

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.72'284+536.42

ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ  
 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ  
КИСЛОРОДА

© 2006 г. Л. П. Мезенцева\*, В. Ф. Попова\*, В. И. Альмяшев\*, Н. А. Ломанова\*,  
В. Л. Уголков\*, С. В. Беншта\*\*, В. Б. Хабенский\*\*, В. В. Гусаров\*

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

\*\* Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, Сосновый Бор

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  исследована на воздухе, в кислороде и инертной атмосфере. Определены температуры диссоциации оксидов железа, температуры начала плавления и полного расплавления сосуществующих фаз и расслаивания расплава в зависимости от парциального давления кислорода. Представлена схема фазовых и химических превращений в рассматриваемых системах.

Исследование систем, содержащих оксиды железа и кремния, представляет значительный интерес для металлургии, производства стекла, керамики, огнеупоров и др. [1, 2]. В связи с этим такие системы постоянно привлекали внимание исследователей [3–8].

Фазовые и химические превращения в тройной системе  $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  изучены в работе [7], где приведена диаграмма плавкости, построенная на основании данных Муана и других авторов [3, 9–11], в частности, использованы данные о системах  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  [9, 10] и  $\text{SiO}_2\text{-FeO}$  [11]. Пограничная кривая области фазового расслаивания расплава в системе  $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  проведена в соответствии с данными [5]. Исследования в [7] проводились преимущественно в треугольнике концентраций  $\text{FeO-Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , в большинстве случаев в газовой среде, состоящей из смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , взятых в разных соотношениях для получения различных парциальных давлений кислорода. Лишь две композиции, соответствующие 12.3 мас. %  $\text{SiO}_2$  – 21.8 мас. %  $\text{FeO}$  – 65.9 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 21.2 мас. %  $\text{SiO}_2$  – 23.2 мас. %  $\text{FeO}$  – 55.6 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , были экспериментально изучены на воздухе ( $p_{\text{O}_2} \approx 0.21 \times 10^5$  Па) и две – 12.9 мас. %  $\text{SiO}_2$  – 17.8 мас. %  $\text{FeO}$  – 69.3 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 15.2 мас. %  $\text{SiO}_2$  – 17.7 мас. %  $\text{FeO}$  – 67.1 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – в атмосфере кислорода ( $p_{\text{O}_2} \approx 1.0 \times 10^5$  Па). Кроме того, в работе [7] была предсказана тройная эвтектика вблизи угла  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ориентировочного состава 15 мас. %  $\text{SiO}_2$  – 16 мас. %  $\text{FeO}$  – 69 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с температурой  $\sim 1455^\circ\text{C}$ .

Экстраполяцией данных о трехкомпонентной системе  $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  [7] и данных о предполагаемом положении области фазового расслаива-

ния в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3, 12] в работе [13] представлена ориентировочная диаграмма состояния системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Основываясь на данных [3, 7, 14], в [15] была рассчитана диаграмма сечения системы  $\text{FeO-SiO}_2\text{-O}_2$ .

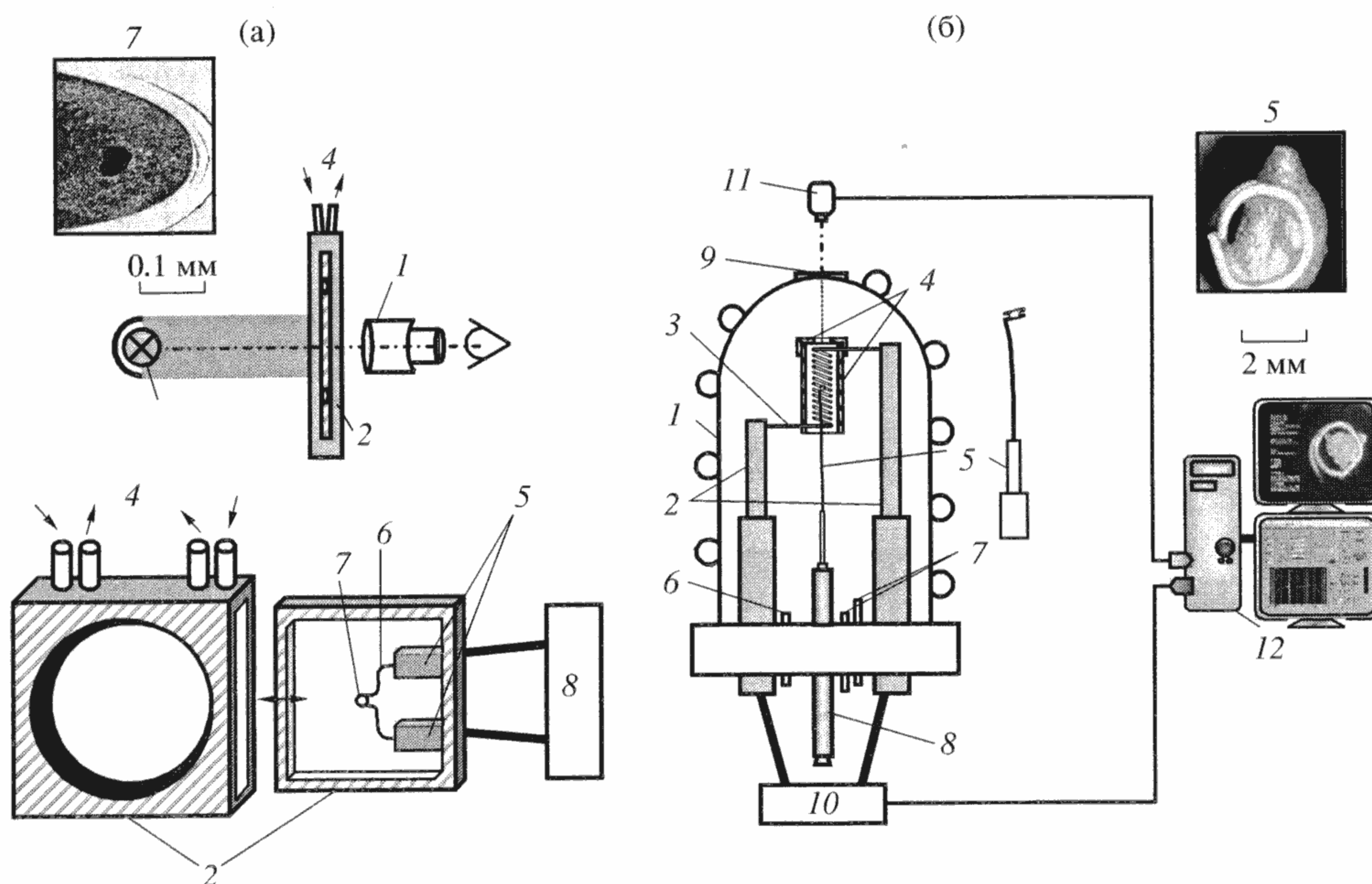
Таким образом, к настоящему времени отсутствуют систематические экспериментальные исследования фазовых состояний в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , особенно в области, примыкающей к стороне  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и фазовых и химических превращений в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при парциальных давлениях кислорода  $p_{\text{O}_2} \approx 0.21 \times 10^5$  и  $1.0 \times 10^5$  Па.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение фазовых и химических превращений в системах  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  при различных значениях парциального давления кислорода в газовой среде над исследуемыми конденсированными фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для исследования служили  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  “ч. д. а.” (ТУ 6-09-5346-87),  $\text{SiO}_2$  (горный хрусталь) с содержанием основного вещества 99.99% и Fe “ос. ч.” (ГОСТ 13610-79). Оксид железа(III) перед приготовлением исходных смесей высушивали и прокаливали при  $300^\circ\text{C}$ , а оксид кремния – при  $105^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Оксид железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  был получен обжигом смеси  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$  при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в токе аргона квалификации “в/ч” в корундовых лодочках.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении.



