

## Влияние примесей ванадия на фазовый состав и свойства самораспадающегося шлака

Баталин Б.С. ([borisb@mail.perm.ru](mailto:borisb@mail.perm.ru)), Курякова Н.Б.

Пермский государственный технический университет

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-03-96495-p2001урал)

Влияние ионов переходных элементов на фазовое состояние ортосиликата при обычной температуре (от  $-30$  до  $+30^{\circ}\text{C}$ ) может быть объяснено с позиций правил распределения кислорода в структуре кристалла вокруг центральных ионов структурных полиэдров при внедрении в решетку ортосиликата кальция ионов других элементов-модификаторов.

Как известно, энергетическое состояние полиэдра, включающего ион металла-модификатора и окружающие его ионы кислорода, характеризуется в том числе координационным числом его центрального иона.

Ортосиликаты кальция, насчитывающего по разным данным 4 или 5 полиморфных модификаций, включают изолированные кремнекислородные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , связанные атомами кальция. [1, 2] (Рис. 1).

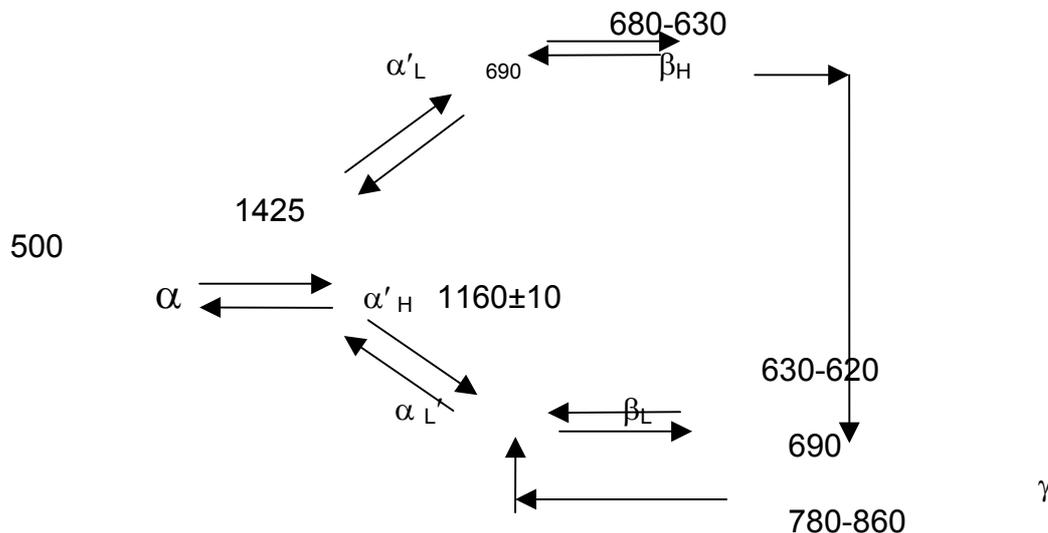


Рис. 1. Полиморфные превращения ортосиликатов кальция. Температуры фазовых переходов указаны в  $^{\circ}\text{C}$

В ортосиликатах присутствуют ионы кальция 2 типов [3, 4].

В  $\gamma$ - $C_2S$  тетраэдры  $SiO_4$  окружены полиэдрами  $CaO_6$ , образуя структуру типа оливина. Кальцийкислородные полиэдры имеют различные формы хотя координационное число их одинаково. Атомы кальция в связи с этим оказываются неравноправными. Принято обозначать их  $Ca_I$  и  $Ca_{II}$ .

В структуре  $\beta$ - $C_2S$  четыре атома  $Ca_I$ , расположенные выше и ниже кремнекислородных тетраэдров образуют цепочки, которые связаны между собой еще четырьмя атомами кальция -  $Ca_{II}$ , расположенными в пустотах структуры между тетраэдрами  $SiO_4$ . Координация Ca обоих типов нерегулярна, может быть 6 или 9.

Структура кристаллов  $\alpha'$ - $C_2S$  также содержит изолированные кремнекислородные тетраэдры, соединенные через так называемый мостиковый кислород ионами  $Ca^{2+}$ . Из этих ионов четыре имеют координацию 8, а другие четыре – 6. Эти ионы занимают промежутки между кремнекислородными тетраэдрами.

