефіцієнтом термічного розширення на основі кордієриту.

## Запитання для самоконтролю до розділу 4

1. Що таке концентраційний трикутник Гіббса? Як в ньому визначається хімічний склад проміжних сполук?
2. Сформулюйте правило важеля.
3. Що таке принцип «центру мас», схема опозиції, кон'юнкції?
4. Які є інваріантні точки на діаграмах потрійних систем?
5. Що таке гранична крива?
6. Як знайти температурний максимум на граничній кривій?
7. Як визначити чи є гранична крива конгруентною або інконгруентною?
8. Як можуть бути розташовані інваріантні точки відносно відповідних елементарних трикутників? Як це позначається на типі цієї точки?
9. Як на діаграмах потрійних систем позначається явище ліквідації і поліморфізму?
10. Сформулюйте правила побудови шляху кристалізації в трикомпонентних системах.
11. Сформулюйте правила для проведення кількісних обчислень.
12. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі із звичайною евтектикою.
13. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі із бінарною сполукою, що плавиться конгруентно.
14. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі із бінарною сполукою, що плавиться інконгруентно.
15. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі стану з однією бінарною сполукою, що розкладається у твердому стані, але має у потрійній системі поле первинної кристалізації.
16. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі стану з однією потрійною сполукою, що плавиться інконгруентно.
17. Прокоментуйте побудову шляху кристалізації на діаграмі стану, в якій має місце ліквідація і поліморфні перетворення.

18. Охарактеризуйте систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
19. Яке практичне значення має ця діаграма для технології скла?
20. Чому сполука  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  отримала назву девітрит?
21. Які кристалічні фази можуть утворюватися в звичайних промислових стеклах?
22. Наведіть приклади конгруентних і інконгруентних граничних кривих.
23. Проаналізуйте всі інваріантні точки на діаграмі і їх тип в залежності взаємного розташування відносно відповідного елементарного трикутника.
24. Охарактеризуйте систему  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
25. Яке практичне значення має ця діаграма для силікатних технологій?
26. Наведіть приклади конгруентних і інконгруентних граничних кривих.
27. Запропонуйте на діаграмі точку, хімічний склад якої відповідатиме алюмінатному портландцементу (вміст  $\text{C}_3\text{A}$  превалює над вмістом  $\text{C}_3\text{S}$  і  $\text{C}_2\text{S}$ ). Визначте мінералогічний склад такого клінкера.
28. При якій температурі почне з'являтися розплав при випалі сировинної суміші для одержання портландцементного клінкера?
29. Охарактеризуйте систему  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Які в ній утворюються проміжні сполуки і як вони плавляться?
30. Яке практичне значення має ця діаграма для силікатних технологій?
31. Наведіть приклади конгруентних і інконгруентних граничних кривих.
32. Знайдіть інваріантну точку подвійного опускання. Доведіть її приналежність до такого типу.
33. Визначте область хімічних складів, для яких оксид силіцію відіграватиме роль флюсоуючої добавки.

## Розділ 5. Використання діаграм стану для розрахунків кількісного та якісного складу силікатних систем

**Приклад 5.1.** Дано. Хімічний склад силікатного розплаву:  $\text{SiO}_2$  — 80%;  $\text{CaO}$  — 12,5%;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 7,5%.

Надати опис фазових перетворень під час рівноважної кристалізації. Визначити мінералогічний та хімічний склад твердої фази, також її вміст у загальній суміші у момент потрапляння в останню потрійну точку.

### Розв'язування:

Хімічний склад розплаву представлено точкою А (рис. 5.1). Під час охолодження початкового розплаву при температурі  $\sim 1520^\circ\text{C}$  розпочнеться кристалізація. Система стає двофазною, число ступенів свободи  $C=2$ . Першою кристалічною фазою буде компонент  $\text{SiO}_2$ , а більш точно —  $\beta$ -кристобаліт.

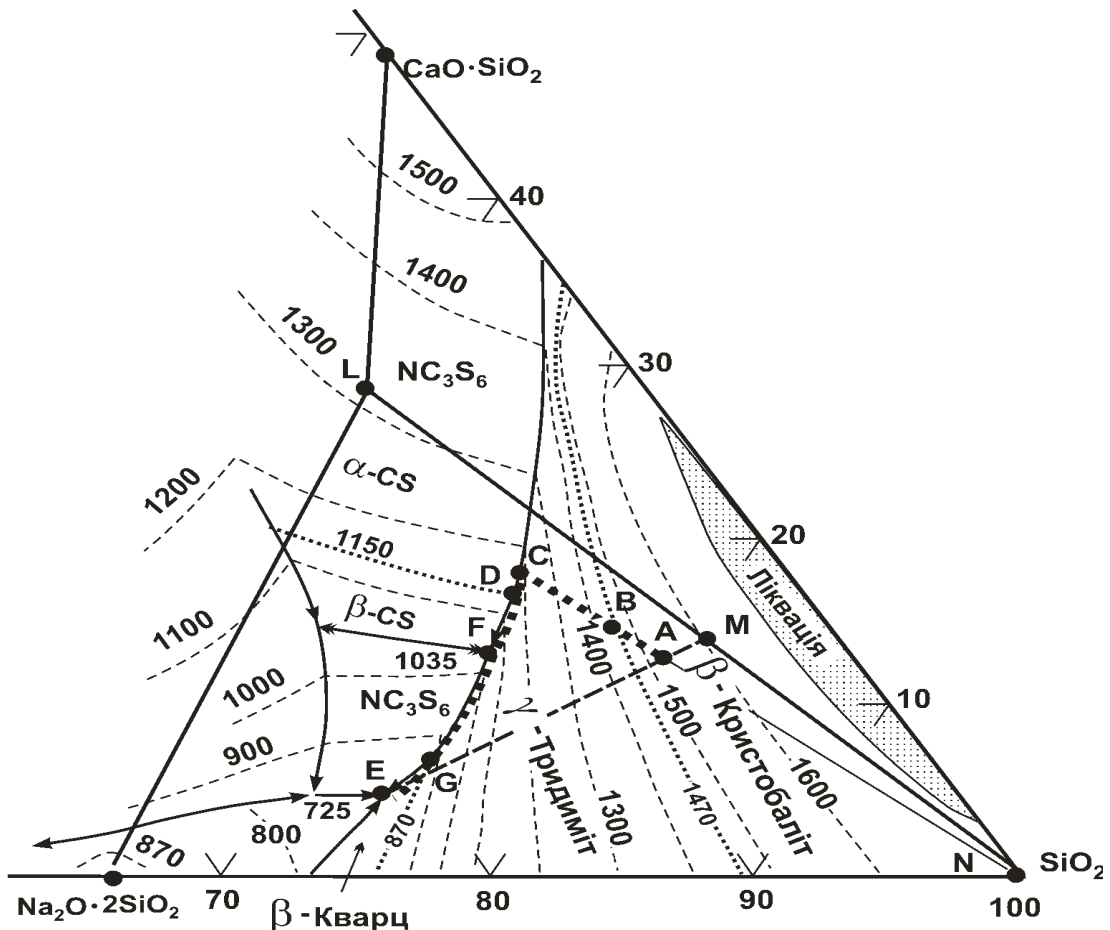


Рис. 5.1 - Фрагмент діаграми  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Початкова точка перебуває саме у цьому полі. Для визначення шляху кристалізації з'єднуємо точку А з точкою хазяїна поля  $\text{SiO}_2$  — N. Продовження цієї прямої АС дасть початковий шлях кристалізації. При первинному охолодженні заданого розплаву хімічний склад рідкої фази спочатку змінюється по відрізку прямої АВ. У точці В (1470 °С) система стає трифазною ( $\Phi=3$ ) і моноваріантною ( $C=1$ ). Відбувається поліморфне перетворення  $\beta$ -кристобаліту в  $\gamma$ -тридиміт. Після завершення перекристалізації при охолодженні в якості кристалічної фази виділяється вже  $\gamma$ -тридиміт, а склад рідкої фази

продовжує змінюватися по продовженню початкової прямої — по відрізку ВС.

У точці С (~1460 °С) система знову стає трифазною ( $\Phi=3$ ) і моноваріантною ( $C=1$ ). Разом з кристалами  $\gamma$ -тридиміту почнуть виділятися кристали  $\alpha$ -воластоніту. При подальшому охолодженні хімічний склад рідкої фази змінюватиметься по граничній кривій СF. У точці D (1150 °С) відбудуватиметься поліморфне перетворення  $\alpha$ -воластоніту в  $\beta$ -воластоніт. У системі в стані рівноваги перебуватимуть три кристалічні і одна рідка фази ( $\Phi=4$ ,  $C=0$ ). Точка D — нонваріантна. Після закінчення перекристалізації при подальшому охолодженні склад рідкої фази змінюватиметься по граничній кривій DF ( $\Phi=3$ ,  $C=1$ ). У точці F (1035 °С) розпочнеться хімічна реакція. Накопичені кристали  $\beta$ -воластоніту реагують з розплавом з утворенням нової кристалічної фази — девітриту  $\text{NC}_3\text{S}_6$  ( $\Phi=4$ ,  $C=0$ ). Реакція закінчиться перетворенням усього воластоніту у девітрит. Розплав перебуває у надлишку. Після закінчення реакції при подальшому охолодженні виділятимуться сумісно вже кристали девітриту та  $\gamma$ -тридиміту, хімічний склад рідкої фази змінюватиметься по граничній кривій FE ( $\Phi=3$ ,  $C=1$ ). У проміжній точці G (870 °С) система стане нонваріантною через поліморфне перетворення кремнезему:  $\gamma$ -тридиміту в  $\beta$ -кварц ( $\Phi=4$ ,  $C=0$ ). У точці E разом з девітритом,  $\beta$ -кварцем почнуть випадати кристали бісилікату натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Ця точка (725 °С) є останньою потрійною точкою — звичайною евтектикою ( $\Phi=4$ ,  $C=0$ ).

Вона відповідає елементарному трикутнику, у якому лежить початкова точка А. У цій точці при температурі 725 °С закінчиться кристалізація.

Момент потрапляння у точку Е — є останній у шляху кристалізації, коли можна здійснити кількісні обчислення співвідношення фаз. Для цього через таку останню фігуративну точку Е і початкову точку А проведемо пряму лінію до перетину з єднальною прямою, яка зв'язує точки кристалічних фаз, що виділялися на підході до точки Е — це буде точка М на прямій LN (девітрит-кремнезем).

$$\% \text{ девітриту} = \frac{MN}{LN} \cdot 100 \approx 47, \quad \% \text{ кремнезему} = \frac{LM}{LN} \cdot 100.$$

Хімічний склад твердої фази визначається на сторонах трикутника Гіббса:  $\text{SiO}_2$ —81%;  $\text{CaO}$ —13,5%; решта —  $\text{Na}_2\text{O}$ —5,5%. Вміст твердої фази (т.ф.) у загальній суміші:  $\% \text{ т.ф.} = \frac{AE}{EM} \cdot 100 \approx 87\%$ .

**Приклад 5.2.** Надати опис процесів кристалізації розплаву, що зазначений точкою А (рис. 5.2).

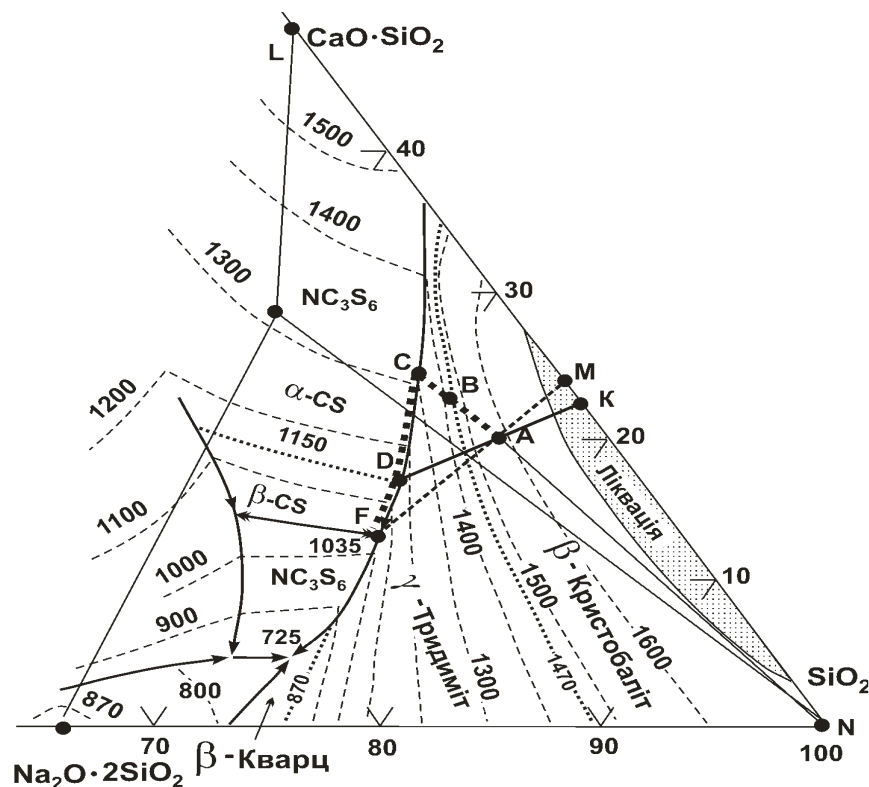


Рис. 5.2 - Фрагмент діаграми  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$

**Розв'язування:**

Результати подати у скороченій табличній формі (таблиця 5.1).

Таблиця 5.1 - Шлях кристалізації складу точки А на рисунку 5.2

Точка або ділянка шляху	Температура, °С	Число фаз, Ф	Число степенів вільності, С	Тверда фаза	Точки або ділянки прямих, що відтворюють склад накопиченої твердої фази
А	~1590	2	2	β-кристбаліт (сліди)	–
АВ	1590⇒1470	2	2	β-кристбаліт	N
В	1470	3	1	β-кристбаліт + γ-тридиміт	N
ВС	1470 ⇒ 1310	2	2	γ-тридиміт	N
С	1310	3	1	γ-тридиміт + β-воластоніт (сліди)	N
CD	1310 ⇒1150	3	1	γ-тридиміт + β-воластоніт	N⇒K
D	1150	4	0	γ-тридиміт + β-воластоніт + α-воластоніт	K
DF	1150 ⇒1035	2	1	γ-тридиміт + α-воластоніт	K⇒M
F	1035	4	0	γ-тридиміт + α-воластоніт + девітрит	M

**Приклад 5.3.** Визначити температуру початку та закінчення плавлення кордієриту, та послідовність фазових перетворень при цьому.

**Розв’язування:** Як і у попередньому випадку, визначимо послідовність кристалізації розплаву, склад якого збігається з хімічним складом кордієриту, точка А (рис. 5.3).

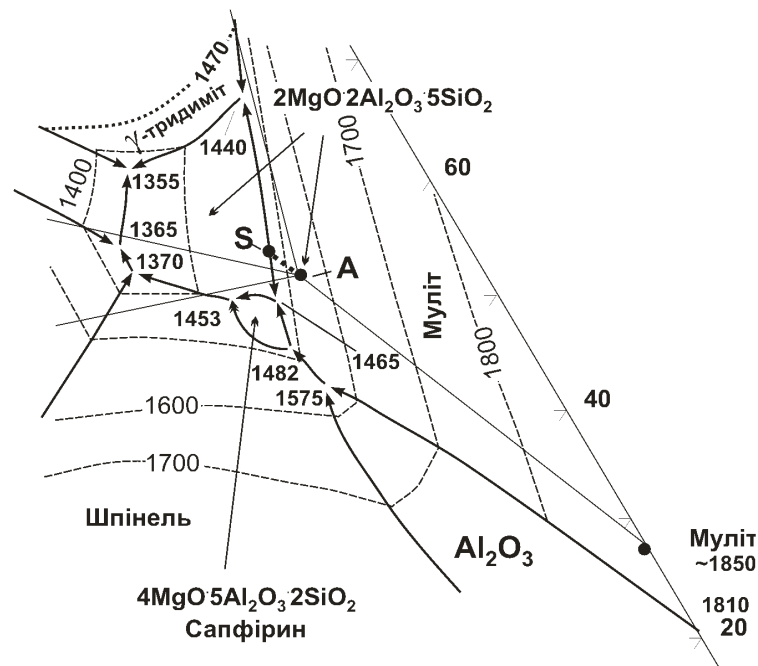


Рис. 5.3 - Фрагмент діаграми MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

При температурі  $\sim 1530$  °C почнуть випадати кристали муліту. Таке відбуватиметься вздовж прямої AS. У точці S при відповідній температурі (з діаграми встановити можна дуже орієнтовно) кристалізація закінчиться (**правило 21**). При цьому кристали муліту реагують з розплавом з утворенням кордієриту.

**Приклад 5.4.** Натрій-кальцій-силікатне скло має наступний склад: SiO<sub>2</sub> — 72,5%, CaO — 15%, Na<sub>2</sub>O — 12,5%. У процесі виробки такого скла воно виказує схильність до спонтанної кристалізації. За допомогою діаграми стану встановити температуру, при якій можлива кристалізація, природу кристалів. Як треба змінити хімічний склад скла, щоб зменшити схильність до кристалізації? Корегування хімічного складу зробити з огляду на те, щоб не втратити хімічну стійкість такого скла. Практичний досвід вказує на те, що

задовільна хімічна стійкість зберігається у випадку, коли кількість лужного оксиду  $\text{Na}_2\text{O}$  не перевищує 17%.

**Розв'язування:** Знаходимо точку А (рис. 5.4), що відповідає заданому складові. Ця точка припадає на граничну криву, що розмежовує поля кристалізації  $\alpha$ -воластоніту та  $\gamma$ -тридиміту. Тому існує ймовірність появи саме таких кристалів у склі. Температура, що відповідає точці А, може бути знайдена шляхом інтерполяції між найближчими ізотермами 1000 °С та 1100 °С. Це температура  $\sim 1090$  °С. При подальшому охолодженні шлях кристалізації проходить через потрібну точку подвійного опускання (1035 °С).