**Рис. 1.** Схемы установок визуально-политермического анализа: а – высокотемпературный микроскоп (1 – длиннофокусный микроскоп, 2 – герметизируемая нагревательная камера с кварцевыми окнами и картриджем для установки образца, 3 – система освещения образца, 4 – трубки для подвода газа в камеру, 5 – серебряные электроды, 6 – петлеобразный иридиевый нагреватель – держатель образца, 7 – образец внутри иридиевого петлеобразного держателя (порошок), 8 – источник питания); б – микропечь Галахова (1 – водоохлаждаемый вакуумный корпус, 2 – стальные электроды, 3 – вольфрамовая нагревательная спираль, 4 – молибденовые защитные экраны, 5 – держатель образца (иридиевый или молибденовый), 6 – система откачки, 7 – система напуска газа, 8 – устройство для закалки образцов, 9 – кварцевое окно, 10 – управляемые источники питания, 11 – видеокамера, 12 – система наблюдения и управления).

Термические превращения в системах исследовали методом комплексного термического анализа – дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) – на термоанализаторе STA 429 фирмы Netzsch. При экспериментах методом ДТА/ТГ использовали тигли из платины, масса образцов составляла ~30 мг, скорость нагревания – 10 град/мин, исследования проводили на воздухе, в кислороде и гелии. Значения температуры соответствующих термических эффектов фиксировали по началу пиков на кривых ДТА, определенному методом пересечения касательных к ветвям базовой кривой и кривой термического эффекта.

Температуру начала плавления и полного расплавления компонентов системы определяли также методом визуально-политермического анализа (ВПА) с использованием оригинальных установок – высокотемпературного микроскопа [16] (рис. 1а) и усовершенствованной микропечи Галахова [17] (рис. 1б) – на предварительно спеченных при 1250°C в токе аргона и проанализированных методом РФА образцах.

Для измерений температуры начала плавления и полного расплавления образцов в системе  $\text{SiO}_2\text{-}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  на высокотемпературном микроскопе отбирали порошкообразную пробу массой ~0.5 мг. Исследование проводили на воздухе ( $p_{\text{O}_2} \approx 0.21 \times 10^5$  Па) и в токе кислорода ( $p_{\text{O}_2} \approx 1.0 \times 10^5$  Па). Погрешность определения указанных температур данным методом находится обычно в пределах  $\pm(25\text{-}30)^\circ\text{C}$  [16], но с учетом вязкости расплава, содержащего  $\text{SiO}_2$ , может быть и больше. Установка позволяет использовать высокие скорости нагревания, что может дополнительно приводить к завышению определяемых температур. Во избежание этого нагревание осуществляли ступенчато, с выдержкой на промежуточных этапах. Температуру начала плавления фиксировали по началу видимого смещения материала образца к вершине петлеобразного держателя или к одной из его сторон вследствие образования первых порций жидкости. Температуру полного расплавления определяли как температуру, при которой происходило растекание расплава по петлеобразному держателю 7 (рис. 1а), а в случае высокого содержания кремнезема и, следовательно, высокой вязкости расплава – по значению температуры, при которой образец в держателе становился