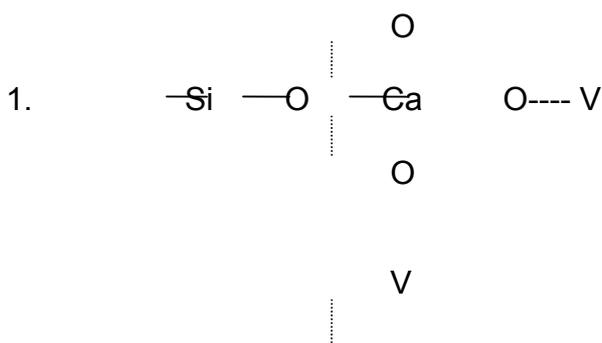
Наконец, структура  $\alpha$ - $C_2S$  представляет собой гексагональную высокотемпературную форму. Вершины всех кремнекислородных тетраэдров в такой структуре направлены в одну сторону. Координация ионов  $Ca_I$  – 4, а  $Ca_{II}$  – 6.

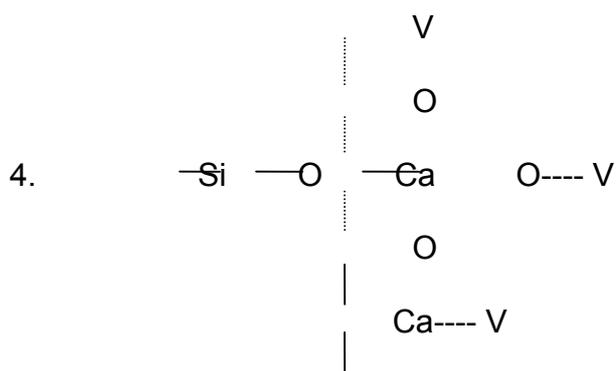
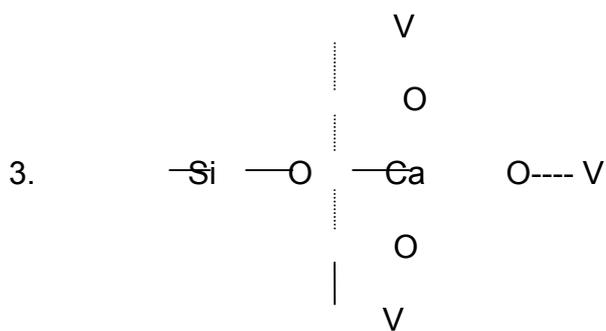
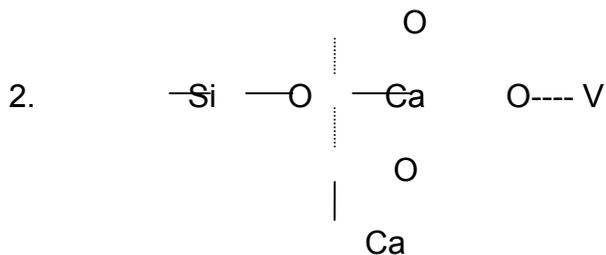
Большинство исследователей [5, 6] выделяют две разновидности фазы  $\alpha'$  - низкотемпературную  $\alpha'_L$  и высокотемпературную  $\alpha'_H$ . Такие же две разновидности имеет, по мнению многих авторов, и  $\beta$ -фаза. Однако структурные особенности, отличающие родственные фазы друг от друга, фактически не исследованы.

При внедрении в решетку ортосиликата кальция ионы переходных металлов вызывают изменения в их структуре. В первую очередь эти изменения связаны с перераспределением атомов кислорода, входящих в состав координационных полиэдров. Если принять, что координационное число кремния и структура кремнекислородного тетраэдра остаются неизменными [7], то следует принять, что изменения энергетического состояния касается кальциевого-кислородных полиэдров.

Ранее нами было показано, что энергетическое состояние центрального иона координационных полиэдров достаточно полно характеризуются его эффективным зарядом (ЭЗ) [8].

Для доказательства гипотезы о повышении ЭЗ ионов  $Ca^{2+}$  в присутствии вблизи них ионов  $V^{4+}$  были произведены расчеты ЭЗ кремния в  $\gamma$ -ортосиликате кальция при условии, что в результате диффузии ионов ванадия при твердофазовом спекании могут образоваться четыре различных структурных варианта в зависимости от количества протиффундировавшего ванадия.