Починаючи з цього моменту з'являється вірогідність кристалізації ще й девітриту  $\text{NC}_3\text{S}_6$ . Теоретично кристалізація закінчиться в евтектиці (725 °С). Але практичний досвід вказує на те, що бісилікат натрію не викристалізовується ніколи. Для зменшення схильності силікатного розплаву до кристалізації треба відкоригувати хімічний склад так, щоб його точка перемістилася до граничної кривої або по ній у напрямку падіння температури.

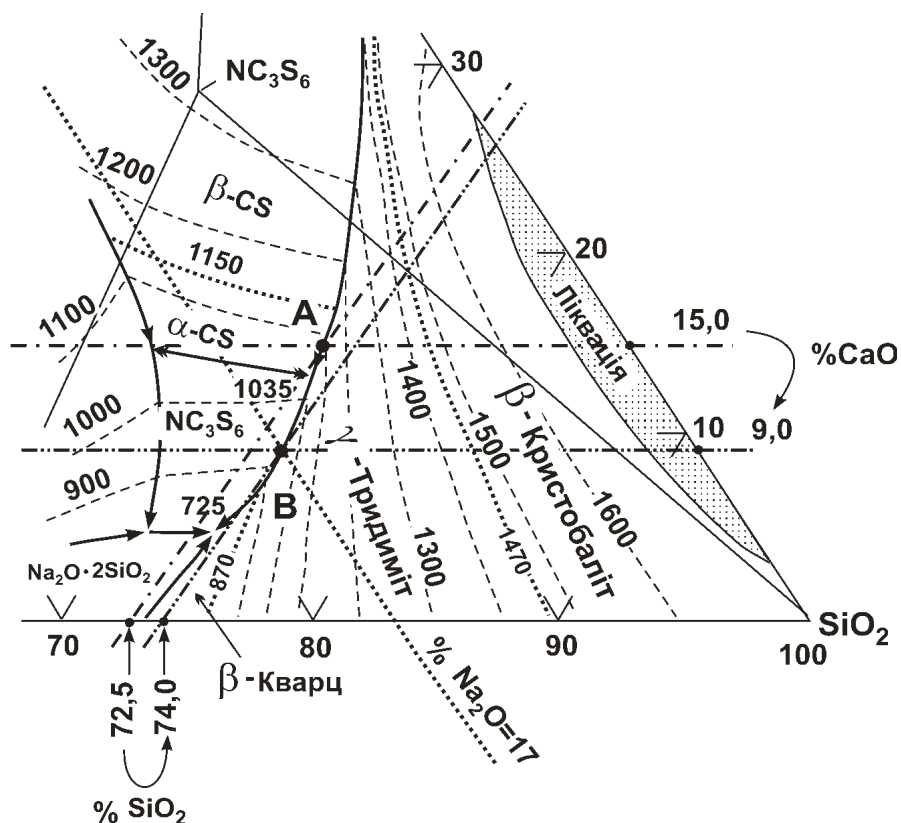


Рис. 5.4 - Фрагмент діаграми  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Оскільки початкова точка вже лежить на граничній кривій, то буде слушним у даному випадку зсунути точку хімічного складу по граничній кривій униз.

З оглядом на те, що вміст оксиду  $\text{Na}_2\text{O}$  не повинен перевищувати 17%, проводимо пряму лінію, що відповідає вмісту:  $\text{Na}_2\text{O}=17\%$ . Точка перетину граничної кривої з цією прямою дає очікувану точку нового хімічного складу скла — В. Цей склад може почати кристалізуватися при температурі не вище за  $940^\circ\text{C}$ .

**Приклад 5.5.** Цементний клінкер має наступний хімічний склад:

$\text{CaO}$  — 68%,  $\text{SiO}_2$  — 24%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 8%. Визначити мінімальну температуру випалу, за якої починає з'являтися розплав, максимально можливу кількість розплаву при цій температурі, мінералогічний склад такого клінкеру.

**Розв'язування:** Знаходимо точку (рис. 5.5), що відповідає заданому хімічному складові. Для цього на боці трикутника Гіббса, що відповідає бінарній системі  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , знаходимо точку а (68%  $\text{CaO}$ ). Через цю точку проводимо пряму лінію а-б, паралельно стороні  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Аналогічно на стороні  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  знаходимо точку с (8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

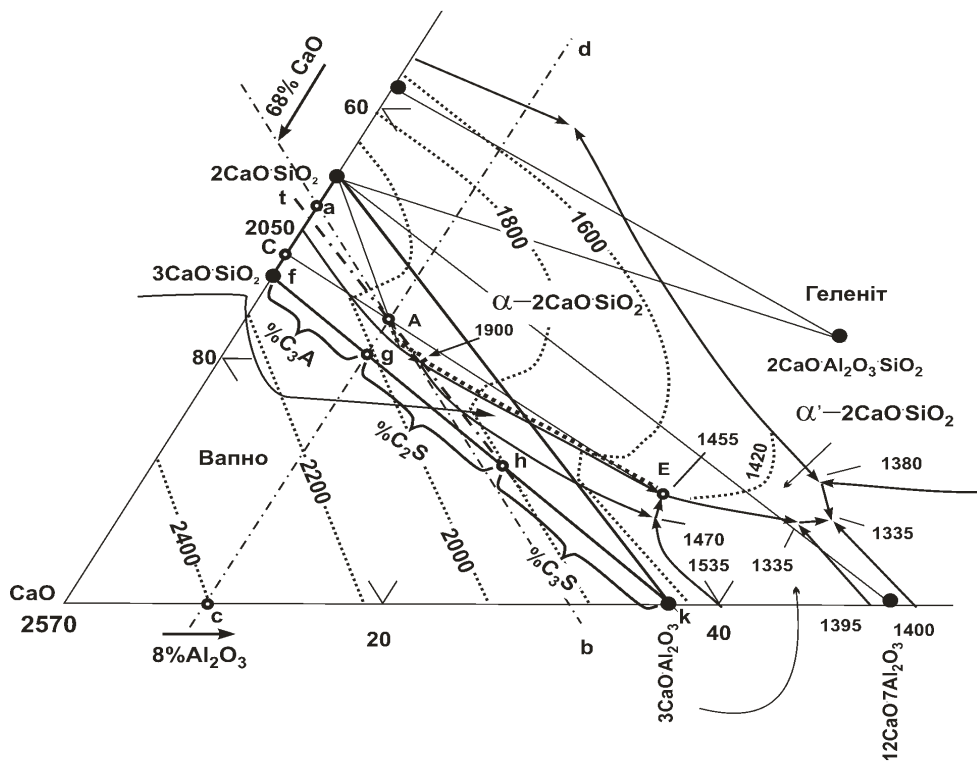


Рис. 5.5 - Фрагмент діаграми  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$

Через цю точку проводимо пряму лінію  $cd$ , паралельно стороні  $CaO-SiO_2$ . Точка перетину двох прямих дає шукану точку складу —  $A$ . Точка  $A$  лежить у елементарному трикутнику  $3CaO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3$ , тому при рівноважних перетвореннях у сировинній суміші саме ці мінерали мають викристалізуватися.

Для визначення мінералогічного складу такого клінкеру через точку  $A$  проводимо дві прямі, паралельні двом довільним сторонам трикутника. Використовуємо вже існуючу пряму  $c-d$  і проводимо ще одну пряму  $t-h$ . Третя сторона трикутника  $f-k-(3CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3)$  буде поділений на три відрізки, довжина яких за правилом важеля є пропорційною вмісту відповідних мінералів:  $fg$  —  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $gh$  —  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $hk$  —  $3CaO \cdot SiO_2$ .

Потрійною точкою цього елементарного трикутника буде точка подвійного опускання  $E$  ( $1455^\circ C$ ). Саме при такій мінімальній температурі почне плавитися така суміш. Після первинного плавлення при цій початковій температурі може утворитися розплав у наступній кількості:

$$\% p.f. = \frac{CA}{CE} \cdot 100 \approx 27\%.$$

На діаграмі для наочності показаний теоретичний шлях кристалізації заданого складу. На своєму шляху він проходить через точку подвійного опускання ( $1900^\circ C$ ), що започатковує поле  $3CaO \cdot SiO_2$ , що розкладається у твердому стані. Теоретично такий склад може бути повністю розплавлений при температурі  $\sim 1960^\circ C$ .

**Приклад 5.6.** Дуже цінні вироби з технічної стеатитової кераміки виробляють випалом сумішей на основі мінералу стеатиту (природний різновид мінералу тальк  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ). Під час випалу тальк при температурі  $\sim 1000^\circ C$  розкладається на енстатит та кремнезем. Для отримання міцного та щільного виробу потрібно здійснити так зване рідкофазне спікання. Наявна рідка фаза прискорює фізико-хімічні перетворення і «цементує» виріб. Інтервал між температурою, при якій починає з'являтися розплав, і тою температурою, при якій кількість розплаву є оптимальною, зветься інтервалом спікання. Усі

технологічні труднощі виготовлення стеатитової кераміки на основі тальку (стеатиту) пов'язані з тим, що сировина раптово починає плавитися при температурі 1543 °С з утворенням одразу великої кількості розплаву. При подальшому нагріванні дуже швидко вся маса перетворюється на розплав. З технологічної точки зору виникає проблема так званого «вузького інтервалу спікання». Для розв'язання цього питання технологи додають до сировинної суміші глину: (90% — тальк; 10% — глина).

За допомогою діаграми стану (рис. 5.6) проілюструвати наведені факти. Показати доцільність додавання глинистих мінералів: визначити початок плавлення такої суміші, кількість первинного евтектичного розплаву, температуру остаточного плавлення, мінералогічний склад продукту.

Вважати, що глинисті мінерали представлені каолінітом —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

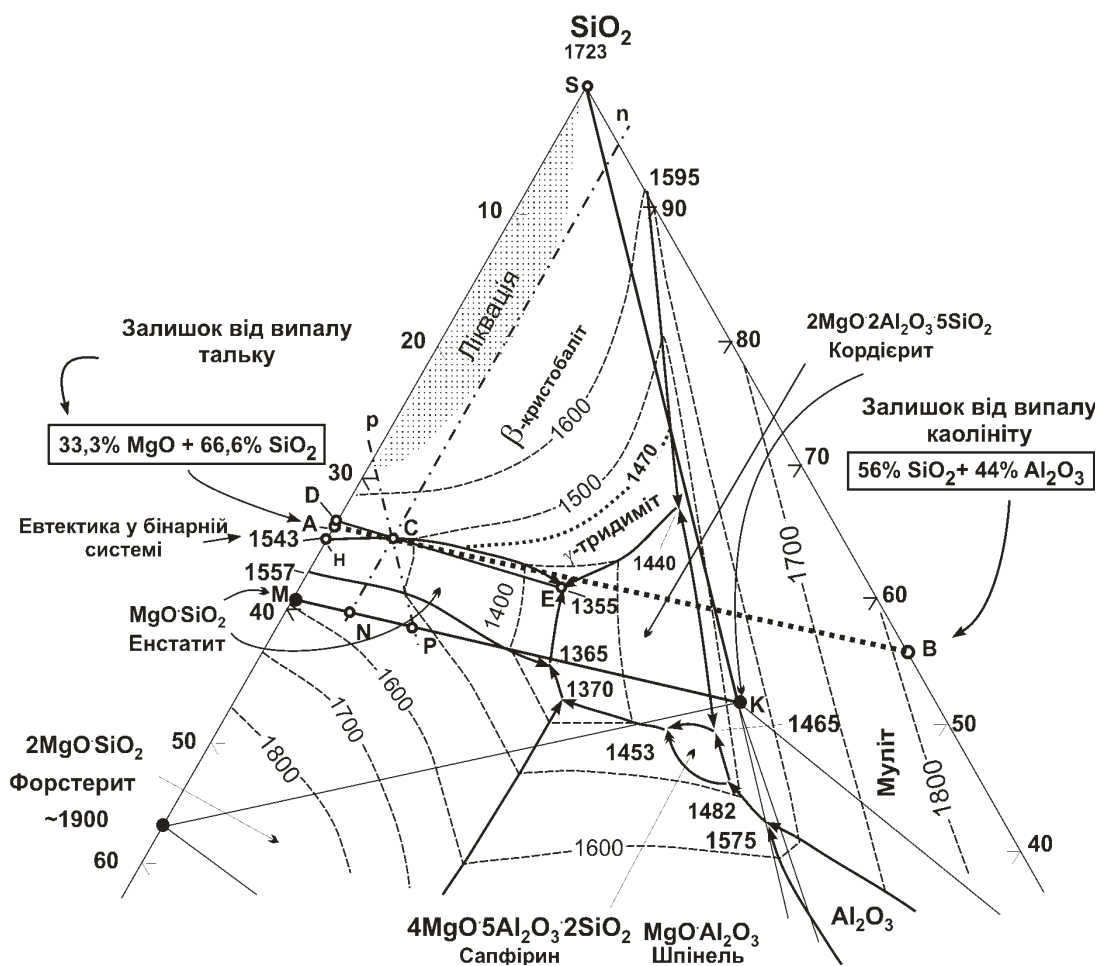


Рис. 5.6 - Фрагмент діаграми  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

**Розв'язування:** Визначаємо частку, що становить залишок після випалу тальку, відносно початкового мінералу. На основі молекулярних мас маємо:

$$\frac{3 \cdot 40 + 4 \cdot 60}{3 \cdot 40 + 4 \cdot 60 + 18} \approx 0,95.$$

Визначаємо частку, що становить залишок після випалу каолініту, початкового мінералу. На основі молекулярних мас маємо:

$$\frac{94 + 2 \cdot 60}{94 + 2 \cdot 60 + 2 \cdot 18} \approx 0,86.$$

Визначаємо вміст MgO у продуктах випалу тальку:

$$\% MgO = \frac{3 \cdot 40}{3 \cdot 40 + 4 \cdot 60} \cdot 100 \approx 33,3\%, \text{ решта — } SiO_2.$$

Визначаємо вміст SiO<sub>2</sub> у продуктах випалу каолініту:

$$\% SiO_2 = \frac{2 \cdot 60}{94 + 2 \cdot 60} \cdot 100 \approx 56\%, \text{ решта — } Al_2O_3.$$

Знаходимо точку А та В, що інтерпретують хімічний склад залишків після випалу відповідно тальку та каолініту. Проводимо пряму АВ. Знаходимо точку С, що відповідає хімічному складу заданої суміші. Координата точки С задовольняє наступній умові:

$$\frac{AC}{CB} = \frac{10 \cdot 0,86}{10 \cdot 0,86 + 90 \cdot 0,95} \approx 0,09$$

Аналізуємо точку А, що відповідає сировині на основі тальку. Точка лежить у бінарній системі. Такий склад розпочне плавиться при евтектичній температурі 1543 °С (точка Н). Під час плавлення при евтектичній температурі одразу утворюється дуже велика кількість розплаву:

$$\% p.ф. = \frac{AS}{HS} \cdot 100 \approx 96\%.$$

При подальшому нагріванні суміш дуже швидко розплавиться повністю. З потрібної діаграми температуру остаточного плавлення встановити неможливо. Лише орієнтовно можна наполягати на тому, що це станеться при температурі, дещо нижчій ніж 1600 °С. Найближча ізотерма 1600 °С проходить суттєво осторонь. У продуктах кристалізації після подальшого охолодження має бути кристобаліт та енстатит (протоенстатит). Найбільш точно можна пересвідчитись в цьому, звернувшись до діаграми бінарної системи (рис. 5.6).

Аналізуємо точку С, що відповідає отриманій суміші. Вона лежить у трикутнику SMK (кремнезем – енстатит – кордієрит). Їйому відповідає потрібна евтектична точка Е. Таким чином суміш розпочне плавитися при температурі 1355 °С. При евтектичній температурі утворюється наступна кількість рідкої фази:

$$\% p.ф. = \frac{DC}{DE} \cdot 100 \approx 27\%.$$

Остаточне плавлення такої суміші станеться при температурі приблизно ~ 1500 °С.

Визначаємо мінералогічний склад продуктів кристалізації цієї суміші. Для цього через точку С проводимо дві прямі nN та pP, паралельні двом бокам елементарного трикутника SMK. На третьому боці трикутника отримуємо відрізки MN, NP, PK. Їх довжина пропорційна вмісту відповідно: кордієриту, кремнезему, енстатиту.

З графічних побудов можна визначити:

$$\% \text{ кордієриту} = \frac{MN}{MR} \cdot 100 \approx 12\% ;$$

$$\% \text{ кристобаліту} = \frac{NP}{MR} \cdot 100 \approx 14\% ;$$

$$\% \text{ енстатиту} = \frac{PK}{MR} \cdot 100 \approx 74\% .$$

Таким чином, при виробництві стеатитової кераміки додавання до тальку (стеатиту) глинистих мінералів полегшує технологічний процес випалу. Температура появи розплаву (необхідного для рідкофазового спікання) знизиться від 1543 °С до ~ 1355 °С. Температура повного плавлення знизиться від ~ 1600 °С до ~ 1500 °С. Тобто, температурний інтервал спікання збільшиться втричі. Темп утворення рідкої фази зменшиться. Це мінімізує імовірність випадкового перегріву виробів при випалі, що може призвести до оплавлення і деформації виробів. Поява кордієриту в продуктах кристалізації при виробництві технічної кераміки є, навіть, бажаним явищем.

## ЧАСТИНА 2. СИЛКАТИ І ІНШІ ТУГОПЛАВКІ СПОЛУКИ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ

### Розділ 6. Дефекти кристалічної ґратки

Ідеальний кристал розглядається як тіло, побудоване з атомів, розташованих строго за законами симетрії кристалічної решітки.