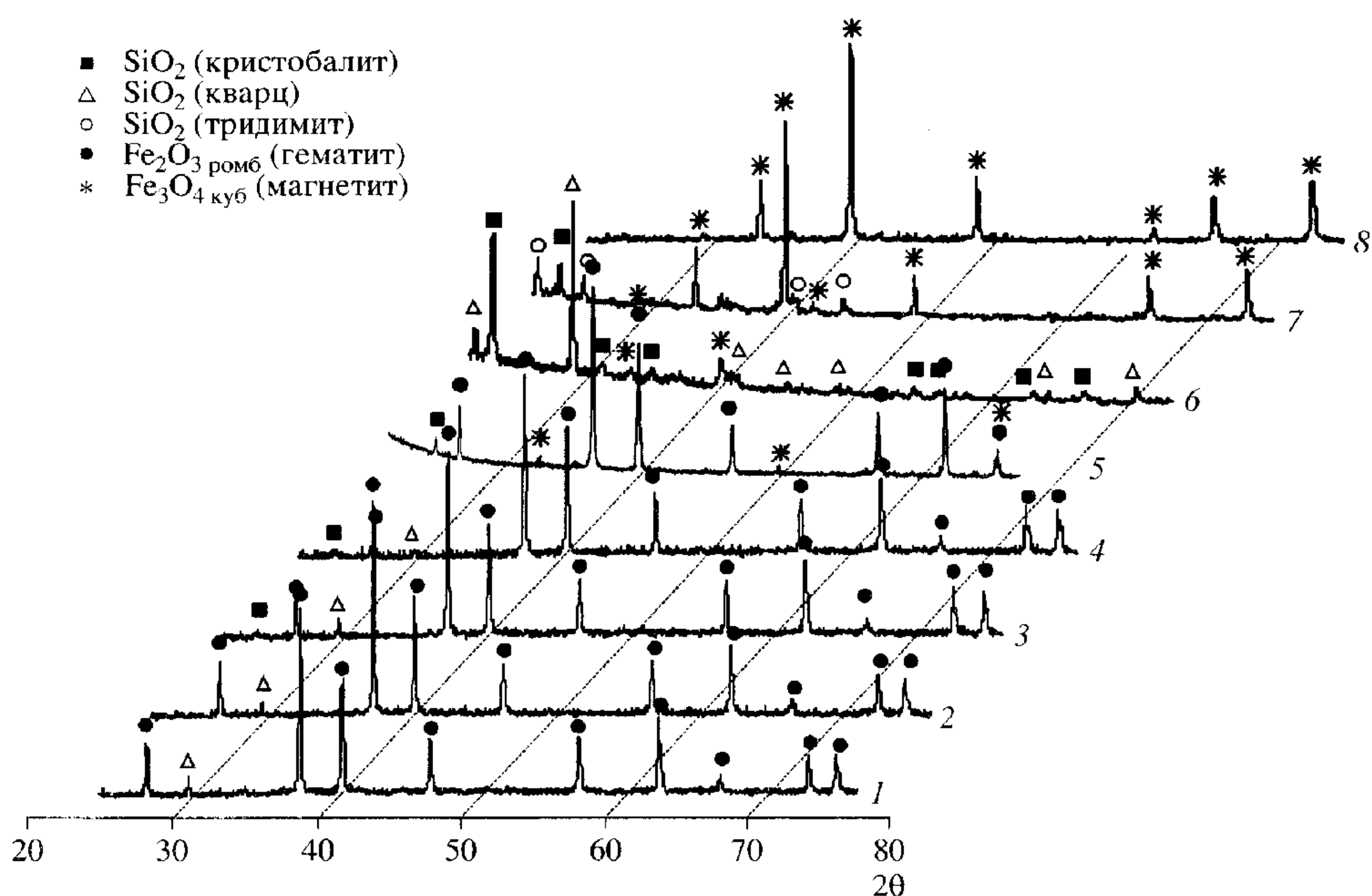


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : содержащих 94.8 мол. %  $\text{FeO}_x$ , после термообработки на воздухе при температурах: 1 – 1000, 2 – 1100, 3 – 1200, 4 – 1300°C, 5 – после ДТА на воздухе до 1400°C, и образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  после термообработки в инертной атмосфере при 1300°C: 6 – 13.8; 7 – 42.8; 8 – 96.2 мол. %  $\text{FeO}$ .

прозрачным. Общая продолжительность эксперимента составляла 30–60 с.

Для проведения исследований в микрочасти Галахова отбирали спеченный образец массой 7–8 мг, который закрепляли в держателе 5, помещаемом в изотермическую зону микрочасти (рис. 1б).

Рабочая область измерения температуры в микрочасти лежит в интервале 900–2300°C. Погрешность измерения температуры составляет около  $\pm(25\text{--}30)^\circ\text{C}$  [17]. Измерения проводили в инертной атмосфере (гелий квалификации “ос. ч.”) при общем давлении в системе  $\sim 0.25 \times 10^5$  Па. Устройство микрочасти позволяет проводить закалку образцов сбрасыванием их вместе с держателем в холодную зону печи. Процесс плавления образца фиксировали с помощью цифровой видеокамеры и анализировали путем покадрового просмотра изображений. За температуру начала плавления принимали температуру начала округления острых углов фрагмента образца при нагревании. За температуру полного расплавления принимали температуру растекания образца по поверхности держателя. Во избежание взаимодействия образца с держателем в качестве материала держателя выбирали иридий. Общая продолжительность эксперимента составляла 30–120 с.

После закалки образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  определяли их микроструктуру и элементный

состав методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (МРС) на сканирующем электронном микроскопе АВТ-55, оснащенный микрозондовой приставкой Link\_AN\_10000/S85.

Для проверки точности измерений в микрочасти Галахова в первую очередь был расплавлен исходный  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (температура плавления  $1597^\circ\text{C}$  [18]). Расплавление образца было зафиксировано при  $1614^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется (с учетом погрешности метода) с литературными данными для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Чтобы избежать завышения результатов определения критических температур, скорость нагревания в области значений этих температур была 5 град/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА показали, что после термообработки на воздухе при 1000 и 1100°C образцы системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представляли собой смесь  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в виде кварца, а при 1200 и 1300°C – смесь  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в виде кварца и кристобалита. Для примера на рис. 2 приведены соответствующие дифрактограммы образца, содержащего 94.8 мол. %  $\text{FeO}_{1.5}$  (здесь и далее по тексту для удобства сравнения концентрации оксидов желе-

за приведены к формуле FeO<sub>x</sub>, т.е. FeO<sub>1.5</sub> для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO<sub>1.33</sub> для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Присутствие на дифрактограмме высокотемпературной формы кремнезема – крестобалита – можно, по-видимому, объяснить стабилизацией вследствие растворения в фазе на основе SiO<sub>2</sub> некоторого количества оксида железа.