Ванадий может образовать с мостиковым кислородом водородные связи или (и) заместить кальций в кремнекальциевых полиэдрах.

Расчет ЭЗ для этих четырех случаев производили по формуле

$$Z_{\text{Si}} = f_{\text{Si}} \frac{n_o}{n_{\text{Si}}} (X_o - X_{\text{Si}}) \left( 1 + \frac{a}{b+c} \right) +$$

$$+ f_{\text{Ca}} \left[ 1 - \frac{n_o}{N_{\text{Ca}} n_{\text{Ca}}} (X_o - X_{\text{Ca}}) \left( 1 + \frac{a}{b+c} \right) \right] +$$

$$+ f_V \left[ 1 - \frac{n_o}{N_V n_V} (X_o - X_V) \left( 1 + \frac{a_1}{b_1 + c_1} \right) \right]$$

Здесь  $Z_{Si}$ - ЭЗ кремния;

$f_{Si}$ ,  $f_{Ca}$ ,  $f_V$ - степени связности кремнекислородного, кальциевокислородного и ванадиевокислородного каркасов;

$X_{Si}$ ,  $X_{Ca}$ ,  $X_O$ ,  $X_V$ - электроотрицательности кремния, кальция, кислорода и ванадия соответственно (по Л.Полингу);

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  - параметры элементарной ячейки в отсутствие и в присутствии ванадия соответственно;

$n_o$ ,  $n_{Si}$ ,  $n_{Ca}$ ,  $n_V$ - количество атомов кислорода, кремния, кальция и ванадия в структуре элементарной ячейки;

$N_{Ca}$ ,  $N_V$  - валентность кальция, ванадия

Электроотрицательность не является физическим свойством, определяемым экспериментально. Она вычисляется на основании измерений нескольких различных свойств, в частности - первой энергии поляризации, сродству к электрону, полярности связи. Рассчитанные по разным исходным данным электроотрицательности также будут различаться. Однако по мнению авторов [9] изменения электроотрицательности не столь велики, чтобы отказаться от использования этого понятия. Ими можно пользоваться для приблизительной оценки полярности химических связей. Поэтому использование табличных значений электроотрицательностей элементов для вычисления ЭЗ может быть использовано для получения сравнительных значений этой величины.

Фаза, для которой нами были произведены расчеты, условно названа выше гамма-фазой, хотя по в действительности она, по-видимому, ни гама-, ни бета-фазой не является, а представляет собою либо новый минерал, либо некую переходную форму ортосиликата.

Надо учесть также, что при диффузии ванадия в ортосиликат далеко не весь объем кристаллика претерпевает предполагаемую реструктуризацию, но чем больше общее количество продиффундировавшего ванадия, тем большая часть каждого кристаллика изменяет свою структуру и тем больше вероятность образования структур 3 и 4 типов.

В результате расчетов получены следующие величины ЭЗ для структур 1...4 соответственно: 0,283; 0,367; 0,572; 0,580.

В ходе существования кристаллика в контакте с водой может продолжаться самодиффузия ванадия – дрейф ионов в наиболее устойчивое положение внутри кристаллика ортосиликата кальция, - в результате которой изменения структуры приводят к появлению способности все новых и новых микрообъемов кристаллика к гидратации. Время таких изменений структуры при обычных температурах по сравнению со временем диффузии при спекании намного больше. Поэтому в ходе эксперимента в некоторых препаратах процесс гидратации проявляется в разные сроки.

Эти изменения отражаются на кристаллооптических свойствах фаз. Нами были проведены исследования влияния концентрации оксида ванадия на угол погасания фазы, образующейся при твердофазовом спекании самораспадающегося высокоосновного шлака с сульфатом ванадила.

Одновременно в тех же микропрепаратах определяли степень гидратации при взаимодействии этой фазы с водой.

Эксперименты были поставлены следующим образом.

Свежераспавшийся шлак специально подготовленного по нашему заказу состава смешивали с 2% по массе сульфата ванадила  $\text{VOSO}_4$ , добавляли небольшое количество воды, и формовали таблетки диаметром и высотой 20 мм при давлении 30 МПа. Отпрессованные таблетки обжигали в корундизовом тигле в муфельной печи при температуре 1350°C (1623°K) в течение 2 - 8 часов. После охлаждения спеки измельчали до полного прохождения через сито 014.