У реальних речовинах існує безперервний перехід від ідеально правильного в геометричному і фізичному смислі кристала до тіл з повністю неупорядкованим розташуванням атомів — аморфним або склоподібним.

Відхилення в будові реального кристала від ідеалізованого з геометрично правильним розташуванням атомів називаються *дефектами кристалічної ґратки*. Дефекти дуже впливають на властивості реальних кристалів, а в багатьох випадках обумовлюють прояв особливих властивостей, які не властиві кристалам зі структурою, близькою до бездефектної.

Розрізняють дефекти грубої і тонкої будови. Прикладом дефектів грубої будови є мозаїчна будова кристалів. У середині блоків будова кристала близько до геометрично правильної. Розміри окремих блоків порядку  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  см.

До дефектів тонкої будови відносяться точкові, лінійні, поверхневі і об'ємні. Схематично підрозділ дефектів тонкої структури по типах показано в табл. 6.1.

Табл. 6.1 - Типи дефектів тонкої структури.

Дефекти кристалічної ґратки (дефекти тонкої структури або мікродефекти)					
Точкові дефекти			Лінійні дефекти (дислокації)		
«атомні» дефекти			Електронні дефекти	Крайові дислокації	Гвинтові дислокації
Дефекти за Шоттки	Дефекти за Френкелем	Тверді розчини			

## 6.1. Атомні дефекти

**Дефекти за Шоттки** утворюються при переміщенні окремих іонів на поверхню кристала і виникненні «незайнятого» вузла кристалічної решітки-вакансії (рис. 6.1, а). При цьому в цілому електронейтральність решітки зберігається. Розрізняють позитивні (катіонні) і негативні (аніонні) вакансії. Концентрації аніонних і катіонних вакансій у кристалі приблизно однакові. На аніонну вакансію може переміститися прилеглий іон, причому вакансія буде рухатися у зворотному напрямку. На катіонну вакансію може потрапити тільки катіон.

**Дефекти за Френкелем** створюються при переміщенні іонів з вузла кристалічної решітки у міжвузловину (рис. 6.1, б). Як правило, ці дефекти в іонних кристалах можуть утворюватися тільки катіонами, оскільки по розміру набагато менше аніонів і легше переміщуються. Дефекти по Френкелю складаються з рівної кількості вакантних вузлів решітки і атомів у міжвузловинах.

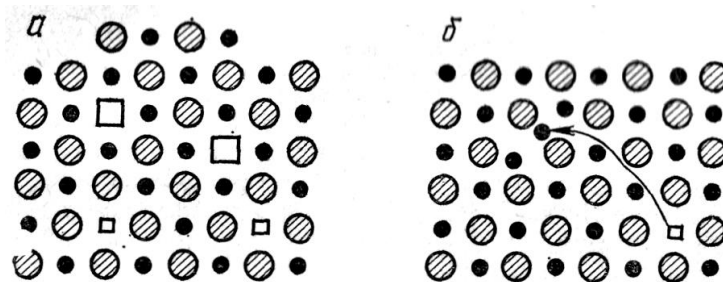


Рис. 6.1 -Точкові дефекти в структурі іонного кристала

*а — за Шоттки, б — за Френкелем*

При утворенні дефектів цього типу енергія кристалічної решітки  $E$  зростає (рис. 6.2). Концентрація дефектів за Френкелем визначається енергією утворення вакансії і іона в міжвузловинах і температурою за рівнянням:

$$\frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right),$$

де  $N$  – число вузлів решітки;  $n$  – кількість іонів у міжвузловинах;  $k$  – постійна Больцмана.

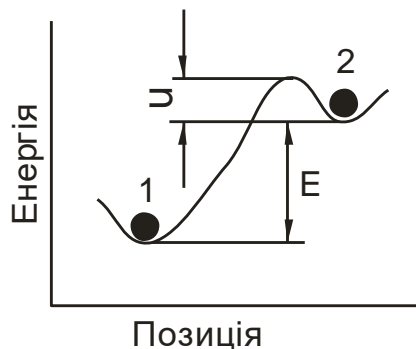


Рис. 6.2 - Зміна потенційної енергії при переході іона з нормального вузла решітки в міжвузловина:

1 - вузол ґратки; 2 - міжвузловина

При кожній даній температурі в кристалі йде процес не тільки утворення дефектів, але одночасно і їх «заліковування», і між цими протилежно спрямованими процесами створюється певна рівновага. Підвищення температури приводить до збільшення числа дефектів.

Дефекти за Шоттки і Френкелем впливають на іонну провідність і дифузію в кристалах завдяки міграції дефектів у решітці. Наявність дефектів має виняткове значення для таких процесів, як реакції у твердому стані, спікання і ін.

## 6.2. Тверді розчини

Одним з видів дефектів, пов'язаних з домішками, є *тверді розчини*. У природі немає кристалів, що складаються з абсолютно чистої речовини. Кожна речовина містить ту або інша кількість домішок, тобто атомів сторонньої речовини.

Всі домішки можна розділити на чотири групи: 1) домішки, що дають із основною речовиною тверді розчини; 2) домішки, що не дають із основною речовиною твердих розчинів; 3) домішки, що дають хімічні сполуки і 4) механічні домішки. Багато силікатів схильні до утворення твердих розчинів, або до ізоморфізму. Це обумовлює велику розмаїтість сполук силікатів.

Фізичні властивості твердих розчинів змінюються поступово зі зміною концентрації розчиненої речовини, але в значній мірі відрізняються від

властивостей чистих кристалів навіть тоді, коли відсоток розчиненої в кристалі домішки дуже малий.

Тверді розчини можна охарактеризувати як однорідні кристалічні фази змінного складу. Речовини, що утворюють між собою тверді фази змінного складу, звичайно кристалізуються в одному класі симетрії і мають подібні решітки із близькими параметрами.

Розрізняють три типи твердих розчинів:

- 1) **заміщення** (іони основної речовини заміщаються іонами домішки);
- 2) **впровадження** (атоми або іони домішки впроваджуються в міжвузля кристалічної решітки)
- 3) **вирахування** (є вузли кристалічної решітки, не зайняті іонами основної речовини).

Утворення їх схематично показано на рис. 6.3.

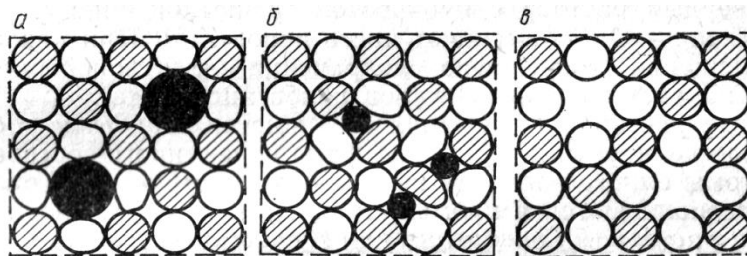


Рис. 6.3 - Схема утворення твердих розчинів:

*а – заміщення; б – впровадження; в – вирахування*

Слід зазначити, що утворення твердих розчинів як у природних, так і в технічних силікатах є скоріше правилом, ніж винятком. Найбільш характерні в технології силікатів **тверді розчини заміщення**.

### **6.2.1. Тверді розчини заміщення**

Утворення твердих розчинів заміщення, або змішаних кристалів, можливо при дотриманні наступних умов:

- 1) близькість розмірів часток, що заміщають (у межах  $\pm 15\%$ ). Так, іон  $\text{Na}^+$  у найпростіших структурах не може замінити іон  $\text{Li}^+$  через істотну різницю в розмірах іонних радіусів — відповідно 0,098 і 0,068 нм;

2) близькість розмірів і форми комірок кристалічних решіток;

3) збереження типу хімічного зв'язку при заміщенні. Іон міді і іон натрію мають однакові розміри — 0,098 нм, але в силу суттєвої різниці в типах хімічного зв'язку в сполук натрію і міді вони практично не заміщають один одного.

4) збіг знаків зарядів компонентів, що заміщають.

Рівність валентності іонів, що заміщають, при утворенні твердих розчинів грає значно меншу роль, тому що різниця у валентності основного і домішкового іона може бути скомпенсована введенням додаткових іонів. Наприклад, при заміщенні  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  нестача позитивного заряду компенсується позитивними катіонами лужних або лужно-земельних катіонів.

Сума валентностей елементів, що заміщають, повинна бути однакою:  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ ;  $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$  (наприклад, безперервний ряд твердих розчинів між альбітом  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  та анортитом  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).

При повному дотриманні цих умов утворюються тверді розчини необмеженої розчинності. Якщо відхилення від зазначених правил не виходять за певні межі, можуть бути утворені тверді розчини обмеженої розчинності. І якщо межі перевищені, ізоморфізм не проявляється.

Збереження загальної рівності валентностей може здійснюватися і іншим шляхом – появою вакансій у вузлах решітки. Так утворюється безперервний ряд твердих розчинів між магнезіальною шпінеллю  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При цьому кожні два іони  $\text{Al}^{3+}$ , що вводяться, заміщають три іони  $\text{Mg}^{2+}$ , залишаючи один вузол решітки вакантним. Кінцевим членом цього ряду є  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , решітка якого має гранецентровану кубічну упаковку іонів кисню, як і в шпінелі, однак 1/9 частина загальної кількості катіонних вузлів залишається вакантною. Тверді розчини заміщення називаються **твердими розчинами першого роду**.

### 6.2.2. Тверді розчини впровадження

Атоми одного елемента розташовуються в проміжках між іншими, називаються **твердими розчинами впровадження** або **твердих розчинів другого роду**. Тверді розчини впровадження утворюються при значному

розходженні розмірів атомів основної речовини і домішки. Тип хімічного зв'язку в обох компонентів може бути також зовсім іншим.

Розмір впроваджуваного іона обумовлюється розмірами незаповнених порожнеч або міжвузловин у кристалічній решітці основної речовини. Впровадження іонів у міжвузловину також пов'язане з виконанням умови збереження загальної електронейтральності. Це може супроводжуватися утворенням вакансій, твердих розчинів заміщення або змінами в електронній оболонці іонів. У багатьох силікатів введення додаткових зарядів з іонами  $\text{Li}^+$  або  $\text{Na}^+$ , що перебувають у міжвузловинах, нейтралізується заміщенням деякої частини іонів  $\text{Si}^{4+}$  на іони  $\text{Al}^{3+}$ .

### 6.2.3. Тверді розчини вирахування

Відомо багато речовин, у яких вміст одного з компонентів не відповідає стехіометричному складу. У таких кристалах з'являються порожнечі, які в нормальних кристалах зайняті атомами або іонами. Фази змінної сполуки цього типу називають *твердими розчинами вирахування*, а їхні структури — дефіцитними або дефектними. Можливо, поява їх пов'язана зі змінною валентністю одного з елементів.

Розглянемо докладніше дефекти нестехіометрії на прикладі оксиду Fe. Сполука вюстит  $\text{FeO}$ , тобто його область гомогенності, коливається від  $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$  до  $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$  (наближаючись звичайно до  $\text{Fe}_{0,956}\text{O}$ ). Сполука, що точно відповідає сполуці  $\text{FeO}$ , нестала і існувати у звичайних умовах не може («уявна» сполука). Таким чином, у решітці вюститу бракує атомів заліза в порівнянні зі стехіометричною сполукою. Зі структурної точки зору вюстит відноситься до твердих розчинів вирахування: у його решітці атоми кисню займають всі вузли в аніонній підрешітці, а деякі вузли в катіонній підрешітці не зайняті атомами заліза, тобто залишаються вакантними (вільними). Загальну формулу вюститу

можна зобразити в такий спосіб:  $\text{Fe}_{1-y} \square_y^{\text{Fe}} \text{O}$ , де  $\square^{\text{Fe}}$  — означає вакантний вузол, що належить підрешітці заліза. Наприклад, для сполуки  $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$   $y=0,11$  і

формула оксиду заліза має вигляд:  $\text{Fe}_{0,89} \square_{0,11}^{\text{Fe}} \text{O}$ , звідки витікає, що 11% вузлів

решітки, що належать залізу, виявляються вакантними. При недоліку в решітці вюстити катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , тобто позитивних зарядів, її електронейтральність підтримується за рахунок переходу частини двозарядних катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  у тризарядні  $\text{Fe}^{3+}$  за схемою  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square^{\text{Fe}}$ .

Таким чином, залізо присутнє у вюститі в станах Fe(II) і Fe(III), тому дана нестехіометрична сполука можна розглядати як твердий розчин заміщення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{FeO}$ , що виникає в результаті заміщення трьох катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  двома катіонами  $\text{Fe}^{3+}$  з утворенням на кожне таке заміщення катіонної вакансії.

### 6.3. Електронні дефекти

Крім іонної, у кристалах може існувати і електронна розупорядкованість, що приводить до електронних дефектів.

**Донор** у фізиці твердого тіла — домішка у кристалічній решітці, що вводить електрон (рис. 6.4). Має місце при ковалентному типі зв'язку. Наприклад, у кристалах елементів IV групи (кремній, германій) однозарядними донорами є елементи V групи: фосфор, арсен, стибій.

Тому що елементи п'ятої групи мають валентність 5, чотири електрони утворюють хімічний зв'язок з чотирма сусідніми атомами кремнію в решітці, а п'ятий електрон виявляється слабо зв'язаним. Атоми донорних домішок, які вводяться в напівпровідники і віддають йому один або кілька електронів, створюють надлишок електронів і формують так званий напівпровідник.

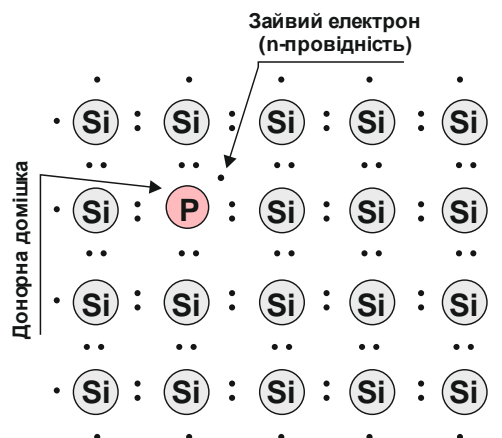


Рис. 6.4 - Схематичне зображення кремнію з донорною домішкою фосфору

Атом донора втримує зайвий електрон слабо, і при достатній температурі цей електрон може перейти в зону провідності і брати участь в електропровідності кристала.

Акцептор у фізиці твердого тіла — домішка в кристалічній решітці, вводить у кристал дірку (рис. 6.5). Уводиться при ковалентному типі зв'язку. Оскільки елементи третьої групи мають валентність 3, то три електрони утворять хімічний зв'язок с трьома сусідніми атомами кремнію в кубічній решітці, а електрона для утворення четвертого зв'язку бракує.

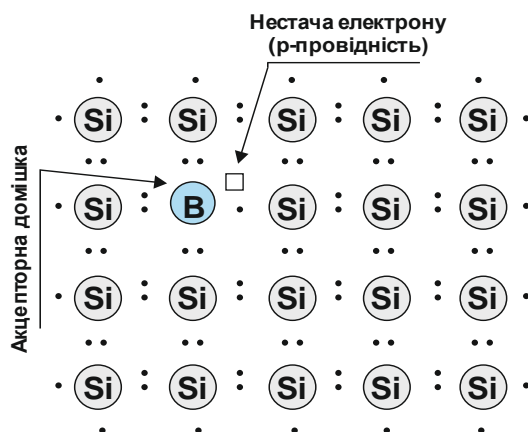


Рис. 6.5. Схематичне зображення кремнію з акцепторною домішкою бору

При цьому у валентній зоні утворюється так звана дірка, яка може вільно рухатися по кристалу, і, таким чином, брати участь в електропровідності кристала.

### Запитання для самоконтролю до розділу 6

1. Які ви знаєте типи дефекти тонкої структури?
2. Охарактеризуйте дефекти по Шотки.
3. Охарактеризуйте дефекти по Френкелю.
4. Що таке тверді розчини заміщення?
5. Охарактеризуйте ізовалентний гетеровалентний ізоморфізм.
6. Охарактеризуйте тверді розчини проникнення.
7. Охарактеризуйте тверді розчини вилучення (нестехіометричні).
8. Електронні дефекти в силікатах.

## Розділ 7. Структура силікатів у кристалічному стані

### 7.1. Загальні відомості про структуру силікатів

Силікати являють собою особливий клас неорганічних сполук, основною структурною одиницею яких є ізольовані або зв'язані один з одним кремнекисневі тетраедричні групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (ортосилікатні іони).

Розміри тетраедричної групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 7.1) у силікатах залежно від кратності зв'язку і ступеня її іонності коливаються в порівняно вузьких межах, зокрема, довжина зв'язку Si-O змінюється в середньому від 0,15 до 0,17 нм. У різних модифікаціях кремнезему при нормальній температурі довжина зв'язку Si-O становить у середньому  $\sim 0,162$  нм, а відстань між атомами кисню  $\sim 0,264$  нм. Зв'язок Si-O має порівняно високу міцність (енергія зв'язку  $\sim 374$  кДж/моль).

Силікати можна трактувати як солі полікремнієвих кислот —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  і т.д.) по своїх властивостях ближче наближаються до складних оксидів.

За сучасними уявленнями силікати, як хімічні сполуки, займають проміжне положення між основними солями кислот і складних оксидів.

Однією з характерних властивостей тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  є їхня здатність об'єднуватися одна з одною через загальні атоми кисню, називані містковими, з утворенням зв'язку Si-O-Si. Таке об'єднання може відбуватися тільки шляхом узагальнень вершин тетраедра (а не ребер або граней), причому кожна тетраедрична група може мати із сусідніми одну, дві, три або всі чотири вершини (тобто загальних атомів кисню).