В системе SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> результаты РФА образцов после термообработки в токе аргона при 1250°C показали наличие Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со структурой магнетита и кремнезема в виде кварца и крестобалита со следами промежуточной формы – тридимита (рис. 2).

Данные ДТА и ТГ образцов системы SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе и в кислороде и образцов системы SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в атмосфере аргона приведены в табл. 1. Для примера на рис. 3 приведены кривые ТГ и ДТА (с разложением пиков) нескольких образцов систем SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Кривые ДТА образцов системы SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снятые на воздухе, демонстрируют три эндотермических эффекта с началом при ~1390, ~1460 и ~1470°C (рис. 3а). Первый термический эффект сопровождается значительной потерей массы, которая затем плавно уменьшается до второго эндотермического эффекта (рис. 3а, табл. 1). Третий эндотермический эффект наложен на второй и практически не сопровождается потерей массы.

После исследований методом ДТА/ТГ, проведенных на воздухе до температуры 1400°C, фазовый состав образцов определяли методом РФА. На рис. 2 для примера приведена дифрактограмма образца, содержащего 94.8 мол. % FeO<sub>1.5</sub>, которая показывает наряду с рефлексами SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наличие рефлексов, относящихся к фазе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На кривых ДТА, снятых в атмосфере кислорода (рис. 3б), наблюдаются два наложенных эндотермических эффекта с началом при 1462 и 1473°C. Наибольшая потеря массы соответствует первому термическому эффекту.

В системе SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ДТА образца, содержащего 42.8 мол. % FeO<sub>1.33</sub>, выполнен в атмосфере гелия при общем давлении 1.0 × 10<sup>5</sup> и 1.2 × 10<sup>5</sup> Па. Анализ кривой ДТА показал наличие двух эндотермических эффектов при 1424 и 1440°C, причем первый эффект сопровождается некоторой потерей массы образца (рис. 3в, табл. 1).

Результаты визуально-политермического определения значений температуры начала плавления и полного расплавления образцов системы SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных на высокотемпературном микроскопе на воздухе и в кислороде, представлены в табл. 1. Следует отметить, что значения соответствующей температуры, определенные на воздухе и в кислороде, идентичны.

Таблица 1. Термические превращения в образцах

Содержание FeO <sub>x</sub> в образце, мол. %	Разложение оксида железа		Температура плавления образца, °C		
	температура начала разложения, °C	потеря массы оксида железа, мас. %	начало плавления	полное плавление	расслоение расплава
Система SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
94.8			1470 <sup>Г</sup>	1517 <sup>Г</sup>	
90.9			1470 <sup>Г</sup>	1505 <sup>Г</sup>	
89.6	1390 <sup>а</sup>	2.76	1474 <sup>а</sup>	1490 <sup>Г</sup>	
			1470 <sup>Г</sup>		
87.1	1387 <sup>а</sup>	2.37	1473 <sup>а</sup>	1470 <sup>Г</sup>	
			1470 <sup>Г</sup>		
85.9	1392 <sup>а</sup>	2.67	1474 <sup>а</sup>	1475 <sup>Г</sup>	
			1472 <sup>б</sup>		
84.7	1387 <sup>а</sup>	2.77	1472 <sup>а</sup>	1490 <sup>Г</sup>	
			1467 <sup>б</sup>		
			1470 <sup>Г</sup>		
83.4	1387 <sup>а</sup>	2.67	1472 <sup>а</sup>	1505 <sup>Г</sup>	
			1472 <sup>б</sup>		
			1470 <sup>Г</sup>		
82.2	1389 <sup>а</sup>	2.56	1475 <sup>а</sup>		1539 <sup>Г</sup>
			1470 <sup>Г</sup>		
75.1			–		1530 <sup>Г</sup>
67			–		1530 <sup>Г</sup>
57.2			–		1530 <sup>Г</sup>
33.4			–		1530 <sup>Г</sup>
16.7			–		1538 <sup>Г</sup>
15.8			–		1538 <sup>Г</sup>
14.2			–	1655 <sup>Г</sup>	
12.5			–	1655 <sup>Г</sup>	
Система SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>					
96.2	1424 <sup>в</sup>	1.10	1449 <sup>д</sup>	1561 <sup>д</sup>	
92.4			–	1548 <sup>д</sup>	
87.5			1441 <sup>д</sup>	1511 <sup>д</sup>	
85.1			1445 <sup>д</sup>	1470 <sup>д</sup>	
81.5			1446 <sup>д</sup>	1540 <sup>д</sup>	
74.5			1448 <sup>д</sup>	–	
66.7			1424 <sup>д</sup>		1560 <sup>д</sup>
56.0			–		1581 <sup>д</sup>
42.8			1429 <sup>д</sup>		1589 <sup>д</sup>
25.0			1434 <sup>д</sup>		1556 <sup>д</sup>
13.8			1440 <sup>д</sup>	1681 <sup>д</sup>	
8.8				1681 <sup>д</sup>	
0.8				1701 <sup>д</sup>	

Примечание. <sup>а</sup> – данные ДТА/ТГ на воздухе, <sup>б</sup> – в кислороде, <sup>в</sup> – в инертной среде (гелий), <sup>Г</sup> – данные ВПА в высокотемпературном микроскопе, <sup>д</sup> – в микронечи Галахова.