В спеках определяли содержание оксидов кремния, кальция, магния, алюминия, железа, ванадия, подвергали каждый спек РФА и петрографическому анализу в иммерсионных препаратах. РФА выполнен на установке ДРОН-2 с кобальтовым  $K_\alpha$  излучением и с кобальтовым  $\beta$ -фильтром.

Фазовый состав спеков при содержании в них оксида ванадия более, чем 0,3 % по массе заметно изменялся. При спекании возрастало количество  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  и уменьшалось –  $\gamma$  и  $\alpha$ -  $\text{C}_2\text{S}$ . Фазовый состав спеков усредненный по данным РФА и микроскопии приведен в таблице. При расшифровке данных РФА отмечается уширение рефлексов, характерных для соответствующих фаз ортосиликатов кальция.

Оптические параметры кристаллов изучали с помощью микроскопа МИН-8 в иммерсионных препаратах. Определяли значения  $N_g$ ,  $N_p$ , угол погасания. Если исследуемый кристалл был расположен удачно относительно оптической оси микроскопа (т.е. кристаллографическая ось  $C$  оказывалась перпендикулярной к плоскости столика микроскопа или близкой к этому положению), определяли также угол между оптическими осями  $2V$ .

Целью этих определений был поиск оптических параметров ортосиликатов кальция, которые бы закономерно изменялись при возрастании содержания оксида ванадия в образующемся твердом растворе. Другими словами, необходимо проверить, существует ли корреляция между оптическими свойствами кристаллов и содержанием в них ванадия. Известно, например, что показатели преломления многих силикатов закономерно изменяются при изменении содержания в них натрия [7].

Часть измельченных спеков смешивали с дистиллированной водой в соотношении 1:10. Полученные суспензии помещали в пробирки, которые герметично закрывали резиновыми пробками. Суспензии ежедневно тщательно перемешивали, препятствуя их схватыванию в результате гидратации. В традиционные сроки 3, 7, 14, 28 суток, а затем через 3, 6, 12, 24 месяца из пробирок отбирали пробы, которые затем использовали для изготовления микропрепаратов. В них определяли степень гидратации минералов спека.

Степенью гидратации считали отношение количества новообразований к количеству исходных минералов в каждом данном препарате. Количества всех фаз определяли по площади, занимаемой в поле зрения исходными минералами и их гидратами, считая, что площадь эта пропорциональна объему соответствующего вещества. Именно с целью сохранения этого соотношения для определения степени гидратации приготавливали суспензии в пробирках, поскольку при гидратации в микропрепаратах это соотношение для гидратов сильно изменяется и площадь фаз нельзя считать пропорциональной их объему.

Если между степенью гидратации ортосиликата и содержанием в нем ванадия существует корреляция, то между оптическими свойствами и способностью к гидратации также должна существовать корреляция.

Надо отметить, что состав спеков не отражает состава каждой индивидуальной фазы в спеке. Распределение ванадия едва ли пропорционально содержанию фаз. Однако мы исходили из предположения, что с увеличением количества ванадия в шлаке в целом, возрастает и содержание его в каждой фазе шлака.

На рис. 2 показана корреляционная зависимость между содержанием оксида ванадия в шлаке и углами погасания ортосиликатов кальция.

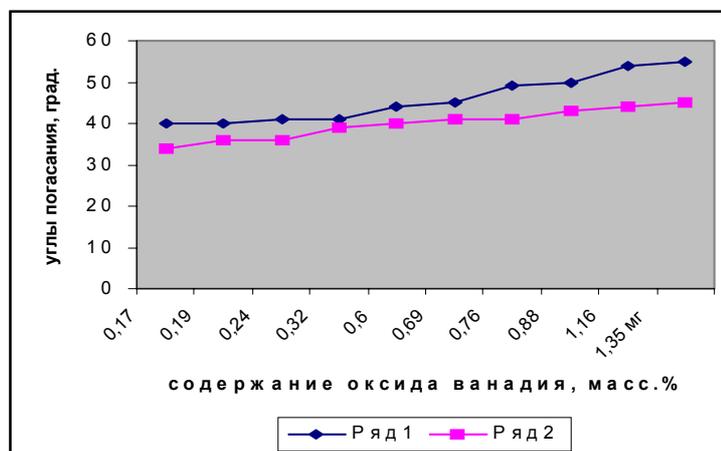


Рис. 2. Корреляция между содержанием ванадия в шлаке и углами погасания кристаллов  $\beta$ -  $C_2S$  (2) и  $\gamma$ -  $C_2S$  (1).