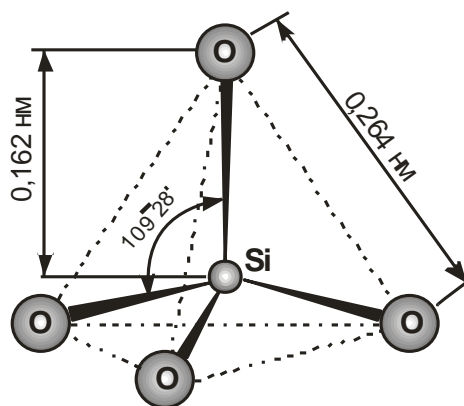


Рис. 7.1 - Середні параметри тетраедричної групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у кремнеземі

Завдяки цьому створюються досить різноманітні за характером сполучення взаємно зв'язаних тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , що утворюють різні за складом і будовою великі комплекси, які в структурі силікатів називають кремнекисневими мотивами або радикалами. Сучасна класифікація структур силікатів ґрунтується саме на характері цих кремнекисневих мотивів.

Крім кремнекисневих груп до складу силікатів, які звичайно відрізняються досить складним хімічним складом, входять багато інших іонів, зокрема Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F і т.д. Деякі катіони, насамперед Al, B та Be, мають здатність імітувати кремній у кремнекисневому радикалі, тобто частково ізоморфно заміщати його, входячи до складу кремнекисневого мотиву. Це пояснюється здатністю даних катіонів утворювати з киснем тетраедричні координаційні багатогранники, розміри яких близькі до розмірів кремнекисневого тетраедра. В результаті такого заміщення утворюються, так звані, змішані кремнекисневі мотиви (на відміну від чистих кремнекисневих мотивів, що містять тільки кремній і кисень).

Особливу роль у силікатах грає алюміній, що у структурі може займати двоїсте положення. Катіон  $\text{Al}^{3+}$  крупніше катіона  $\text{Si}^{4+}$ , тому в силікатах  $\text{Al}^{3+}$  зустрічається відносно кисню як у тетраедричній координації (заміщаючи  $\text{Si}^{4+}$ , входить до складу кремнекисневого мотиву), так і в октаедричній координації (перебуває поза кремнекисневого мотиву).  $\text{Al}^{3+}$  може також частково входити в кремнекисневий мотив а частково перебувати поза ним.

У змішані кремнекисневі мотиви можуть входити і деякі аніони ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), і нейтральні молекули ( $\text{H}_2\text{O}$ ), заміщаючи аніони кисню. Слід зазначити, що не всі аніони кисню в силікатах обов'язково входять у кремнекисневий мотив. Частина з них може залишатися поза цим мотивом у вигляді так званих вільних аніонів кисню (силікати такої будови особливо близькі до оксидів, у яких всі аніони кисню в цьому смислі вільні).

Більшість із перерахованих катіонів, що входять до складу силікатів, такі, наприклад, як катіони лужних (Li, Na, K), луго-земельних (Mg, Ca, Be), перехідних (Fe, Mn, Ti, Zr і ін.) металів, у кремнекисневі мотиви не входять, а розташовуються поза ними. Вони нейтралізують заряд неусупільнених атомів

кисню в кремнекисневому мотиві і зв'язують ці мотиви між собою. Координаційне число більшості металів у силікатах по кисню звичайно дорівнює 6, а координаційний багатогранник кремнекисневий октаедр. Саме таку координацію мають найчастіше Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Fe. Тетраедрична координація в силікатах зустрічається в Ti, Fe, Zn. Розміри таких тетраедрів істотно перевищують розміри кремнекисневих тетраедрів, тому ці елементи, як правило, не входять до складу кремнекисневого мотиву. Великі однозарядні катіони, наприклад  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ , можуть мати в силікатах координаційне число по кисню, рівне 8 і більше.

Однією з особливостей структур силікатів є те, що більшість структур силікатів не підпорядковується принципу найщільнішого упакування. У кремнекисневих мотивах, що лежать в основі структур силікатів, кисень координований тільки двома катіонами кремнію. Таке низьке координаційне число кисню по кремнію унеможливорює утворення щільно впакованих решіток, і силікати, як правило, мають менш щільні структури, ніж інші типи сполук (наприклад, оксиди). Відсутність найщільнішого упакування в більшості силікатів пояснюється рядом причин. Наприклад, найщільніше упакування порушують великі катіони, що часто зустрічаються в силікатах. Вони містяться в октаедричних порожнечах упакування з атомів кисню, розсовують їх, утворюючи координаційні багатогранники з більшими координаційними числами. Крім того, розташування тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  при найщільнішій упаковці буде призводити до більшого відштовхування двох високозарядних катіонів кремнію сусідніх тетраедрів, що призводить до того, що аніони, що займали спочатку місця найщільнішого упакування, переміщаються, об'єм структури різко зростає і найщільніше упакування зникне.

Існують, однак, і силікати, структура яких заснована на найщільнішому упакуванні (наприклад, форстерит  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), а також силікати, у структурі яких аніони розподіляються по місцях найщільнішого сферичного упакування, але не займають всіх цих місць, у результаті чого в структурі утворюються великі порожнечі, порівнянні по величині з розміром сфер упакування.

Прикладом пухкого впакування в силікатах є структури різних модифікацій  $\text{SiO}_2$ . Наприклад, в одній з модифікацій  $\text{SiO}_2$  - кристобаліті тільки одна половина місць у найщільнішому упакуванні аніонів зайнята киснем, а інша — залишається вільною.

Розглянемо способи зображення формул силікатів. Досить розповсюдженим є написання формул силікатів у вигляді складних оксидів, наприклад  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  (альбіт),  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (каолініт),  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (геленіт) і т.д. (це до певного ступеня виправдано тим, що силікати за своїми властивостями наближаються до властивостей типових оксидів). Використовується також зображення формул силікатів у вигляді солей полікремнієвих кислот — ортокремнієвої  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  метакремнієвої  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , ортодікремнієвої  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  і т.д., наприклад  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  — магнієва сіль ортокремнієвої кислоти,  $\text{CaSiO}_3$  — кальцієва сіль метакремнієвої кислоти і т.д. Однак подібне написання формул силікатів не дає практично ніякої інформації про їхню структуру, тому часто сполуки силікатів зображують у вигляді так названих структурних формул, що відбивають до певного ступеня особливості їхньої внутрішньої будови. При написанні структурних формул сполука чистого або змішаного кремнекисневого мотиву в структурі даного силікату, а точніше сполука періоду повторюваності цього мотиву, пишеться у квадратних дужках. Ліворуч від них записуються катіони, а праворуч — аніони, що не входять у кремнекисневий мотив, тобто, що перебувають у структурі силікату поза ним.

Наприклад, структурна формула одного з мінералів глин — каолініту  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  буде мати вигляд  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , тобто основу структури цього мінералу утворить чистий кремнекисневий мотив складу  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ , а поза ним розташовані катіони  $\text{Al}^{3+}$ , що перебувають в октаедричній координації по кисню, і аніони  $(\text{OH})^-$ . Структурна формула мінералу групи слюд — мусковіту  $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  має вигляд  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Інакше кажучи, у структурі мусковіту є змішаний алюмокремнекисневий мотив складу  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ , у якому один катіон  $\text{Si}^{4+}$  ізоморфно заміщений на  $\text{Al}^{3+}$  у тетраедричній координації, а інші катіони  $\text{Al}^{3+}$ . (в октаедричній координації),

так само як і іони  $K^+$  і  $OH^-$ , розташовуються поза цим мотивом. Ці приклади показують, що структурні формули подають інформацію не тільки про склад, але і деякою мірою про структуру силікатів.

## **7.2. Структурна класифікація силікатів і характеристика окремих типів їхніх структур**

Структурна класифікація силікатів заснована на типі кремнекисневого мотиву (радикала). Число можливих сполучень тетраедрів  $[SiO_4]^{4-}$  між собою досить велике і класифікувати силікати за цією ознакою можна по-різному. Нижче наведена трохи спрощена структурна класифікація силікатів, запропонована Бреггом і Ф. Махачки.

Відповідно до наведеної схеми всі силікати можна розділити на дві великі групи: силікати із кремнекисневими мотивами кінцевих розмірів і з кремнекисневими мотивами нескінченних в одному або декількох напрямках розмірів.

### ***7.2.1. Структури силікатів із кремнекисневими мотивами кінцевих розмірів***

1. Структура силікатів з ізольованими одиничними тетраедрами  $[SiO_4]^{4-}$  (острівні структури). У цих структурах тетраедри  $[SiO_4]^{4-}$  не зв'язані безпосередньо з іншими подібними тетраедрами через атоми кисню, а з'єднуються через катіони металів, що входять у структуру силікатів, тобто кремнекисневий мотив у подібних силікатах має склад  $[SiO_4]^{4-}$ . Чотири вільні валентності, якими володіє даний радикал, використовуються для приєднання 1, 2, 3 або 4 одновалентні або відповідні числа багатовалентних металів.

Ізольовані тетраедри  $[SiO_4]^{4-}$  називають ортогрупами (рис. 7.2, а), а силікати, що містять ортогрупи — ортосилікатами. До них звичайно відносять силікати, у яких відношення числа атомів кисню до атомів кремнію дорівнює або більше 4 ( $O/Si \geq 4$ ).

До силікатів з подібними острівними структурами належать, наприклад, мінерали: беліт  $Ca_2[SiO_4]$ ; мінерали групи олівінів, зокрема форстерит

$Mg_2[SiO_4]$  і його тверді розчини з фаялітом  $Fe_2[SiO_4]$ ; мінерал групи гранатів гроссуляр  $Ca_3Al_2[SiO_4]$ , монтичеліт  $CaMg[SiO_4]$ .

2. Структура силікатів із групами з тетраедрів  $[SiO_4]^{4-}$  кінцевих розмірів. У цю групу входять силікати, у структурі яких містяться групи кінцевих розмірів з тетраедрів  $[SiO_4]^{4-}$  (рис. 7.2, а), зв'язаних між собою через загальні (містикові) атоми кисню.

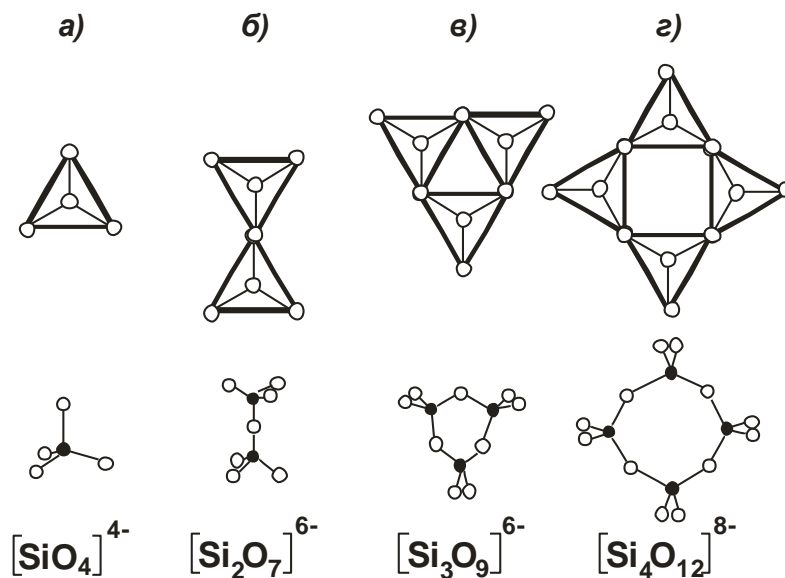


Рис. 7.2 - Деякі типи кремнекисневих радикалів кінцевих розмірів (чорні кружки — силіцій, білі — кисень)

Валентності неусупільнених атомів кисню нейтралізуються катіонами металів, які зв'язують кремнекисневі радикали між собою. Величина заряду кожного окремого радикала визначається числом атомів кисню, що містяться в ньому, зв'язаних тільки лише з одним атомом кремнію. Форма і розміри кремнекисневих мотивів у силікатах цієї групи можуть бути різні.

Радикал  $[Si_2O_7]^{6-}$  (діортогрупа) складається із двох тетраедрів  $[SiO_4]^{4-}$ , з'єднаних загальною вершиною, тобто один атом кисню є загальним для двох тетраедрів (рис. 7.2, б). Силікати, що містять такі радикали, називаються діортосилікатами або піросилікатами. Представниками подібних силікатів є мінерали: окерманіт  $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ , ранкініт  $Ca_3[Si_2O_7]$ , гідрат три кальцієвого силікату  $Ca_6[Si_2O_7](OH)_6$  і ін. Інший тип кремнекисневих мотивів кінцевих розмірів виникає в тому випадку, якщо кілька тетраедрів з'єднуються в кільце,

утворюючи кільцеві кремнекисневі радикали. При цьому, якщо в кожному тетраедрі усупільнюються два аніони кисню, можуть утворитися одинарні три-, чотири- і шестичленні кільця, що містять відповідно 3, 4 і 6 кремнекисневих тетраедрів, кожний з яких має два загальних атоми кисню із сусідніми тетраедрами. Радикал, що відповідає тричленному кільцю, має склад  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  (рис. 7.2, в), чотиричленному —  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  (рис. 7.2, г) і шестичленному —  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Прикладом силікату із кремнекисневим мотивом  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  є бенітоїт  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ; шестичленні кільця з радикалом  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  містяться в структурі таких мінералів, як берил  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , кордієрит  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ , у кремнекисневому радикалі якого, як видно зі структурної формули, один атом кремнію заміщений на алюміній.

### **7.2.2. Структура силікатів із кремнекисневими мотивами нескінченних розмірів**

1. Структури з одномірними (нескінченними в одному вимірі) ланцюжками або стрічками з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  — ланцюжкові і стрічкові структури. Тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , з'єднуючись між собою вершинами, можуть утворювати одинарні ланцюжки, нескінченні в одному напрямку (рис. 7.3, а, б). Кожний тетраедр у ланцюжку буде мати два загальних атоми кисню із двома сусідніми тетраедрами і дві вільні валентності, через які катіони металів будуть з'єднувати ланцюжки в решітку. Число тетраедрів у ланцюжку необмежено в тому розумінні, що визначається тільки розміром даного кристала.

Склад кремнекисневого мотиву в структурах з нескінченними радикалами визначається складом періоду повторюваності (ідентичності) цього мотиву, позначеному у квадратних дужках (рис. 7.3), тобто того структурного елемента, нескінченим повторенням якого в тому або іншому напрямку утвориться кремнекисневий мотив. Наприклад, період повторюваності одинарного ланцюжка (рис. 7.3, а, б) містить 1 атом силіцію, 2 атоми кисню, що належать повністю даному тетраедру, і 2 атоми кисню, поділених із двома сусідніми тетраедрами, тобто всього  $2+2/2 = 3$  кисню, звідси сполука кремнекисневих мотиву  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  (нескінченність ланцюжка в одному напрямку).

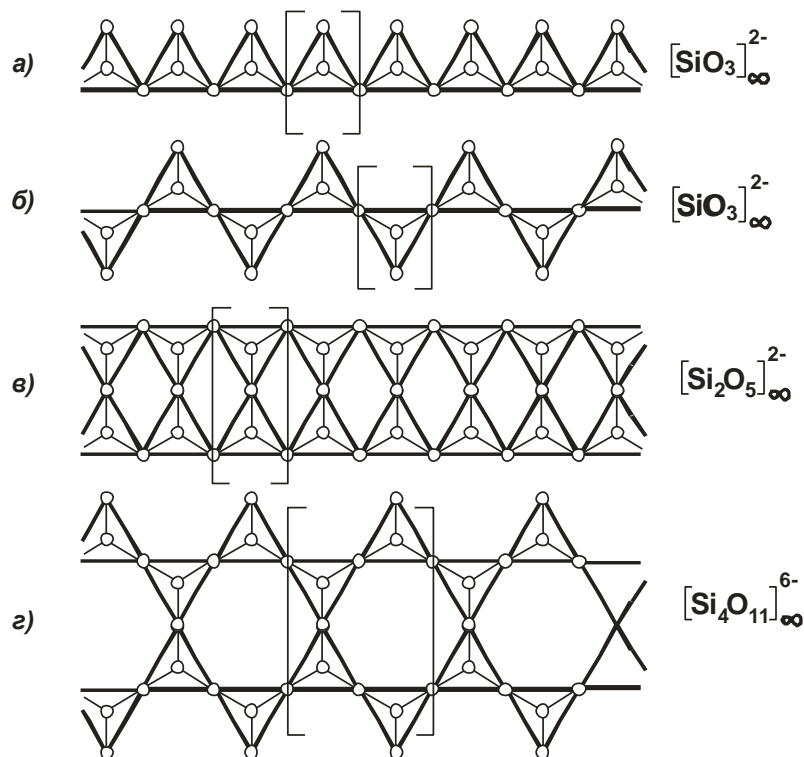


Рис. 7.3 - Деякі типи ланцюгових і стрічкових кремнекисневих радикалів нескінченних розмірів

Інший мотив цієї структурної групи силікатів утвориться, якщо два нескінченні ланцюжки з'єднуються через вершини тетраедрів разом, утворюючи здвоєні нескінченні в одному напрямку стрічки або пояси (стрічкові структури). При цьому можуть утворюватися різноманітні за складом і конфігурацією мотиви у вигляді стрічок: здвоєний ланцюжок із чотиричленими кільцями (рис. 7.3, в), що має радикал сполуки, здвоєна ланцюжок із шестичленими кільцями (рис. 7.3, г) з радикалом  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$ , здвоєний ланцюжок з восьмичленими кільцями з радикалом  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}^{10-}$ . У подібних стрічкових мотивах тетраедри можуть мати, як це видно з рис. 7.3, по два або по три загальних (місткових) атоми кисню.