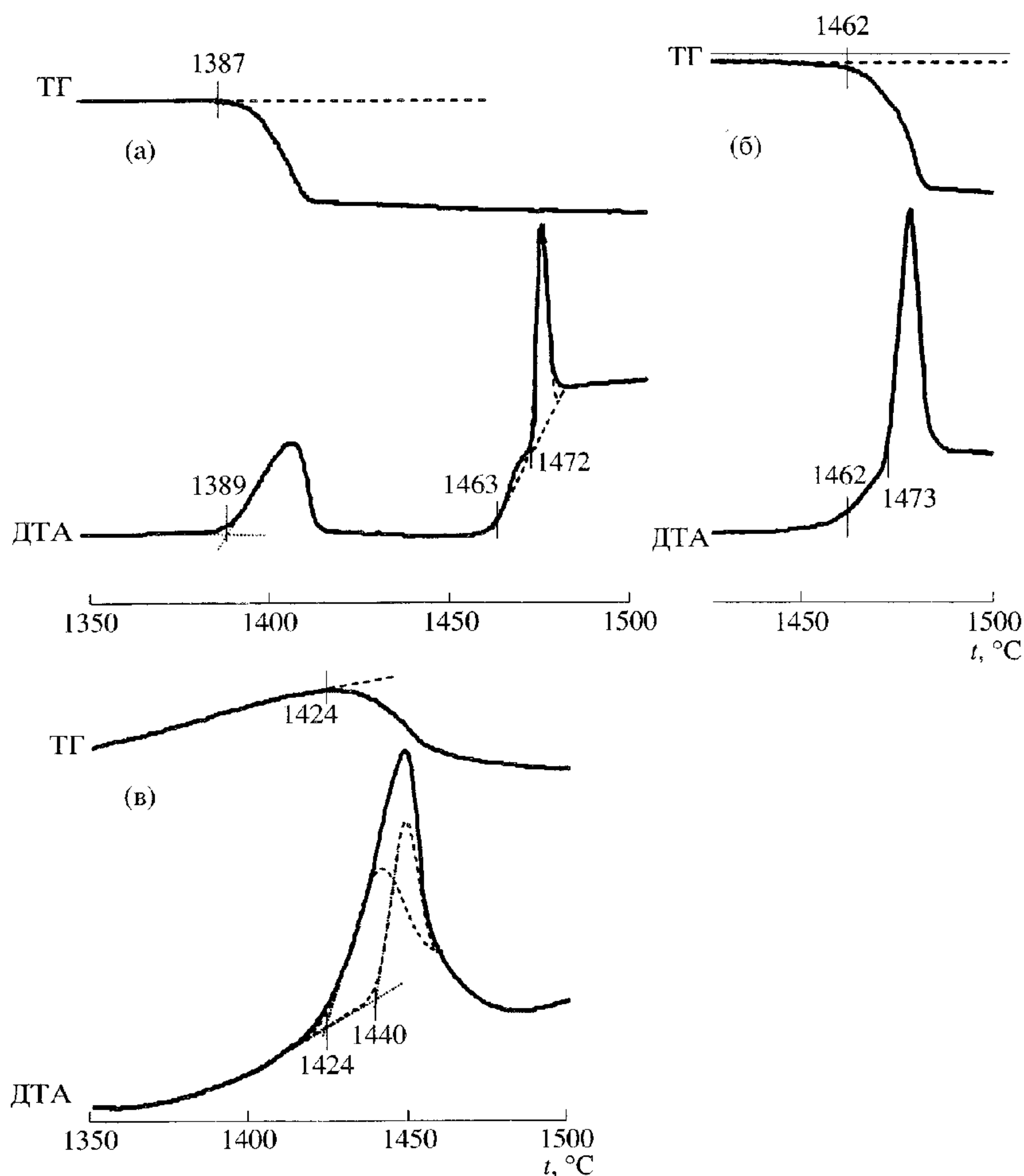


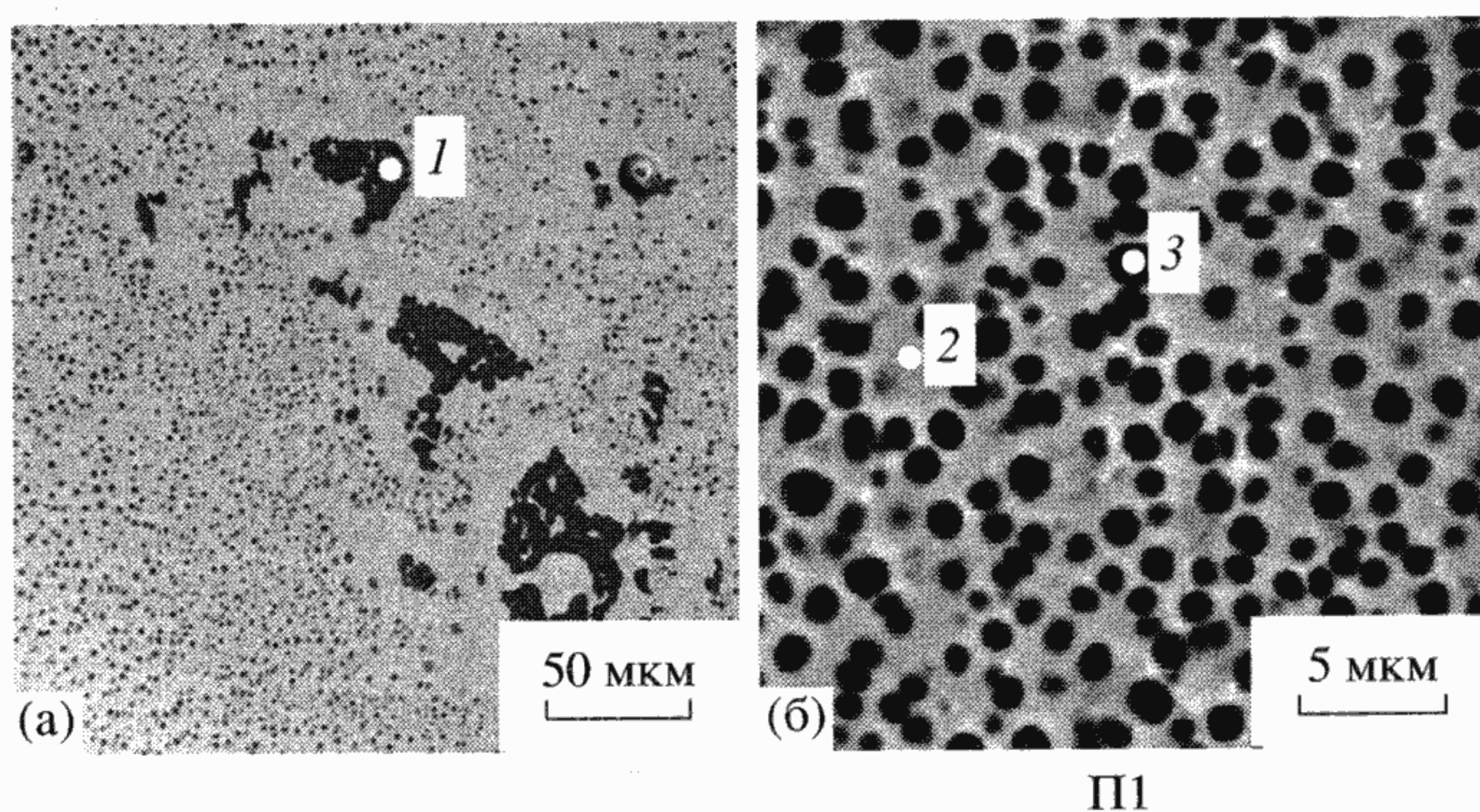
Рис. 3. Кривые ДТА и ТГ образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : а – 87.1 мол. %  $\text{FeO}_x$  на воздухе; б – 85.9 мол. %  $\text{FeO}_x$  в кислороде и системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ : в – 42.8 мол. %  $\text{FeO}_x$  в гелии при общем давлении газа  $\sim 1.2 \times 10^5$  Па.