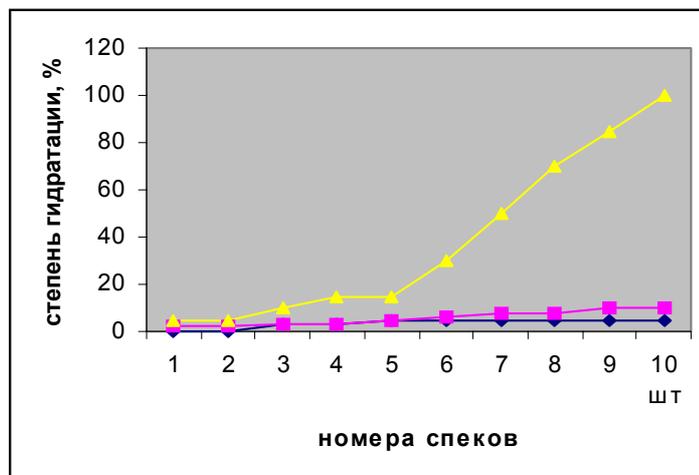


Рис. 3. Степень гидратации свежераспавшегося шлака и спеков в возрасте 1 –1 месяц, 2- 6 месяцев, 3- полтора года.

Степень гидратации свежераспавшегося шлака без дополнительного введения ванадия весьма мала и составляет не более 5%. При введении ванадия степень гидратации и  $\gamma$ - и  $\beta$ - $C_2S$  увеличивается. Интересно отметить также, что структура кристалликов гидрата в некоторых случаях подтверждает высказанное выше предположение об изменении гидратационных свойств исходного ортосиликата в ходе самой гидратации. Выражается это в том, что кристаллики гидрата в этом случае имеют зонарную структуру (рис. 4). На микрофотографии видно, что кристаллики гидрата, расположенные слева от



Рис. 4. Гидросиликат кльция, содержащий примесь ванадия.

точки роста имеют изменяющиеся оптические свойства, хотя оптическая ориентация кристалликов не изменяется. На снимке при скрещенных николях видно, что внешняя часть отмеченных кристалликов имеет более высокое двупреломление, чем внутренняя часть, о чем говорит более высокая интерференционная окраска. У внешней части, кроме того, явно изменяется и характер спайности.

При большом содержании ванадия (1,35%) изменяется и состав, и структура новообразования, возникающих в результате гидратации исходного минерала. На рис. 5а,б показаны кристаллики нового гидрата, не описанные ранее в литературе, имеющие рисовидную форму. Состав этого гидрата пока не определен.

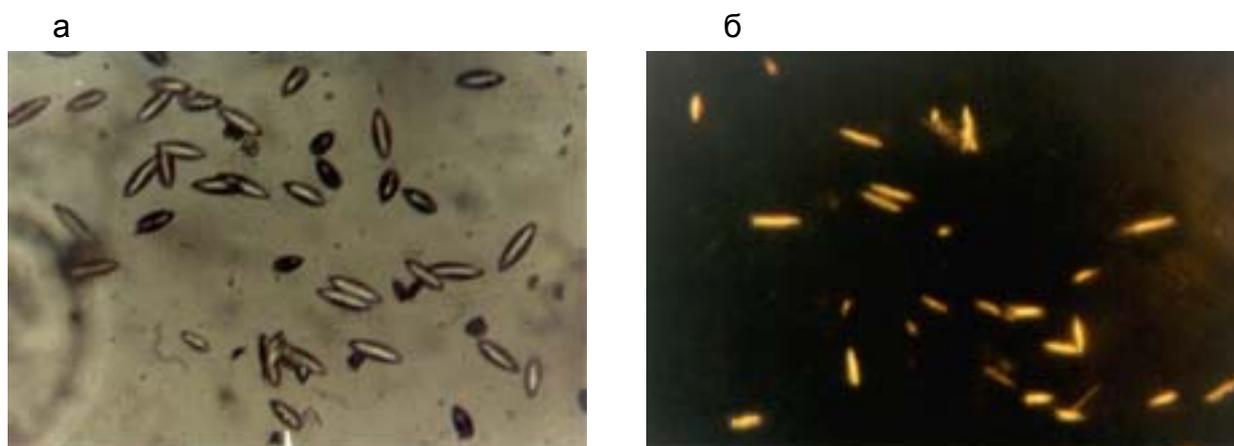


Рис. 5. Неустановленный гидросиликат кальция. Ув. 200<sup>x</sup>  
а- николи параллельны, б – николи скрещены.