Мінерали із ланцюжковими і стрічковими кремнекисневими радикалами складають велику групу. Ланцюжкові мотиви сполуки  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  мають, наприклад, метасилікати (силікати з відношенням  $\text{O}:\text{Si} = 3$ ). До них, зокрема, відносяться мінерали групи піроксенів із загальною формулою  $\text{R}^{2+}\text{SiO}_3$ , де  $\text{R}^{2+}$  — двозарядний катіон (або катіони) металів. Представниками піроксенів є мінерали: енстатит  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ , діопсид  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$  і ін. Стрічкові кремнекисневі

радикали мають мінерали групи амфіболів — сполук, як правило, складного складу, подібного до складів піроксенів, але на відміну від них такі, що містить групи ОН. До амфіболів відносяться такі мінерали, як рогова обманка, тремоліт та ін. Кремнекисневий мотив у цих мінералах являє собою здвоєний ланцюжок із шестичленими кільцями -  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$ . Здвоєний ланцюжок (пояс) із чотиричленими кільцями  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}^{2-}$  знайдена, за деяким даними, в алюмосилікатного мінералу - силіманіту  $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$  (за іншим даними, силіманіт відноситься до ортосилікатів).

2. Структури із двовимірними шарами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  — шаруваті структури. Якщо кожний тетраедр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  з'єднується трьома своїми вершинами із сусідніми тетраедрами, то можуть утворюватися нескінченні у двох вимірах шари (листи або сітки). Слід зазначити, що атоми при цьому, звичайно, не розташовуються строго в одній площині внаслідок збереження просторових кутів між кремнієм і киснем, але приблизно ця умова дотримується. Кожний тетраедр має в подібних шарах одну вільну валентність (три інші йдуть на сполучення тетраедрів один з одним), за допомогою якої через катіони металів шари з'єднуються між собою. Наявність у силікатах кремнекисневих шарів обумовлює, як правило, ясно виражену спайність мінералів, що притаманна цьому структурному типу, тобто здатність легко розколюватися по площинах, паралельним площині кремнекисневих шарів. Це, зокрема, і проявляється у великій групі мінералів, що відносяться до цього структурного типу, наприклад у слюд (мусковіт, біотит та ін.), тальку, каолініту і ін. Потрібно також відзначити, що для шаруватих силікатів особливо характерно ізоморфне заміщення кремнію алюмінієм, що досягає іноді (наприклад, у мінералів групи слюд) 25...50% і більше. Взагалі склад мінералів, що мають шарувату структуру, завдяки різним заміщенням, як правило, буває дуже складним.

Склад і характер радикалів у шаруватих силікатах також може бути різним. Найбільш простий і розповсюджений тип шару - кремнекисневий шар гексагонального типу, що представляє собою листи із шестичленими кільцями

має радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}^{2-}$  (рис. 7.4, а).

До цього структурного типу відносяться такі мінерали, як каолініт  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , пластинчасті мінерали типу слюд, наприклад мусковіт  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , тальк  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ , а також такі мінерали більш складного складу, як біотит, вермикуліт і т.д. До цього ж типу структур належать силікати, що мають кремнекисневі шари із чотири-, п'яти- і восьмичленними кільцями.

Наприклад, шари з п'ятичленними кільцями (радикал  $[\text{Si}_3\text{O}_7]_{\infty}^{2-}$  (має мінерал геленіт  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ ). У деяких силікатах існують кремнекисневі шари з комбінацією із чотирьох, п'яти-, шести- і восьмичленних кілець. Наприклад, на рис. 7.4, б зображений кремнекисневий шар, що складається з комбінації чотирьох- і восьмичленних кілець із радикалом  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}^{2-}$ . Основу структури гідросилікату кальцію — тобермориту становлять кремнекисневі сітки із чотирьох-, шести- і восьмичленними кільцями при співвідношенні числа зазначених кілець 1:1:3.

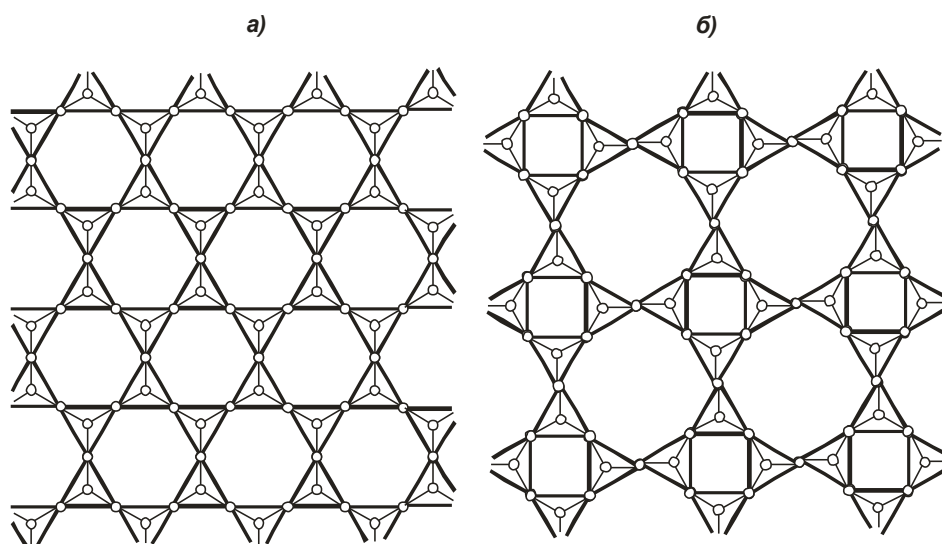


Рис. 2.9 - Деякі типи шаруватих кремнекисневих радикалів

3. Структури із тривимірним безперервним каркасом з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  — каркасні структури (рис. 7.5). У силікатах з каркасною структурою всі 4 атоми кисню кожного тетраедра є загальними з атомами кисню чотирьох сусідніх тетраедрів.

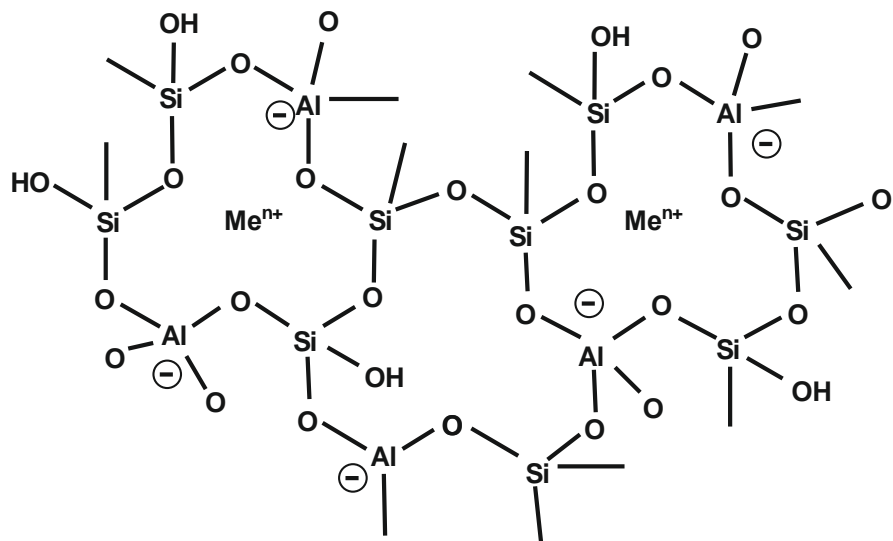


Рис. 7.5 - Двомірна каркасна структура цеолітів

$Me^{n+}$  — катіони поза каркасом

У результаті такого усупільнення всіх чотирьох вершин тетраедра утвориться нескінченний у трьох вимірах тривимірний каркас. Тому що атом кисню в подібному каркасі пов'язаний із двома атомами кремнію, вільних валентностей не залишається, тобто такий каркас є валентно-насиченим, електронейтральним.

Оскільки на кожний атом кремнію при цьому доводиться 2 атоми кисню, сполука радикала виразиться формулою  $[SiO_2]$ . Такий радикал мають різні модифікації кремнезему  $SiO_2$  (кварц, тридиміт, кристобаліт). Каркасні структури модифікацій  $SiO_2$  не підкоряються принципу найщільнішого упакування і являють собою «пухкі», «ажурні» структури, що містять досить великі структурні порожнечі.

У чисто кремнеземистому каркасі, як ми вже відзначали, валентності кремнію повністю компенсуються валентностями кисню. Однак якщо чотирьохвалентний кремній у такому каркасі ізоморфно заміщається, наприклад, тривалентним алюмінієм, то каркас здобуває негативний заряд, для компенсації якого необхідне впровадження в порожнечі структури додаткових катіонів металу.

Подібна структура буде складатися з тетраедричних груп  $[SiO_4]^{4-}$  і  $[AlO_4]^{5-}$ , причому всі тетраедри будуть мати загальні вершини. Сполука

змішаного алюмокремнекисневого мотиву можна виразити при цьому загальною формулою  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_2]^n$ . У такий спосіб утворюються каркасні структури багатьох розповсюджених природних і штучних мінералів типу польових шпатів, цеолітів і т.д.

В основі структури польових шпатів, що є одними з основних породоутворюючих природних мінералів і таких, що мають велике технічне значення (наприклад, у технології кераміки), лежить каркас зі зв'язаних між собою тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  (ізоморфне заміщення  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ ), а в порожнечах цього негативно зарядженого каркаса розташовуються катіони лужних і луго-земельних металів (K, Na, Ca, Ba), що компенсують заряд. Представниками польових шпатів є мінерали: калієвий польовий шпат (ортоклаз, мікроклін, санідин)  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , натрієвий польовий шпат (альбіт)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , кальцієвий польовий шпат (анортит)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , барієвий польовий шпат (цельзіан)  $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , а також тверді розчини, утворені цими мінералами.

До інших представників каркасних силікатів належать мінерали групи цеолітів. Структури цеолітів відрізняються від структури польових шпатів тим, що є більш відкриті, утримуючі порожнечі, зв'язані один з одним каналами, а з поверхнею кристала отворами («вікнами»). Завдяки цьому цеоліти можуть поглинати у свою структуру молекули або групи молекул різних речовин.

Оскільки кожний конкретний вид цеоліту має цілком певний розмір вхідних «вікон», вони використовуються як так звані молекулярні сита для розділення речовин на молекулярному рівні залежно від розміру молекул: речовини, розміри молекул яких більше, ніж розмір «вікон», не ввійдуть у структуру, а речовини, розміри молекул яких менше, ніж розмір «вікон», поглинуться цеолітом, за рахунок чого і відбудеться поділ речовин. Порожнини в структурі цеолітів, так само як і польових шпатів, містять катіони лужних і лужно-земельних металів, але на відміну від польових шпатів у цеолітах ці катіони можуть легко заміщатися, обмінюючись на інші катіони (натрій, наприклад, може заміщуватися кальцієм і навпаки). Здатність цеолітів до подібному катіонного обміну залежить як від розміру катіона, так і від розміру

каналів у структурі, по яких відбувається рух катіонів. Здатність цеолітів до катіонного обміну також використовується практично для поглинання катіонів з різних середовищ, наприклад при зм'якшенні води.

На відміну від польових шпатів цеоліти містять у своїй структурі слабо зв'язану молекулярну воду. Ця вода порівняно легко віддається через порожнини і канали з каркаса структури цеолітів і також легко поглинається нею знову. Це не приводить до якої-небудь зміни структури основного каркаса цеолітів, як це, наприклад, має місце у власне гідратів, видалення молекул води з яких приводить до перебудови структури.

Молекулярна вода, що видаляється без зміни структури речовини, називається цеолітною водою. Цю воду не слід плутати з адсорбційною, видалення якої також не впливає на зміну структури, але яка і не входить у структуру. Молекули цеолітної води є частиною структури речовини, оскільки вони певним чином розташовані і орієнтовані в порожнечах структури. Хоча ця вода має невелику силу зв'язку і може бути вся легко вилучена зі структури, первісне формування структури цеоліту може відбуватися тільки в присутності води, тобто молекули води необхідні для побудови структури. Після видалення води із цеолітів її місце може бути зайнято іншими молекулами, наприклад молекулами атмосферного газу, аміаку, спирту і т.д.

Цеоліти зустрічаються в природі. У зв'язку з важливими технічними властивостями їх одержують також штучно. Представниками цеолітів є такі природні мінерали, як анальцим  $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , шабазит  $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### **Запитання для самоконтролю до теми 7**

1. Дайте загальну характеристику структури кристалічних силікатів.
2. Класифікація структур силікатів, зображення структурних формул.
3. Особливості структури силікатів із кремній кисневими мотивами кінцевих розмірів.
4. Особливості структури силікатів із кремній кисневими мотивами нескінченних розмірів.

## ЧАСТИНА 3. СИЛКАТИ У СКЛОПОДІБНОМУ СТАНІ

### Розділ 8. Загальні характеристики склоподібного стану

Під твердими тілами розуміють тіла, як із кристалічною, так і з аморфною структурою. Тому склоподібний стан — одна з форм твердого стану речовини.

Стеклами називають аморфні тверді тіла, одержувані звичайно переохолодженням рідин або розплавів, незалежно від складу, будови і температурної області затвердіння останніх. У результаті поступового зростання в'язкості скла мають механічні властивості твердих тіл і фіксовану аморфну структуру, причому перехід з рідкого у твердий стан оборотний.

Аморфний стан — конденсований стан речовини, головна ознака якого — відсутність атомних або молекулярних ґрат, тобто тривимірної періодичності структури, характерної для *кристалічного стану*. Аморфні тіла ізотропні, тобто їхні властивості (механічні, оптичні, електричні та ін.) не залежать від напрямку.

#### 8.1. Термодинамічні аспекти склоподібного стану

Скло перебуває у термодинамічно нерівноважному (метастабільному) стані. Скляні розплави при охолодженні проходять термодинамічно критичну зону (зону можливої кристалізації) і застигають метастабільно як переохоложені рідини. При подальшому охолодженні в них «заморожується» рідиноподібна структура. Вони виглядають як речовина, що застигла у вигляді рідини з нескінченно високою в'язкістю. Скло перебуває, так сказати, між рідким і твердим станом, у якому як би не пройшов процес кристалізації.

При глибокому переохолодженні рідини необмежено знижується рухливість складових її часток (атомів, молекул) і відбувається «заморожування» структури ближнього порядку рідини. Склоподібні речовини на відміну від рідин зберігають свою форму і не здатні до необоротної деформації під дією зовнішніх сил.

Через те, що верхня температура інтервалу склування звичайно набагато нижче температури ліквідусу, у склоподібний стан можуть переходити тільки речовини, схильні до переохолодження, тобто здатні пройти при охолодженні підліквідусну область температур без появи ознак кристалізації. Чим швидше проводиться охолодження, тим більше ймовірність, що дана рідина буде отримана в склоподібному стані

Отже, при охолодженні розплаву, в'язкість якого в силу особливостей його молекулярної будови дуже велика і при цьому стрімко наростає, частки речовини (атоми або молекули) за час охолодження не в змозі переміститися по відношенню друг до друга так, щоб утворити кристалічні зародки і дати їм розвинути в кристали.

Процес переходу переохолодженої рідини в склоподібний стан називається склуванням. Склування є одним із широко застосовуваних процесів одержання твердих тіл.

## 8.2. Температурний інтервал склування

Стекла не мають певної температури затвердіння або плавлення. Обидва ці процеси відбуваються поступово в деякому температурному інтервалі. При охолодженні розплаву рухливість складових її часток знижується поступово, що проявляється в поступовому зростанні в'язкості. При цьому розплав переходить із рідкого в пластичний стан, і тільки потім — у тверде (процес склування). Навпаки, при нагріванні скло переходить із твердого в пластичний стан, при більш високих температурах — у рідкий (розм'якшення скла).

Температурний інтервал, у якому відбувається процес склування, або зворотний йому процес розм'якшення, називається інтервалом склування і обмежений двома температурами: з боку високих температур  $T_f$ , з боку низьких температур  $T_g$  (температура склування). При температурі  $T_g$  скло має властивості твердого пружного тіла з крихким руйнуванням. Температура  $T_f$  є границею пластичного і рідкого станів. Вище  $T_f$  скло — типова рідина, нижче  $T_g$  скло - типове тверде тіло. Багато фізико-хімічних властивостей скла в цьому

інтервалі змінюються аномально. Тому цей інтервал ще називають «аномальним інтервалом».

Всі фізичні властивості при склуванні змінюються з температурою по кривих двох типів (рис. 8.1). Температурні залежності типу 1 дають різні функції стану, які позначимо  $Z$ . Це можуть бути: об'єм  $V$ , внутрішня енергія, ентропія  $S$ , теплоємність  $H$  і ін.

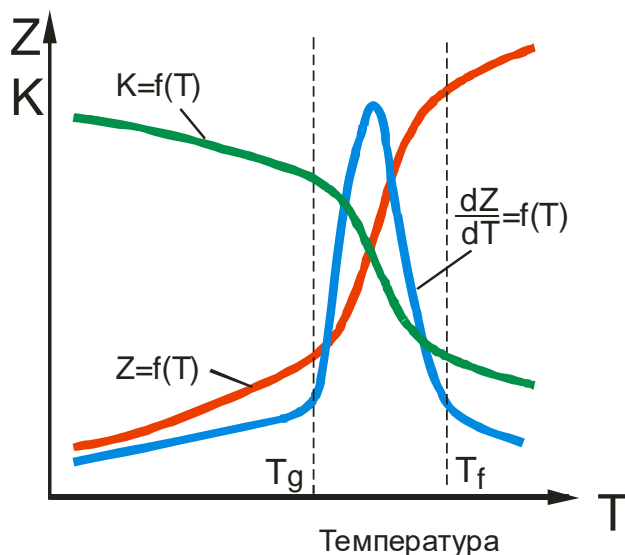


Рис. 8.1 - Два типи температурних залежностей властивостей аморфних речовин при переході зі склоподібного стану в рідкий

Залежності типу II (позначимо  $K$ ) характерні для кінетичних або динамічних характеристик, наприклад для швидкості ультразвуку, модулів зсуву  $G$  і Юнга  $H$ , логарифма в'язкості  $\lg \eta$ , логарифма електричного опору  $\lg r$  і інших фізичних величин.