Аналогичные температуры для образцов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в атмосфере аргона, полученные методом ВПА в микropечи Галахова, представлены в табл. 1.

Микроструктуру, фазовый и химический состав образцов после закалки от различных температур в микropечи Галахова определяли СЭМ/МРС анализом. На рис. 4 показана микроструктура образцов, полученных в условиях, соответствующих началу процесса расслоения расплава на две фазы (рис. 4а) и полному расслаиванию расплава на фазы на основе оксида кремния и оксида железа (рис. 4б). Состав указанных фаз приведен в табл. 2.

Влияние парциального давления кислорода, как следует из рис. 3 и табл. 1, сказывается на хи-

мических процессах, проходящих в системе до достижения температуры начала плавления образцов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Так, при  $(1388 \pm 3)^\circ\text{C}$  на воздухе начинается процесс разложения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (первый эндотермический эффект – рис. 3а, табл. 1), сопровождающийся потерей кислорода и являющийся обратимым [9, 19, 20]. О неполной диссоциации компонента  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и кислород свидетельствует потеря массы образцов, величина которой меньше значений, рассчитанных исходя из стехиометрических соображений (табл. 1). Второй эндотермический эффект, начинающийся при  $1462^\circ\text{C}$ , отвечает температуре солидуса системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в соответствии с диаграммой состояния  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5). Последний эндотермический эффект при



**Рис. 4.** Микрофотографии образцов, полученных закалкой от разных температур при различных выдержках: а – 42.8 мол. %  $\text{FeO}_x$ , 1550°C (60 с); б – 56.0 мол. %  $\text{FeO}_x$ , 1780°C (10 с), светлая область – фаза на основе  $\text{FeO}_x$ .

1473°C отвечает, по-видимому, расплавлению компонентов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .

Описанные фазовые и химические превращения в системе при нагревании представлены на схеме (рис. 6). При охлаждении образцов происходит окисление оксида железа, которое, однако, в силу кинетических причин не доходит до равновесия, и в системе наблюдается сосуществование равновесного в этих условиях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и неравновесного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2).

В атмосфере кислорода процесс диссоциации  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2$ , как можно заключить на основании результатов термического анализа (рис. 3б и табл. 1), происходит при более высокой температуре (1462°C) по сравнению с экспериментами на воздухе, что практически совпадает с температурой начала плавления в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ср. рис. 3а и 3б). Отметим, что это значение температуры (1462°C) может быть принято как значение температуры солидуса в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 5), что несколько уточняет данные работ [7, 9, 10], в которых значение температуры солидуса было определено равным 1450°C (рис. 5).

Область расслоения расплава в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  определена по линии перегиба ликвидуса и положению монотектики, температуру которой определяли методом ВПА на высокотемпературном микроскопе (табл. 1).

Особенностью химических процессов, происходящих при нагревании образцов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в атмосфере аргона ( $p_{\text{O}_2} < 2 \times 10^{-1}$  Па), является частичное разложение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с выделением кислорода при 1424°C (рис. 3в). Дополнительным подтверждением данного процесса является наличие в образцах после проведения исследований методом ДТА/ТГ соединения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , которое образуется в результате взаимодействия  $\text{FeO}$  с  $\text{SiO}_2$  (рис. 2). Одновременно с разложением

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  происходит плавление фазы на основе  $\text{FeO}$  (рис. 3б, 5, 6). Дальнейшее повышение температуры до ~1440°C, как можно заключить из результатов ДТА (рис. 3б) и ВПА (табл. 1), приводит к плавлению компонентов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 6).

Исследование методом ВПА в микропечи Галахова в режиме изотермической отжиг-закалка в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-(FeO)}$  (в данном случае в скобках выделен компонент, находящийся в примесном количестве) при температурах выше 1556°C показали расслоение расплава на две фазы – на основе оксида железа и на основе диоксида кремния (рис. 4).

Усредненная температура монотектики для систем  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  (табл. 1) составила  $(1545 \pm \pm 11)^\circ\text{C}$ .