Таким образом, можно считать установленным, что изменение фазового состава ортосиликатов кальция под влиянием присутствующего в самораспадающемся шлаке ванадия имеет место. Эти изменения приводят к появлению у шлака вяжущих свойств после выдерживания его в отвале в течение срока не менее полугода. Однако характер возникающих при этом полиморфных форм пока достоверно не выяснен. Не ясно также, может ли быть этот процесс ускорен до приемлемых с точки зрения экономичности и технологичности сроков.

Таблица . Содержание полиморфных форм ортосиликата кальция в свежерасплавленном шлаке(строка 1) и в спеках

№№ пп	Содержание полиморфных форм C2S, масс. %				
	$\alpha$	$\alpha'_L$	$\alpha'_H$	$\beta$	$\gamma$
1	10	Менее 3	Менее 3	Менее 3	45
2	10	-	-	-	45
3	10	-	5	10	35

4	-	-	5	15	30
5	-	-	10	20	25
6	-	-	12	23	23
7	-	-	15	25	20
8	-	-	15	30	15
9	-	-	15	35	10
10	-	-	10	45	5

## МАЛЕНЬКОЕ ПОСЛЕСЛОВИЕ

Предвидя возражения оппонентов по поводу использования промышленного шлака для проведения столь точного эксперимента, сообщаем следующее.

Разумеется, наиболее доказательным был бы эксперимент с названными выше синтезированными фазами ортосиликата кальция. Однако в сложившейся ситуации из-за отсутствия необходимых средств мы не могли себе позволить осуществить синтез заданных фаз в количестве, необходимом для физико-химических исследований и физико-механических испытаний. Экспериментаторам хорошо известны трудности получения индивидуальных фаз ортосиликата в лабораторных условиях. Поэтому мы использовали самораспадающийся шлак феррованадиевого производства Чусовского металлургического завода. В связи с этим приносим свою искреннюю благодарность сотрудникам химического цеха ЧМЗ за подготовку специально по нашему заказу и отбор проб самораспадающихся шлаков заданного нами состава, которые были нами использованы не только для описанных в этой статье экспериментов, но и для многих других, о которых еще будет рассказано.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Midgley C.M. The crystal structure of  $\beta$ -dicalcium Silicate. – Acta Crystall., 1952, v.5,# 3, p. 307-312.
2. Bredig M.A. Polymorphism of Calcium Orthosilicate. – Journ. Of American Ceramic Soc., 1950, 33,#6, p. 188-192.
3. Suzuki K., Jamaguchi G. Structural Study of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. – Supplementary Paper., V- ISCC, Tokio, 1968, p. 1-92.
4. Горшков В.С., Александров С.Е., Иващенко С.И., Горшкова И.В.

Комплексная переработка и использование металлургических шлаков

в строительстве. - М.: Стройиздат, 1985. - 272 с.

5. Федоров Н.Ф., Бродкина Э.Р., Сычев М.М. Твердые растворы щелочных окислов в двухкальциевом силикате и их свойства. – В кн.: Труды Всесоюзного проектного и научно-исследовательского института цементной промышленности, 1969, № 34, с. 3-18.
6. Рерур М., Бигаре М., Форе Ж., Гинье А. Синтез и кристаллографическое исследование некоторых белитов. – В

- кн.: Пятый международный конгресс по химии цемента. – М., Стройиздат, 1973, с. 25-51.
7. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., Изд-во "Химия", Ленинградское отд., 1970, 352 с.
  8. Баталин Б.С. Расчет эффективного заряда кремния в многокомпонентных силикатных стеклах. - Физика и химия стекла, 1987, N 5. - с. 634-638.
  9. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. Ч.1 - М.: Мир, 1983. - 448 с.