### 8.3. Будова скла. Теорії будови скла

**Теорія Менделєєва.** До Менделєєва вважали, що всі відомі стекла являють собою певні хімічні сполуки. Менделєєв першим припустив, що скло — це складна хімічна система, змінного складу, якийсь «сплав» оксидів, подібний до сплавів металів. При цьому властивості скла в цілому визначаються кількістю і «якістю» вхідних у нього оксидів. Тобто, кожний

компонент (оксид), наприклад  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  та ін. надає (привносить) ту або іншу властивість, що буде більш-менш виражена залежно від вмісту цього оксиду.

Підтвердженням цієї теорії (до деякої міри) є можливість визначення різних фізико-хімічних властивостей стекол розрахунковим методом залежно від хімічного складу, тобто має місце так звана адитивність (доданність) властивостей стекол. Величина показника властивості є сумою величин, що залежать від вмісту в склі компонентів.

Такими властивостями є: механічні, термічні, оптичні, електричні.

Адитивністю також відрізняються багато властивостей стекол у розплавленому стані, наприклад, в'язкість, поверхневий натяг.

Менделєєв також розрізняє в склі дві складові: незмінну — кремнеземистий каркас, що може полімеризуватися, даючи великі молекули  $\text{Si}_n\text{O}_{2n}$  і змінювану — оксиди металів, якими можна варіювати.

**Теорія Таммана.** Тамман ототожнює скло з рідинами. Те і інше — абсолютне хаотично побудовані субстанції. Рідкі розплавлені силікати при швидкому охолодженні переходять у склоподібний стан. Це має місце в інтервалі температур  $T_f - T_g$ , що відповідає в'язкості  $10^7$ - $10^{12}$  Па·с. Швидке зростання в'язкості розплаву не дозволяє атомам і іонам зайняти найбільше енергетично вигідні положення в просторі і утворити зародки майбутньої кристалізації. Схильність до склоутворення мають високов'язкі розплави: силікати, борати і т.д. По Тамману — скло є переохолоджена рідина.

**Кристалітна теорія.** По Лебедєву, скло є конгломератом дрібних кристаликів відповідних фаз із аморфними перехідними зонами між ними. Таким чином, сутність кристалітної теорії полягає в тому, що скло має впорядковані області, в яких спостерігається ближній і дальній порядок, названі кристалітами. Їхній розмір 15–25 Å. У середній частині кристаліт має найбільш правильну будову, що відповідає відповідній кристалічній решітці. При видаленні від центра до периферії неправильності усе більше і більше накопичуються, так що між кристалітами є аморфний прошарок. Периферія є

переходом від однієї мікрообласті до іншої. Упорядкованість скла по об'єму — 10÷15%.

Відмінною рисою кристалітів є відсутність границь поділу фаз. Кристаліт є тим зародком, тим початком, з якого згодом може вийти справжній кристал. Зв'язок між кристалітом і кристалом полягає в наступному: усякий кристаліт за певних умов може в майбутньому перейти в кристал. Він залишиться кристалітом доти, поки ця неоднорідність у склі не має певної фазової границі, у чому і складається відмінність кристаліту від будь-яких інших утворень, які можуть бути в склі.

**Теорія Захаріасена.** Вона ще зветься структурно-координаційною теорією, безперервної сітки, ближнього порядку. По Захаріасену скло побудовано із тривимірної несиметричної і неперіодичної сітки, що у деталях близька до того, що ми знаходимо у відповідних кристалах. Захаріасен вважає неможливим виділити в склі дискретні молекули, кристаліти. Скло подібно із кристалом, однак у склі перекручені всі міжатомні відстані і кути зв'язку. Причому це перекручування природно зростає в міру видалення від будь-якого атома або іона.

Стекло по Захаріасену — свого роду монокристал, позбавлений симетрії і періодичності. Така злегка перекручена решітка повинна мати енергію трохи вище, ніж для правильної решітки, однак різниця невелика, що пояснює стійкість склоподібного стану.

Кварцове скло складається з безперервної і безладної просторової сітки, утвореної тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , з'єднаними через кисневі іони. Структурний елемент — тетраедр такий самий, як і в кристалічному кремнеземі (рис. 8.2).

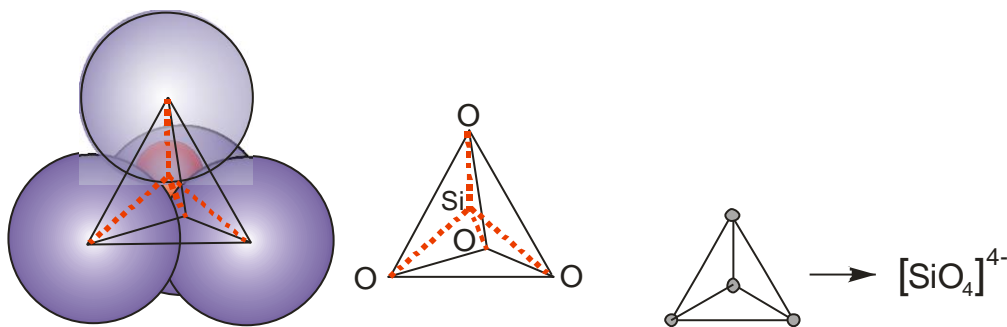


Рис. 8.2 - Структурний елемент скла

Для силікатних стекел характерні місткові зв'язки Si-O-Si, що відрізняються високою міцністю.

Кремнекисневі тетраедри, що в силікатних стеклах, що в кристалічному кремнеземі абсолютно правильні і ідентичні. Кути зв'язку  $\angle\text{O-Si-O}$  і довжини зв'язків  $l_{\text{Si-O}}$  однакові. Тому можна говорити про наявність ближнього порядку в склі. Між собою тетраедри в кристалічному кремнеземі орієнтовані з певною закономірністю. Кути  $\angle\text{Si-O-Si}$  постійні. Має місце дальній порядок. У стеклах же ці кути можуть варіювати в деяких межах, тому можна говорити про відсутність дальнього порядку.

На рис. 8.3 схематично показані можливості зміни конформації для двох зв'язаних між собою тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$ . Інші зчленування таких тетраедрів ведуть до утворення просторової сітки з безладним безперервним розподілом всіх можливих конфігурацій.

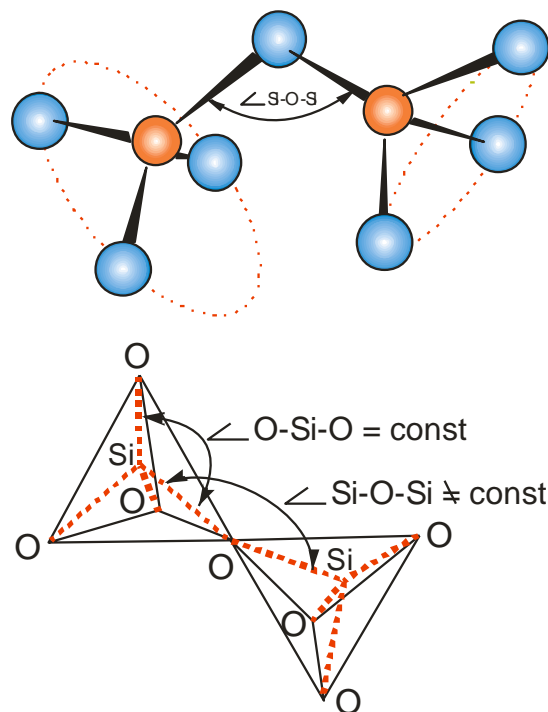


Рис. 8.3 - Структура ближнього порядку і перекручування кутів у кварцовому склі

Само собою зрозуміло, що залежно від величини або функції розподілу валентного кута  $\alpha$  між зв'язками місткового кисневого атома існує як завгодно велика кількість таких моделей решітки. У випадку  $\text{SiO}_2$  валентні кути між

зв'язками кисню, згідно з експериментальними даними, міняються від 120 до 180° з максимумом при 150°.

На рис. 8.4 схематично показане правильне чергування тетраедрів у кристалічному кремнеземі і досить довільне у кварцовому склі. Тетраедри умовно зображені у вигляді трикутників як проекція цієї просторової фігури на площину. Точка усередині трикутника інтерпретує одночасно іон кремнію і кисню. У кварцовому склі, як і в кристалічному кремнеземі, присутні тільки міцні місткові зв'язки Si-O-Si. Тому це скло дуже тугоплавке.

Стекла більш складного складу, наприклад ті, що вміщують лужні або лужноземельні метали зазнають істотну зміну структури. Введення катіона металу супроводжується введенням еквівалентної кількості кисневих іонів. Наприклад (для оксиду натрію) 2 катіони  $\text{Na}^+$  уводять 1 аніон кисню  $\text{O}^{2-}$ . В силу притягання з боку  $\text{Si}^{4+}$  іон  $\text{O}^{2-}$  прагне зайняти місце в тетраедричній сфері, а це може відбутися тільки при розриві місткових зв'язків за наступною схемою:

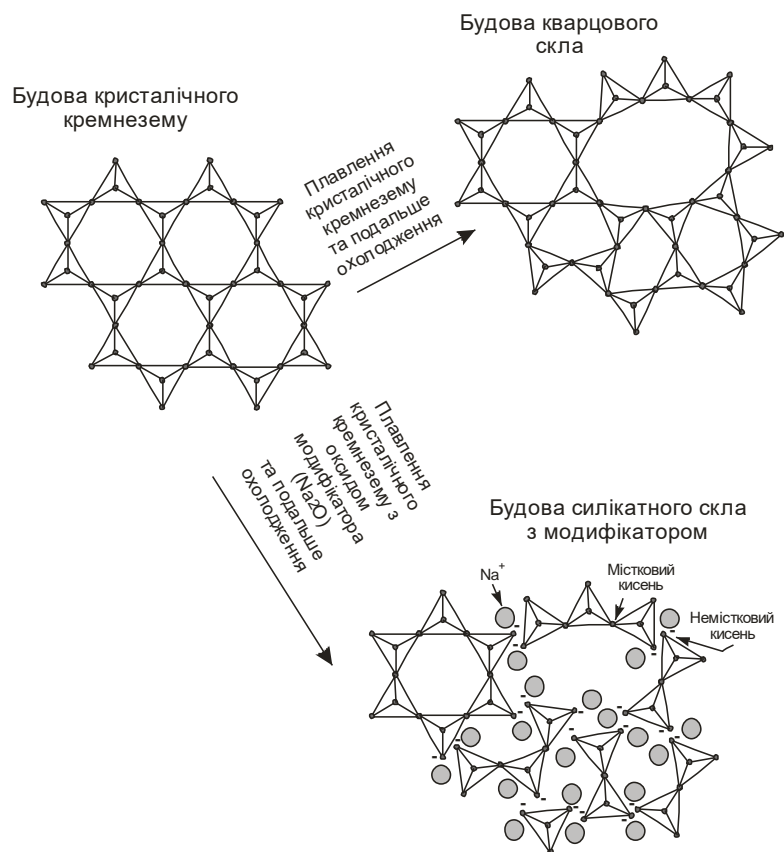
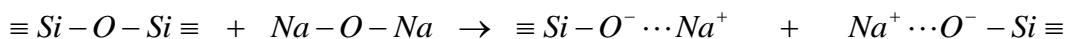


Рис. 8.4 - Ілюстрація моделі Захаріасена

Катіони металів розташовуються в порожнечах між тетраедрами так, щоб статистично зрівноважити негативні заряди, що з'являються, на кисневих іонах. Ці катіони, що вводяться у вигляді оксидів, приводять до хімічної деполімеризації безперервної тривимірної сітки кварцового скла. Сітка фрагментується, рветься. З'являються атоми немісткового кисню, пов'язаного із катионом уводиться, що, слабкою частково іонним зв'язком. Такі оксиди катіонів, які «модифікують» сітку Захаріасен назвав модифікаторами (на відміну від оксидів, що самостійно дають скло — склоутворювачів). Для стабільності сітки бажано для іонів модифікаторів мати великий розмір і малий заряд. Введення іонів-модифікаторів розпушує структуру, «уламки» решітки мають більшу рухливість.

Таким чином, при переході від кварцового скла до багатокомпонентних стекол структура просторової решітки повинна змінюватися. У простих лужних силікатах така зміна будови просторової решітки щонайкраще може бути охарактеризована зміною відношення кількості атомів кисню до кількості атомів кремнію. В оксиді кремнію  $\text{SiO}_2$  відношення  $\text{O/Si}$  дорівнює 2; тому кожний атом кисню повинен брати участь в утворенні двох кремній-кисневих тетраедрів, зв'язаних у такий спосіб у нескінченну тривимірну просторову решітку. При введенні лужного оксиду, наприклад  $\text{Na}_2\text{O}$ , іони  $\text{Na}^+$  заповнюють порожнечі, наявні в решітці.

Кисень, що вводиться із цим оксидом, приводить до збільшення відношення  $\text{O/Si}$  і до того, що зв'язок між тетраедрами в деяких точках буде розірваний. У цих місцях іони кисню будуть зв'язані тільки з одним іоном кремнію. При подальшому введенні  $\text{Na}_2\text{O}$  відбувається все більше руйнування просторової решітки, поки, нарешті, при відношенні  $\text{O/Si}$ , рівному 4, ми будемо мати окремі іони  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Стабільні стекла в цьому випадку отримати вже не вдається. Перехід від одного типу до іншого є поступовим.

Легкість утворення стекол з розплаву і їхня стабільність безупинно змінюються зі зміною відносини  $\text{O/Si}$ , але, загалом, якщо це відношення стає рівним 3 або більше, скло вдається одержати тільки за допомогою

спеціальних заходів, а його стабільність мала. У більшості легкоплавких і в той же час досить стабільних стекол відношення O/Si становить близько 2,5.

Захаріасен запровадив поняття склоутворювачів, модифікаторів і проміжних оксидів.

**Склоутворювачі.** Скловидний кварц  $\text{SiO}_2$ , окис германія  $\text{Ge}_2$ , п'ятиокис фосфору  $\text{P}_2\text{O}_5$  і окис миш'яку  $\text{As}_2\text{O}_3$  виявляють собою приклад стекол, побудованих з окремих чотиригранників. Тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$  і  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  виявляються і у кристалічному стані. Оксиди, що утворюють стекла при охолодженні їхніх розплавів, називають склоутворюючими або сіткоюутворюючими оксидами завдяки їхній здатності створювати безперервні тривимірні хаотичні сітки.

**Модифікатори.** Оксиди цієї категорії самі не здатні створювати суцільну сітку, але їхня дія, зводиться звичайно до розпушення (ослабленню) сітки скла. Натрій оксид — наочний приклад таких оксидів, що здатні модифікувати скло.

При її введенні у кварцове скло утвориться натрієвосилікатне скло, що супроводжується структурними змінами, показаними на мал. Замість містка з іонів кисню, що з'єднував два тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , тепер є два незв'язаних атоми кисню, один із яких належить окису натрію. Таким чином, ефект впровадження окису натрію зводиться до утворення пролomu в суцільній структурній сітці. Іони натрію розташовуються в «дірках», або міжвузлях, безладної структурної сітки.

Наслідком введення  $\text{Na}_2\text{O}$  у скло спостерігається зміна властивостей, у тому числі зниження в'язкості скла і збільшення коефіцієнта теплового розширення. Обидва цих ефекти можна пояснити ослабленню зв'язків у сітці скла. Оксиди інших лужних металів, наприклад літій оксид або калій оксид калію, розміщуються в структурі скла подібним чином.

Такі лужноземельні оксиди, як  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{BaO}$ , теж діють як модифікуючі оксиди: металеві катіони займають міжвузля, а іони кисню ввійдуть до складу стекла і утворять зв'язки з іонами складової сітки (тобто силіцієм). У випадку двовалентних катіонів ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) одному катіону повинна відповідати пара незв'язаних іонів кисню, тоді як у випадку

одновалентних катіонів ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) на кожну пару незв'язаних іонів кисню доводяться два катіони.

**Проміжні оксиди.** Проміжним оксидом називають такий оксид, що сам звичайно не здатний утворювати скло, але який бере участь в утворенні сітки скла разом з іншими оксидами. Окис алюмінію — гарний приклад проміжного оксиду. У кристалах іон алюмінію бере участь у чотириразовій або шестиразовій координації з киснем, утворюючи тетраедричні  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  або октаедричні  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  групи. Тетраедричні групи здатні заміщати тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у силікатній решітці. Оскільки іон алюмінію має потрійний, а не четверний заряд, як в іона кремнію для електричної рівноваги необхідний додатковий позитивний заряд. Цій вимозі задовольняє наявність одного іона лужного металу на тетраедр  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , причому іони лужного металу можуть розташовуватися в проміжках (міжвузлях) між тетраедричними групами.

**Агрегативна теорія.** Автор теорії Ботвинкін О.К. (1938). Дана теорія передбачає, що вище температури склування ( $T_g$ ) у склі існують ускладнені угруповання з молекул — агрегати, які перебувають у динамічній рівновазі з розплавом. Із зниженням температури ступінь агрегації і число агрегатів збільшується (рис. 8.5).

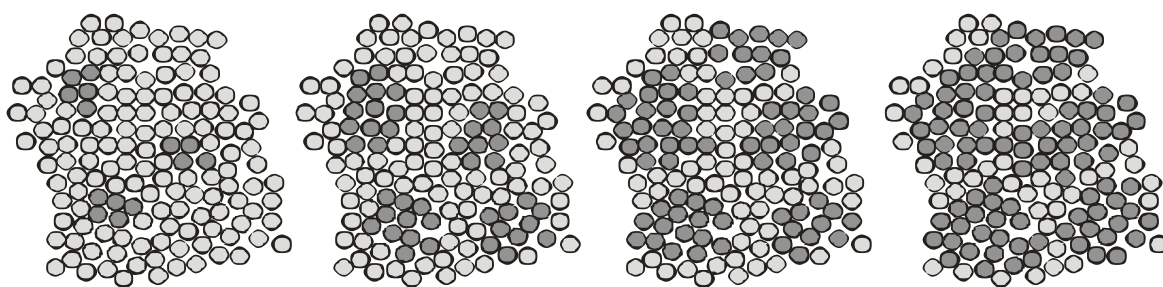


Рис. 8.5. Ілюстрація агрегативної моделі

Молекули, зв'язані в агрегати зазнають тільки коливальні рухи, на відміну від молекул не зв'язаних в агрегати, які можуть здійснювати також і поступальний рух. При охолодженні до  $T_g$  ці агрегати зв'язуються в безперервний каркас. Грузлий плин розплаву при цьому повністю припиняється.

