

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН, В. Л. ЛИСИН,
Э. А. ПАСТУХОВ

СТРУКТУРА РАСПЛАВЛЕННЫХ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА И ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

В высокотемпературной рентгеновской камере методом отражения рентгеновских лучей от плоской поверхности расплава изучали структуру закиси железа состава $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ в тигле из армко-железа в атмосфере аргона и V_2O_5 в кварцевом тигле на воздухе при температурах на $10-20^\circ$, превышающих точки плавления этих соединений. Съемку проводили в MoK_α -излучении, монохроматизацию осуществляли с помощью дифференциальных фильтров, интенсивность отраженных рентгеновских лучей регистрировали сцинтиляционным счетчиком. Кривые интенсивности в электронных единицах с учетом поправок на поляризацию излучения и некогерентное рассеяние и функции радиального распределения атомов (ф.р.р.) рассчитывали на ЭВМ. Проведено сравнение экспериментальных кривых интенсивности расплавов с теоретическими, вычисленными на основе различных моделей строения закиси железа и пятиокиси ванадия.

В отличие от металлических систем, первые координационные максимумы на ф.р.р. исследованных веществ полностью разрешены. Осцилляции ф.р.р. около кривой средней атомной плотности практически затухают при $r=5-6 \text{ \AA}$ (рис. 1), что указывает на небольшие размеры областей упорядочения в изученных расплавах ($10-12 \text{ \AA}$). Параметры ближнего порядка жидких $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ и V_2O_5 в сравнении с параметрами кристаллических структур приведены в табл. 1.

Положение первого максимума ф.р.р. расплавленной закиси железа, соответствующее ближайшему расстоянию между ионами железа и кислорода, ближе к величине r_1 в структуре Fe_3O_4 , чем в решетке FeO . Поэтому модельные расчеты для жидкой закиси железа проводили на основе кристаллической структуры Fe_3O_4 . Для соответствия состава модельной структуры расплаву $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ ионы Fe^{2+} , избыточные по отношению к стехиометрическому Fe_3O_4 , вводили в вакантные октаэдрические узлы подрешетки железа в структуре магнетита. Для обеспечения электронейтральности на каждые три дополнительных введенных иона Fe^{2+} из тетраэдрических узлов убрали два иона Fe^{3+} .

Дополнительно были рассчитаны интерференционные кривые для октаэдрических комплексов FeO_6 , являющихся одной из структурных единиц решетки магнетита. Для соответствия состава этих комплексов исходному расплаву кислородный октаэдр окружали дополнительными ионами железа.

Теоретическая кривая интенсивности, рассчитанная в предположении существования в расплаве как упорядоченных микрогруппировок атомов

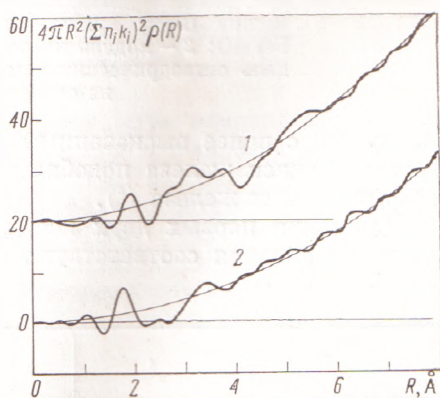


Рис. 1. Кривые радиального распределения атомов для расплавленных $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ при 1400°C (1) и V_2O_5 при 680°C (2)

со структурой на основе решетки Fe_3O_4 , так и комплексов FeO_6 (~40 мол. %), удовлетворительно совпадает с экспериментальной интерферепционной кривой (рис. 2). Площадь под первым максимумом (A_1) и суммарная площадь под тремя последующими координационными пиками (A_2), расположенными в интервале значений $r=2,4-4,2$ Å, соответствует величинам A_1 и A_2 , рассчитанным на основе принятой модели строения расплава (см. табл. 1). Данная модель строения жидкой закиси железа