Все описанные выше превращения в схематическом виде представлены на рис. 6. Анализ результатов, приведенных на этой схеме, свидетельствует о том, что изменение парциального давления кислорода над конденсированными фазами в

**Таблица 2.** Данные МРСА образцов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  после термообработки

Образец			Анализируемая область	
содержание $\text{FeO}_{1.33}$ , мол. %	термообработка		обозначение на рис. 4	содержание $\text{FeO}_{1.33}$ , мол. %
	температура, °C	продолжительность, с		
42.8	1550	60	1	2.0
56.2	1780	10	П1	46.5
			2	54.9
			3	35.6

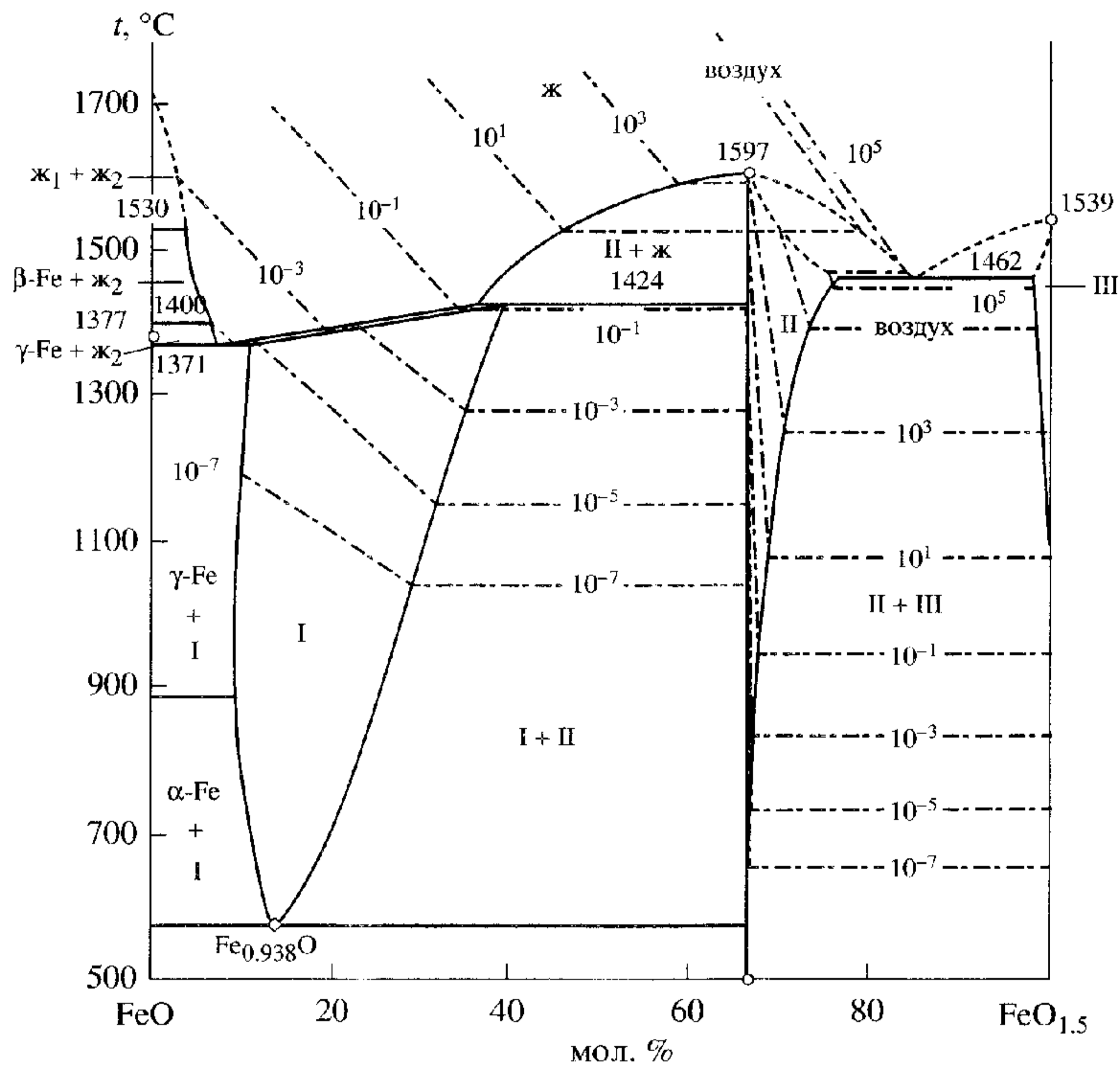


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенными изобарами кислорода (Па) по данным [7, 9, 10] с уточненными значениями температуры перитектики в области FeO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и температурой эвтектики в области Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