**Теорія хімічної мікрогетерогенності.** За останні роки, однак, стали переважати погляди, що скло не можна вважати настільки гомогенним у субмікроскопічному масштабі, як це передбачається теорією неупорядкованої сітки. Мікрообласті не мають поверхонь поділу фаз. Вони є невід'ємною частиною структури складного однофазного скловидного силікату, але концентрація компонентів, що модифікують, у них вище або нижче середньої статистичної.

В 1951 р. Є.О. Порай-Кошиц запропонував розрізняти фізичну (структурну) і хімічну неоднорідності (мікрогетерогенності). Фізична (структурна) неоднорідність — це наявність у склі зон з аморфною і кристалічною будовою (теорія Лебедева). Хімічний склад по всій масі однаковий, але структура різна. Однокомпонентні стекла можуть мати тільки структурну неоднорідність. У двох- і взагалі багатокомпонентних стеклах на мікрорівні може не спостерігається сталості хімічного складу в просторі, тобто склад стає функцією просторової координати. У цьому випадку може мати місце так звана хімічна неоднорідність.

На рис. 8.6. умовно показані обидва види мікрогетерогенності для однокомпонентного та двокомпонентного скла.

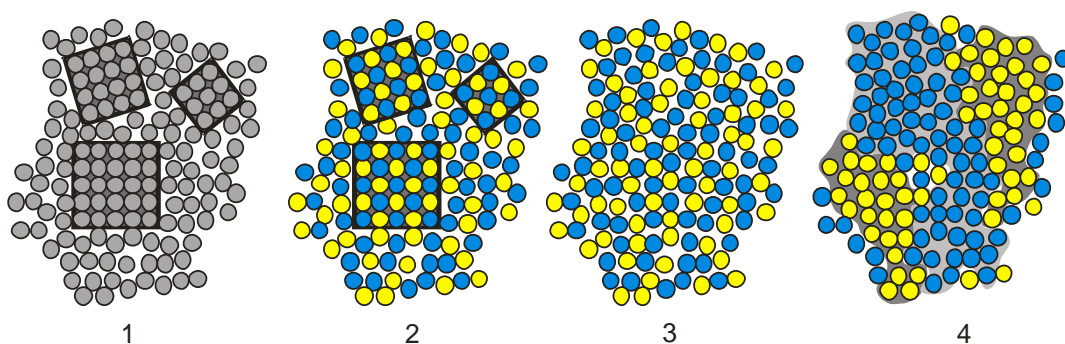


Рис. 8.6 - Фізична і хімічна мікрогетерогенність:

*1 — фізична (структурна) мікрогетерогенність у простому однокомпонентному склі (теорія Лебедева); 2 — фізична (структурна) мікрогетерогенність у двокомпонентному склі (теорія Лебедева); 3 — відсутність мікрогетерогенності у двокомпонентному склі; 4 — хімічна мікрогетерогенність у двокомпонентному склі (теорія Порай-Кошица).*

## Запитання для самоконтролю до теми 8

1. Дайте характеристику склоподібного стану.
2. Термодинамічні аспекти склоподібного стану.
3. Температурний інтервал силування.
4. Які гіпотези будови стекел ви знаєте?
5. Охарактеризуйте структурно-координаційну теорію?
6. Автор якої теорії робить акцент на принципі поєднання один з одним кремнекисневих поліедрів?
7. Охарактеризуйте агрегативну теорію будови скла.
8. Яка теорія підтверджується адитивністю властивостей скла? Розкрийте її суть.
9. Автор якої теорії започатковує поняття «склоутворювач» і «модифікатор»? Поясніть ці поняття.
10. Поясніть теорію мікрогетерогенності.

## Розділ 9. Властивості силікатних розплавів

### 9.1. В'язкість

В'язкість або внутрішнє тертя — явище переносу, властивість рідких речовин чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої. Щоб викликати цей рух необхідно прикласти деяку силу.

Виділимо в деякому об'ємі в'язкої рідини нескінченно малий об'єм у вигляді прямокутного паралелепіпеда (рис. 9.1). Площа його основи –  $ds$ , висота –  $dx$ .

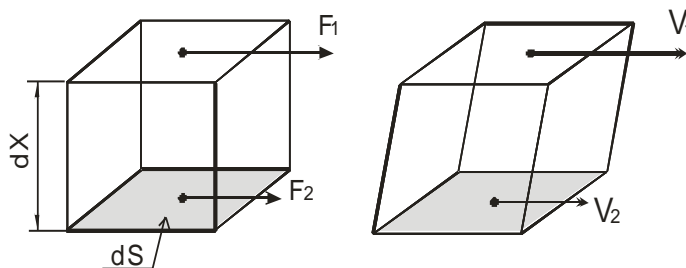


Рис. 9.1 - В'язкий плин в елементарному об'ємі

Якщо до верхньої і нижньої його грані прикласти деякі, що відрізняються по величині, дотичні зусилля ( $F_1 > F_2$ ), те відбудеться його деформація, тому що верхня грань буде переміщатися з більшою швидкістю ( $V_1 > V_2$ )

Течія в'язкої рідини описується диференціальним рівнянням Ньютона:

$$dF = \eta \cdot dS \cdot \frac{dV}{dX},$$

де  $dF = F_1 - F_2$ ,  $dV = V_1 - V_2$ .

Сила  $F$ , що призводить до зсувної деформації даного паралелепіпеда, що характеризується градієнтом швидкості  $\frac{dV}{dX}$ , пропорційна цьому градієнту швидкості і площі основи паралелепіпеда. Коефіцієнт пропорційності  $\eta$  є коефіцієнт динамічної в'язкості. Його розмірність у системі СІ -  $\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \right]$ , або, що те ж саме, –  $[\text{Па} \cdot \text{с}]$ .

У технології скла доводиться зважати на зміну в'язкості в колосальних межах. Так, при максимальних температурах варіння (порядку  $1500^\circ\text{C}$  і більше) в'язкість приймає мінімальні значення  $\sim 10$  Па·с (іноді і менше). При кімнатній температурі в'язкість скла оцінюється величиною  $\sim 10^{18}$  Па·с (іноді і більше). Тому на практиці значення в'язкості представляють у вигляді десяткового логарифма  $\lg \eta$ .

При охолодженні розплаву скла і досягненні значень, при якому  $\lg \eta = 12$ , в'язка течія у ньому стає неможливою, скло стає остаточно «крихким» тілом. Для всіх технологічних процесів, що відбуваються при низьких температурах, в'язкість перестає бути визначальним параметром.

### **Температурна залежність в'язкості склоподібних розплавів.**

Температурно-в'язкісна крива — це у всіх випадках монотонна крива, що при підвищених температурах у координатах:  $\lg \eta - T$  буде наближатися до гіперболи. Знання температурної залежності в'язкості  $\eta = f(T)$  дуже важливе для технологів. В'язкістю обумовлюється температурний режим у печі, швидкість перебігу реакцій склоутворення, хід посвітління, різні прийоми вироблення і

формування виробів, режими відпалу і загартування, режими молірування, кристалізації і т.д.

Характер ходи температурно-в'язкісної кривої визначає так звану «довжину» скла. «Довжина» скла оцінюється величиною температурного інтервалу  $\Delta T$ , що відповідає в'язкостному інтервалу виробітки скломаси  $\eta_1 - \eta_2$ . Широкий діапазон зміни в'язкості забезпечує можливість формування скла різними способами. Формування може провадитися (залежно від способу) у діапазоні від  $10^2$  до  $10^8$  Па·с. Мінімальне значення в'язкості  $\eta_1$  має скломаса в момент попадання в склоформууючий устрій. Після завершення процесу формоутворення в момент, коли виріб припиняє контактувати зі склоформууючим устроєм і може бути наданий сам собі без ризику деформації під власною вагою в'язкість скла має значення  $\eta_2$ . Усе вище сказане ілюструється рис.9.2.

Швидкість твердіння «коротких» стекол буде вище. Тому розробити режим формування для «довгого» скла значно простіше. «Короткі» стекла вимагають більш строго дотримання температурно-часового режиму формування. «Довгі» стекла завжди будуть кращі для ручного виробітку, «короткі» — для машинного.

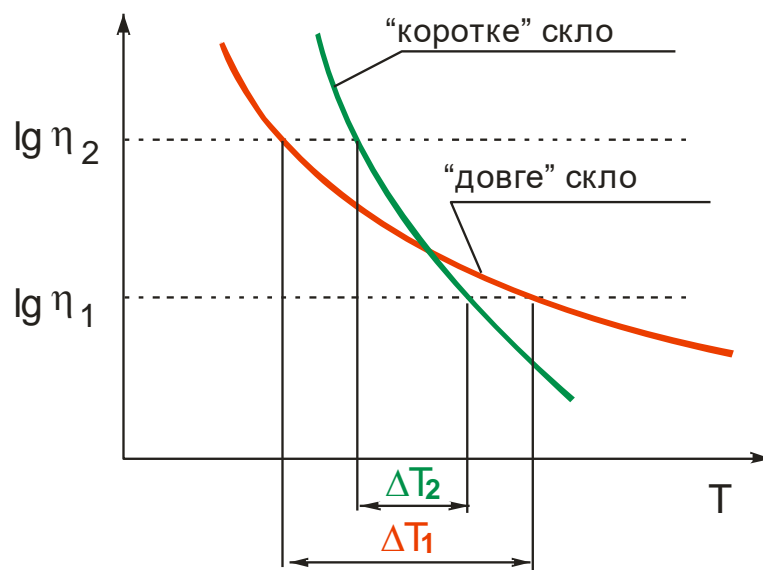


Рис. 9.2 - Температурна залежність в'язкості «довгих» і «коротких» стекол

## **Залежність в'язкості від хімічного складу**

Найбільш в'язке скло — кварцове ( $\text{SiO}_2$ ).

Для силікатних стекол всі оксидні добавки можна розділити на три групи.

Оксиди, що знижують в'язкість:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ .

Оксиди, що підвищують в'язкість:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Оксиди, що роблять складний вплив на в'язкість:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ .

## **9.2. Поверхневий натяг**

Поверхневий натяг характеризує міжмолекулярні сили, що діють на поверхні речовини. Це сила, що діє в площині, дотичній до поверхні поділу рідини, на одиницю довжини контуру, що обмежує цю поверхню. Можна дати і інше тлумачення — це робота, яку необхідно вчинити для утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг  $\sigma$  вимірюється відповідно в Н/м або, що те ж саме, Дж/м<sup>2</sup>.

Поверхневий натяг є одним з факторів формоутворення виробів. Поверхневий натяг дозволяє без застосування формувальних поверхонь одержати баночку, тобто товстостінний сферичний пузир з в'язкої скломаси. Це первинна заготівка для багатьох виробів, що видуваються вручну за допомогою складувної трубки.

### **Роль поверхневого натягу в скляній технології**

Процес гомогенізації. Швидкість розчинення свилей залежить від співвідношення  $\sigma$  основного скла і свилі.

Процес посвітління. Дегазація, утворення пазирів, це в той же час і утворення нової вільної поверхні. Мале значення поверхневого натягу скла сприяє збільшенню розміру пазирів, і, як наслідок — їхньому підйому; велике значення, навпаки, сприяє їх «стисканню».

Процеси формування. Поверхневий натяг грає винятково сприятливу роль при, так званому, вогневому поліруванні скла. Під вогневим поліруванням розуміють утворення винятково гладкої блискучої поверхні скляного виробу, коли охолодження його поверхні при переході з розплавленого у твердий стан

відбувається при контакті з газоподібною або рідкою субстанцією.

Поверхневий натяг при формуванні може грати і негативну роль. Це, у першу чергу, прагнення стрічки скла до скорочення своєї ширини при всіх методах витягування листового скла.

Крім того поверхневий натяг скломаси не дозволяє одержати чіткий відбиток металевого склоформуєчого інструмента, наприклад, емблеми, логотипа, або чіткої грані на кришталевому виробі. В останньому випадку доводиться наносити так звану алмазну грань.

Взаємодія з вогнетривами. При варінні й, у переважній більшості випадків, при формуванні скломаса контактує з вогнетривами і склоформуєчим інструментом. Корозія і ерозія останніх багато в чому залежить від того, у якому ступені скломаса змочує цей матеріал. У всіх випадках ці негативні явища будуть тим менше, чим менше змочувальна здатність скломаси, що у свою чергу залежить від її поверхневого натягу.

### **Змочування розплавленими стеклами поверхні вогнетривів**

Змочування — перша стадія молекулярної взаємодії рідини з поверхнею твердого тіла. Воно тісно пов'язане з поверхневою енергією рідких і твердих тіл і проявляється в частковому або повному розтіканні рідини по поверхні твердого тіла.

Оцінюють змочування значенням крайового кута змочування  $\theta$  або косинуса цього кута:  $\cos \theta$  (рис. 9.3).

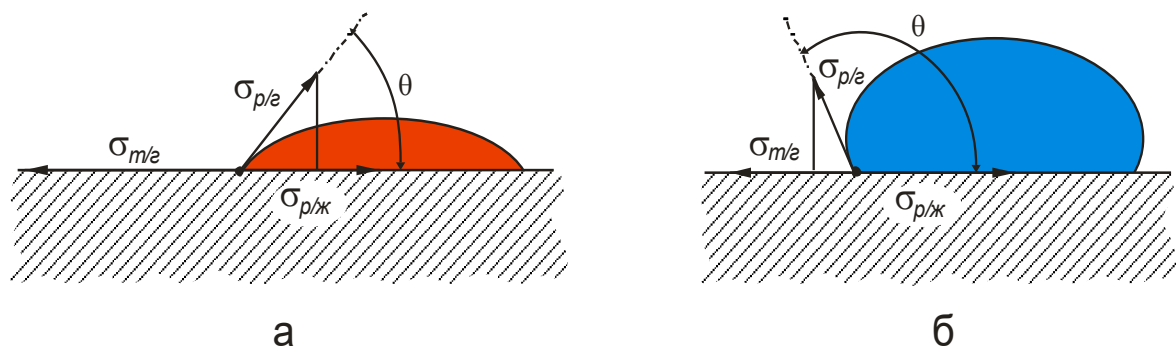


Рис. 9.3 - Визначення крайового кута змочування

*а - змочування; б – незмочування*

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\tau/\Gamma} - \sigma_{\tau/p}}{\sigma_{p/\Gamma}},$$

де  $\sigma_{m/g}$  — поверхневий натяг на границі твердого тіла з газом (повітрям, паром);  $\sigma_{m/p}$  — те саме, на границі твердого тіла з рідиною;  $\sigma_{p/g}$  — те саме, на границі рідини з газом.

### 9.3. Кристалізаційна здатність скломаси

Скло має аморфну будову, являє собою переохолоджену рідину, перебуває в метастабільному стані, запас внутрішньої енергії вище, ніж у речовини того ж хімічного складу, що має впорядковану кристалічну будову.

Теоретично скло повинне прагнути закристалізуватися, однак при низьких температурах воно може існувати мільйони років, не змінюючись. Тільки лише в певному температурному інтервалі ймовірність кристалізації приймає кінцеве значення.

Розрізняють процеси мимовільної і примусової кристалізації стекол.

Мимовільна кристалізація ще називається спонтанною кристалізацією, девітрифікацією (розскловуванням).

Примусова кристалізація іноді називається каталізованою, ініційованою, керованою, нуклейованою, стимульованою кристалізацією. Така кристалізація має місце в технології склокристалічних матеріалів - ситалів.

У традиційному склоробстві кристалізація скломаси (спонтанна) є дуже великою вадою, тому що продукти кристалізації сильно погіршують фізико-механічні властивості скла.

1. Кристалічні включення, які мають КТР, що сильно відрізняється від КТР основного скла, є концентраторами великих залишкових механічних напружень, які можуть бути близькими до руйнуючих.

2. Кристалічні включення спотворюють оптичну однорідність виробів зі скла. Погіршується товарний вид, зменшується прозорість.

Кристалізація починається, загалом, з утворення зародка. Розрізняють гомогенне і гетерогенне зародкоутворення.

Гомогенне зародкоутворення виникає завдяки термічним флуктуаціям усередині дуже маленьких об'ємів розплаву, які тим сильніше, чим вище температура. Це викликає локальні флуктуації щільності, з яких виникають скупчення молекул нової фази різного розміру.

Гетерогенне зародкоутворення виникає, коли в розплав або на його поверхню або границю поділу вносять сторонні зародки. Це можна проводити цілеспрямовано (технологія склокристалічних матеріалів) додаванням благородних металів або оксидів, які легко утворюють зародки, навколо яких кристалізується основне скло.

Кристалізаційну здатність необхідно знати, щоб встановити раціональний режим варіння і вироблення і звести до мінімуму ймовірність появи кристалів.

За Тамманом кінетика спонтанної кристалізації визначається двома кривими: ЛШК і ЧЦК (рис. 9.4).

ЧЦК (число центрів кристалізації) — швидкість утворення зародків в одиниці об'єму скломаси. ЛШК (лінійна швидкість кристалізації) - лінійна швидкість росту кристала.

Обидві криві мають екстремальний характер. ЛШК досягає максимуму при  $T_{V_{max}}$ . Криві асимптотично наближаються до температурної осі за винятком високотемпературної гілки кривої ЛШК.

Вона її перетинає і іде в область негативних значень ЛШК. Це значить, що кристали зменшуються, тобто розчиняються в розплаві. Точка  $T_{вп}$  — зветься температури верхньої межі кристалізації (вона ж точка ліквідусу).

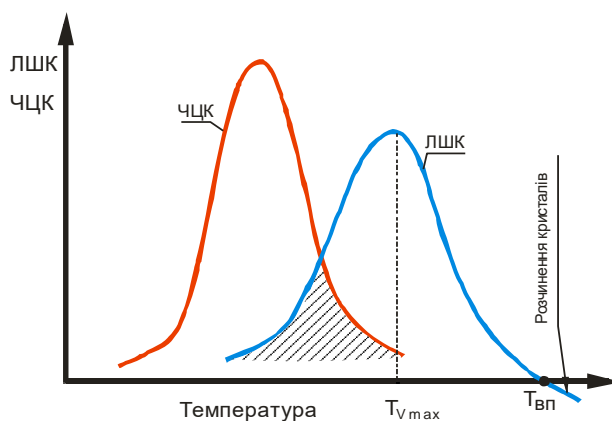


Рис. 9.4 - Кінетика кристалізації за Тамманом

Таким чином, ЛШК характеризує лінійну швидкість росту кристалів із зародків, які по тій або іншій причині можуть виявитися в скломасі

У традиційному склоробстві в процесі виробітки і формування скломаси її температура прогресивно убуває. Склomаса спочатку потрапляє в область температур, при яких кристали можуть зростати, але їм нема із чого зростати. Відсутні ще зародки кристалізації. Якщо ж значення ЛСК велике, або скломаса досить довго перебуває в інтервалі істотних значень ЛСК, можливе утворення великих одиночних кристалів — сферолітів. Центри кристалізації, хоч і в незначній кількості все-таки можуть виявитися у скломасі у вигляді домішок, сторонніх включень.

Якщо скломаса благополучно минула перший небезпечний інтервал, вона попадає в зону, де велика ймовірність утворення центрів кристалізації. Зародки, що утворюються, звичайно не перевищують за розмірами кілька десятків ангстрем. Скло стає мікронеоднорідним, але як і раніше залишиться макрооднорідним. Оптичні і інші властивості скла не змінюються. Утворення зародків саме по собі не є небезпечним для склоробства за умови, що не відбудеться повторне нагрівання до області температур з високим значенням ЛСК.

У традиційній склянній технології спочатку досягаються високі значення ЛШК, а потім ЧЦК. Факт дуже сприятливий, що обумовлює можливість одержання склоподібного стану як такого. Чим більше рознесені обидва максимуми, тим краще. Найбільшу небезпеку представляє зона, де площі під кривими перекривають одна одну (заштрихована область).

**Хімічний склад скла** впливає на кристалізаційну здатність скла. Варіюючи хімічним складом можна домогтися максимального успіху в справі попередження кристалізації.

Для повної характеристики кристалізаційної здатності скла необхідно знати діаграму стану даної системи. Тоді можна точно вказати:

- температуру початку кристалізації;
- природу першої кристалічної фази, що випадає;

- всі наступні кристалічні фази, що випадають, і температури їхньої кристалізації.

Для зміни складу скла з метою зниження його кристалізаційної здатності застосовується метод, заснований на наступному правилі.

У склоутворюючих системах, у межах поля кристалізації даної сполуки, максимальну кристалізаційну здатність має скло, що відповідає складу сполуки. Для стекел інших складів у цьому ж полі кристалізації спостерігається зменшення кристалізаційної здатності в міру віддалення їхніх складів від складу сполуки. Кристалізаційна здатність досягає мінімуму в областях спільної кристалізації даної сполуки із сполуками іншого хімічного складу.

### **Способи коректування хімічного складу з метою зниження кристалізаційної здатності**

Якщо відома діаграма рівноваги розглянутої системи, то склад скла необхідно змістити у бік прикордонних кривих або евтектичних точок. При цьому ми, фактично, знижуємо температуру ліквідусу.

**Якщо діаграма рівноваги невідома, то можна** зменшити вміст всіх компонентів, що входять у кристалічну фазу, відповідно співвідношенню їхніх мольних часток у цій фазі або ввести нові відсутні компоненти.

### **Запитання для самоконтролю до розділу 9**

1. Охарактеризуйте властивості скла у рідкому стані.
2. Як залежить в'язкість розплаву скла і її залежність від температури?
3. Охарактеризуйте залежність в'язкості скла від хімічного складу.
4. Поверхневий натяг силікатних розплавів.
5. Яку роль відіграє поверхневий натяг у технології скла?
6. Змочування розплавленими стеклами поверхні вогнетривів.
7. Чим пояснюється кристалізаційна здатність стекел?

## Розділ 10. Властивості скла у твердому стані

### 10.1. Характерні властивості стекол

Склу притаманні багато властивостей, що підтверджують його рідиноподібну природу. Наприклад, *прозорість* скла можна розглядати як особливість, більш характерну для рідини, ніж для твердого кристалічного стану. На дифракційних рентгенограмах скла виникають тільки розмиті кільця, тоді як для кристалічних речовин характерні різкі лінії. Картина, створювана склом, практично така сама, що створюється рідиною, що ще раз підтверджує рідиноподібну природу скла.

Скло **ізотропно**, тобто його властивості однакові незалежно від напрямку, по якому їх вимірюють. Стекла **ізотропні**, якщо вони однорідні за складом, вільні від напруг і дефектів. Оптична анізотропія може виникнути в склі в результаті дії напруг, що розтягують або стискають (явища оптичної анізотропії).

Скло проникне для таких малих часток, як іони натрію, і поводить себе подібно електролітичному провідникові, що пояснюється досить «відкритим» характером структури, як у рідин. Подібним же чином деякі стекла проникні для невеликих атомів таких газів, як водень і гелій.

Речовини в склоподібному стан крихкі, мають раковистий злам при відколі.

За електричними властивостями більшість стекол — діелектрики (силікатні стекла), але є велика група речовин, що мають у склоподібному **стані** властивості напівпровідників (халькогенідні стекла).

Показники фізичних властивостей скла можуть бути визначені розрахунковим шляхом за правилом адитивності.

### 10.2. Оптичні властивості скла, природа прозорості стекол

Прозорість скла є наслідок повної відсутності в ньому міжзеренних границь або включень, що розсіюють світло.

Відповідно до постулатів Бору, ізольований атом може перебувати тільки в особливих стаціонарних, або квантових, станах, кожному з яких відповідає певна енергія.

Перехід електрона з меншої орбіти на більшу вимагає витрати енергії:

$$\Delta E = h\nu, \quad (3.3)$$

де  $h$  – постійна Планка,  $\nu$  – частота.

Це може бути енергія фотона із частотою  $\nu$ , або довжиною хвилі  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}, \quad (3.4)$$

де  $c$  — швидкість світла.

При об'єднанні ізольованих атомів у безперервний континуум дискретні енергетичні стани (лінії) «розпливаються» у смуги (зони) з певними дозволеними енергетичними станами в їхніх межах (рис. 10.1).

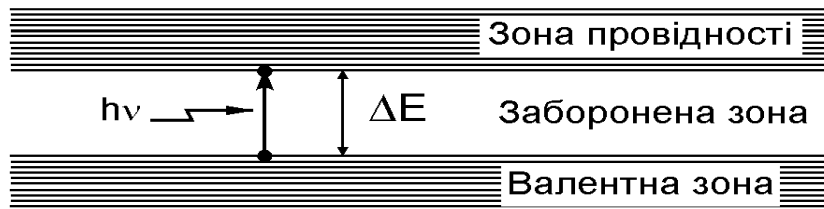


Рис. 10.1 - Енергетичні зони в діелектриках і напівпровідниках

Для ілюстрації даного питання досить обмежитися валентною зоною і зоною провідності. Між ними знаходиться заборонена зона. Електрон у ній перебувати не може.

Всі відомі речовини, незалежно від того, перебувають вони в скловидному або кристалічному стані, будуть непрозорі для електромагнітного випромінювання оптичного діапазону (ультрафіолет, видиме випромінювання, ближнє інфрачервоне) якщо енергії квантів буде більше забороненої зони. Тільки в цьому випадку фотон зможе поглинутися, переводячи електрон з валентної зони в зону провідності.

Прозорість наступить тоді, коли енергія фотона буде менше ширини забороненої зони. З огляду на те, що  $h$  і  $C$  є константами, одержуємо співвідношення для відповідної довжини хвилі

$$\lambda = \frac{1,240}{\Delta E} \text{ мкм,}$$

де  $\Delta E$  — ширина забороненої зони в еВ.

Для кварцового скла,  $\Delta E = 8,1$  еВ. Прозорість настає в ультрафіолеті, теоретично при довжині хвилі  $\lambda = 0,152$  мкм. І далі у всьому видимому діапазоні скло зберігає ідеальну прозорість. Дійсно, кварц кристалічний і кварцове скло мають заповнені електронні орбіталі і не містять неспарених електронів. Валентна зона заповнена повністю. Перехід електронів можливий тільки в зону провідності, що значно віддалена. У реальних кристалах кварцу і у кварцовому склі завжди є домішки, а також дефекти кристалічної решітки. Тому перехід від непрозорості до прозорості відбувається поступово (рис. 3.10). Умовно границя прозорості показана як така, що припадає 50% пропускання.

Подібна ситуація складається і у силікатних стеклах, що містять Na, K, Ca, Mg, Al та ін. У силікатних стеклах з модифікаторами через поляризуючу дію іонів-модифікаторів ширина забороненої зони трохи звужується. Довжина хвилі границі прозорості зміщується в довгохвильову область. Тому такі стекла стають практично непрозорими для ультрафіолету, але як і раніше зберігають високу прозорість у видимому діапазоні (рис 10.2).

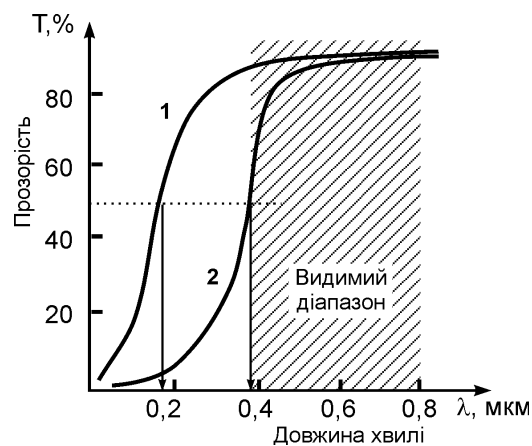


Рис. 10.2 - Границя прозорості кварцового (1) та силікатних (2) стекло

Особливий випадок виникає, якщо в склі містяться перехідні d- і f-елементи. Через не заповнення валентної зони з'являються дозволені електронні переходи, енергія яких відповідає квантам електромагнітної енергії з довжиною хвилі, що припадає на видимий діапазон.

Це приводить до вибіркового поглинання і забарвлення скла.

### 10.3. Забарвлення скла

**Іонні барвники.** До іонних барвників відносяться оксиди перехідних d- і f-елементів.

З використанням відповідних їхніх комбінацій можна одержати майже всі колірні відтінки, за винятком чистого червоного. Елементи цих іонних барвників можуть перебувати в склі як в одному ступені окиснення (Ni, Co, Nd, Pr), так і в декількох ступенях окиснення (Cr, Mn, Ce, Cu, Fe, V, U, Mo).

Приклади забарвлень стекол:

Кобальт ( $\text{Co}^{2+}$ ). Переважне забарвлення — синє-фіолетове.

Нікель ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Забарвлення — червоно-коричневе або жовто-коричневе.

Марганець ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Забарвлює скло в інтенсивний червоно-фіолетовий колір. Церій ( $\text{Ce}^{4+}$ ). Жовте або жовтувато-коричневе забарвлення

Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Колір — синювато-зелений. ( $\text{Cr}^{6+}$ ) — жовтувато-зелене або жовте забарвлення скла. Мідь ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Забарвлює скло в синій колір.

Залізо ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Колір жовтувато-зелений або жовтий колір. ( $\text{Fe}^{3+}$ ) — синювато-зелений.

Неодим ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Загальне забарвлення залежно від освітлення може бути фіолетово-синім або червоно-фіолетовим.

Празеодим ( $\text{Pr}^{3+}$ ). Забарвлює скло в ясно-зелений колір.

**Молекулярні барвники.** До цієї групи відносяться сполуки сірки і селену. При спрощеному підході прийнято вважати, що центрами, що офарблюють, є молекули. Кінцеве забарвлення в цьому випадку досягається за допомогою теплової обробки - так званого наведення.

Сульфід заліза ( $\text{FeS}$ ). Забарвлення — жовтогаряче, коричневе.

Сульфід кадмію ( $\text{CdS}$ ). Колір — яскравий жовтий.

Селенід кадмію (CdSe). Інтенсивний червоний колір.

Сульфо-селенід кадмію (CdS·CdSe). В залежності від співвідношення молекул — всі кольори від чистого жовтого до червоного (з проміжними помаранчевими кольорами).

**Колоїдні барвники.** Пересичені розчини деяких металів (Au, Ag, Cu) у скломасі при охолодженні є причиною випадання колоїдних часток у формі кристалічних зародків. У результаті теплової обробки (наведення) відбувається подальше зростання кристалів; ця дисперсна фаза викликає поглинання світла і характерне забарвлення: пурпурне — для золотого рубіна, жовте — при фарбуванні сріблом, червоне — для мідного рубіна.

### Запитання для самоконтролю до розділу 10

1. Особливості оптичних властивостей речовин у склоподібному стані, природа прозорості скла.
2. Охарактеризуйте прозорість скла для ультрафіолету.
3. Які типи барвників ви знаєте? Поясніть механізми забарвлення.
4. Які ви знаєте іонні барвники скла. Приведіть приклади.
5. Особливості молекулярного забарвлення скла. Приведіть приклади.
6. Поясніть механізм забарвлення скла за допомогою колоїдних барвників.

## ЛІТЕРАТУРА

### *Основна*

1. Гречанюк, В. Г. Фізична хімія і хімія силікатів: підручник / В.Г. Гречанюк. – К. : Кондор, 2006. – 434 с.
2. Казіміров, В. П. Рентгенографія кристалічних матеріалів: навч. посіб. [для студ. вищ. навч. закл.] / В. П. Казіміров, Е. Б. Русанов. – К. : ВПЦ «Київський університет», 2016. – 287с.
3. Крупа, О. А. Фізико-хімія та діаграми стану силікатних систем (Потрійні системи): методичні вказівки по вивченню дисципліни «Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» / О. А. Крупа, М. М. Племянніков. – К. : КПІ, 1999 . – 64 с.
4. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навч. Посіб. для студ. вищ. навч. закл. / Б.Ю. Корнілович, О.Р. Андрієвська, М.М. Племянніков, Л.М. Спасьонова Л.М. – К. : «Освіта України», 2013. – 178 с.

### *Допоміжна*

1. Анфилогов В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов В. Н. Быков, А.А. Осипов – М. : Наука, 2005. – 357 с.
2. Бережний А. С. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / А. С. Бережний, Я. М. Питак О.Д., О.Д. Пономаренко, Н. П. Соболев – К. : НМК ВО, 1992– 172 с.
3. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова – Минск : Высшая шк., 1988. – 256 с.
4. Бобкова Н. М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, И. М. Терещенко. – Минск : Университетское, 1990. – 176 с.
5. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М. : Высшая шк., 1981. – 335 с.

6. Куколев Г. В. Задачник по химии кремния и физической химии силикатов / Г. В. Куколев, И. Я. Пивень. – М. : Высшая шк., 1971. – 238 с.
7. Неорганическое материаловедение. Т.1. Основы науки о материалах/ Под ред. В.В. Скорохода и Г.Г. Гнесина. — К. : Наук. думка, 2008. — 1152 с.
8. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем. Навчальний посібник / В. А. Свідерський [та ін.]. – К. : КПІ ім. Ігоря Сік., 2017. – 169 с.
9. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. / В. П. Барзаковський [та ін.] ; ред. Н. А. Торопов. – Л. : Наука, 1967. – 822 с.
10. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные системы. / В. П. Барзаковський [та ін.] ; ред. Н. Торопов. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.
12. Физическая химия силикатов / ред. А. А. Пащенко. – М. : Высшая шк., 1986. – 368 с.
13. Чумак В. Л. Фізична хімія / В. Л. Чумак, С. В. Іванов. – К. : Вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
14. Шабанова Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : БИНОМ. Лаборатория знан., 2012. – 328 с.
15. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М. : Мир, 2006. – 288 с.

## SUMMARY

The course «The Physical Chemistry of Refractory Nonmetallic and Silicate Materials» is a general theoretical subject that is designed for students specialising in 161 Chemical Technology and Engineering. This course contains theoretical background for further study of narrow and highly-special subjects.

Of the multiple subjects covered within the course, the section entitled «Theory of Phase Equilibrium» is particularly noteworthy given that phase diagrams of silicate systems make for effective theoretical tools that enable the controlled synthesis of materials in many technological processes. Construction of these diagrams requires specialised graphical analysis techniques which follow conventional mathematical topography formulation. The various rules and laws which govern the design and production of such constructs along with the necessary calculations required for their successful application are covered within the text, as are virtually all the theoretical situations within which they may be encountered.

The most important diagrams for silicate-related technologies are analysed in detail within the chapter and exemplified via a series of problems, solutions and comprehensive written and graphical explanations.

In the section «Silicates and other refractory compounds in the crystalline state» the defects of the crystal lattice, as well as the structure of silicates in the crystalline state are considered.

The section «Silicates in the vitreous state» is devoted to the properties of silicate melts and the specific properties of glass in the solid state. Particular attention is paid to the nature of transparency and color of the glass. At the end of the textbook is a list of recommended reading.

Finally, a list of the recommended literature is presented at the end of the manual.