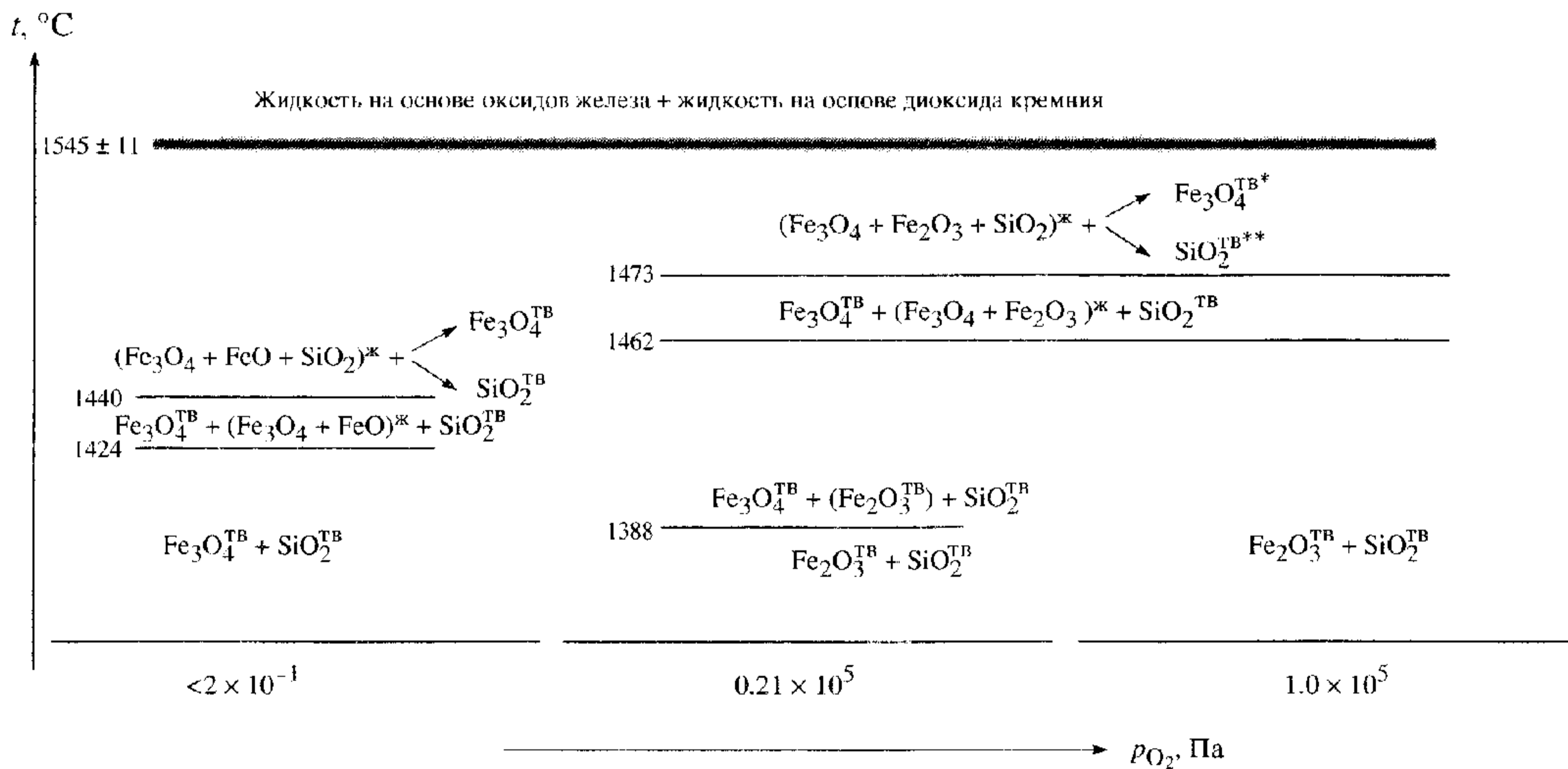


Рис. 6. Схема фазовых и химических превращений в системах SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) при различных парциальных давлениях кислорода. \* – В области первичной кристаллизации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. \*\* – В области первичной кристаллизации SiO<sub>2</sub>.

системах  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  в разной степени влияет на характер и температуру фазовых и химических превращений. Это влияние прежде всего зависит от того, какая комбинация оксидов железа реализуется при данных значениях  $p_{\text{O}_2}$ . Следует отметить, что если определенные в работе значения температуры диссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  достаточно хорошо согласуются с имеющимися данными [9, 10] и только несколько уточняют их, то значения температуры начала плавления компонентов в системах  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  и  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (1440 и 1473°C соответственно) и монотектической температуры ( $1545 \pm 11$ )°C значительно отличаются от приведенных в [7] – 1665 и 1695°C соответственно – со ссылкой на работу Грэйга [3] и в справочном издании [13]. Указанное различие, по-видимому, связано с высокой вязкостью расплавов, содержащих диоксид кремния, что может приводить к завышению значений критических температур, в том числе и в рассматриваемой системе.

Таким образом, система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  изучена на воздухе, в кислороде и в нейтральной атмосфере. Показано, что система претерпевает ряд фазовых и химических превращений, влияющих на состав входящих в нее фаз. Так, составы образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нагревании смещаются в область тройной системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  как на воздухе, так и в кислороде, а составы образцов системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в нейтральной атмосфере ( $p_{\text{O}_2} \approx 2 \times 10^{-1}$  Па) – в область  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ . Для систем  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  характерна область расслаивания расплава при температуре выше ( $1545 \pm 11$ )°C, состав сосуществующих фаз при этом также зависит от парциального давления кислорода.

Авторы выражают благодарность МНТЦ за финансовую поддержку работы (проект CORPHAD).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусаров В.В., Суворов С.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478.

2. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 346.  
 3. Greig J.W. // Am. J. Sci. 1927. V. 14. № 11. P. 474.  
 4. Darken L.S. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 6. P. 2046.  
 5. Schuhmann R., Powell R.G., Michal E.J. // J. Metals. 1953. № 9. P. 1097.  
 6. Gurry R.W., Darken L.S. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 9. P. 3906.  
 7. Muan A. // J. Metals. 1955. № 9. P. 965.  
 8. Muan A., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 4. P. 121.  
 9. Darken L.S., Gurry R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 8. P. 1398.  
 10. Darken L.S., Gurry R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 5. P. 798.  
 11. Bowen N.L., Schairer J.F. // Am. J. Sci. 1932. V. 24. № 139. P. 177.  
 12. Bowen N.L., Schairer J.F., Willems H.W.V. // Am. J. Sci. 1930. V. 20. № 120. P. 405.  
 13. Бережной А.С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев: Наук. думка, 1970. 244 с.  
 14. Phillips B., Muan A. // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 9. P. 413.  
 15. Fabrichnaya O.B., Sundman B. // Geochim. & Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 21. P. 4539.  
 16. Торопов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1971. 230 с.  
 17. Галахов Ф.Я. // Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М., 1961. С. 178.  
 18. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. // IVTANTHERMO – A Thermodynamical Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1993.  
 19. Hostetter J.C., Roberts H.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1921. V. 4. № 11. P. 931.  
 20. Левинский Ю.В. p-T-x Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Книга 1. М.: Металлургия, 1990. С. 289.  
 21. Бешта С.В., Крушинов Е.В., Альмяшев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 12.