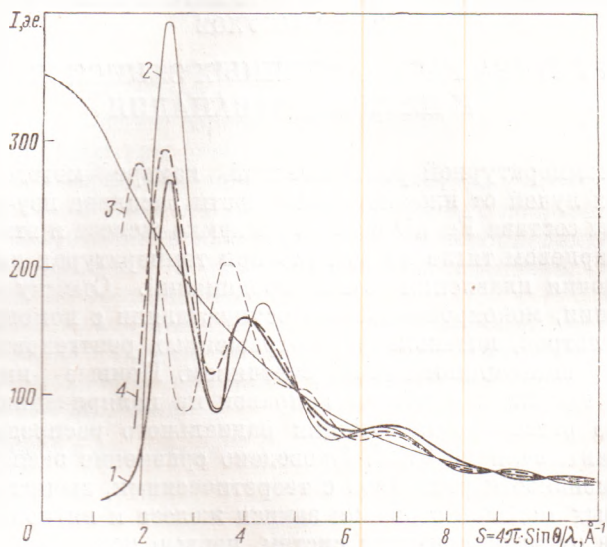


Рис. 2. Экспериментальная при 1400°C (1) и теоретические (2-4) кривые интенсивности для расплава $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$: 2 - модель на основе структуры Fe_3O_4 ; 3 - модель октаэдрических комплексов FeO_6 , 4 - аддитивная на основе кривых 2 и 3

согласуется с ранее высказанным мнением, что структура нестехиометрической закиси железа подобна кристаллической структуре Fe_3O_4 с избытком катионов железа (3).

Положения первых двух координационных пиков на ф.р. жидкой пятиокиси ванадия соответствуют усредненным значениям межатомных

Таблица 1

Соединение	r_1 , Å	r_2 , Å	r_3 , Å	r_4 , Å	A_1	A_2
FeO кристалл (1)	$(\text{Fe}-\text{O})_{\text{окт}}$ 2,15	$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}-\text{Fe} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 3,05	$\text{Fe}-\text{O}$ 3,72	$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}-\text{Fe} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 4,29		
Fe_3O_4 кристалл (1)	$(\text{Fe}-\text{O})_{\text{окт}}$ 2,06 $(\text{Fe}-\text{O})_{\text{тетр}}$ 1,85	$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}-\text{Fe} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 2,90 3,03	$\text{Fe}-\text{O}$ 3,26 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 3,42	$\left. \begin{array}{l} \text{O}-\text{O} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 4,12 3,53		
$\text{Fe}_{0,88}\text{O}$ расплав	1,95	$\sim 2,8$	$\sim 3,2$	$\sim 3,8$	1,9	10,1
Модель расплава $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$	$\text{Fe}-\text{O}$ 1,95 $\text{V}-\text{O}$ 1,59 1,78 1,88	$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}-\text{Fe} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 2,76 $\text{V}-\text{V}$ 3,08 3,39 3,56	$\text{Fe}-\text{Fe}$ 3,13 $\text{Fe}-\text{O}$ 3,37	$\left. \begin{array}{l} \text{Fe}-\text{Fe} \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \right\}$ 3,90	2,2	12,8
V_2O_5 кристалл (2)	2,02	$\text{V}-\text{O}$ 2,79 3,55 3,97			2,4	8,3
V_2O_5 расплав	1,85	$\text{V}-\text{O}$ 3,02 3,60 3,25			2,4	7,5

расстояний в кристаллической структуре V_2O_5 , попадающих под данные координационные максимумы.

Модельные расчеты для расплавленной пятиокиси ванадия проводили на основе кристаллической структуры V_2O_5 (тип Pmn)⁽²⁾. Эта структура состоит из слоев искаженных тригональных бипирамид, образованных атомами кислорода, внутри которых находятся атомы ванадия. Отдельные слои бипирамид связаны между собой наиболее удаленными от

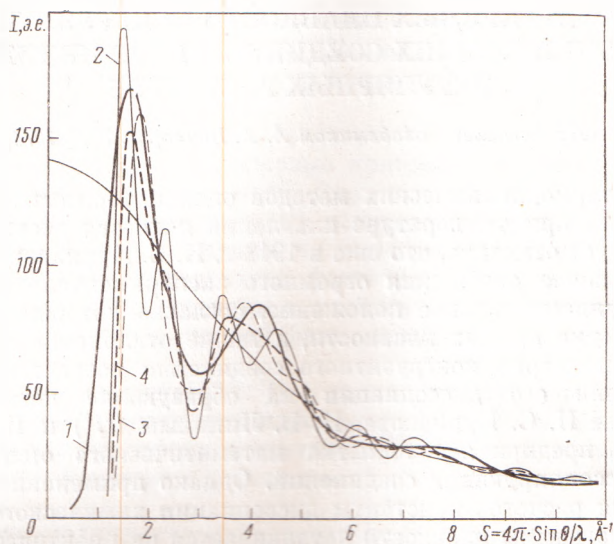


Рис. 3. Экспериментальная при 680°C (1) и теоретические (2-4) кривые интенсивности для расплава V_2O_5 : 2 - модель на основе кристаллической структуры V_2O_5 , 3 - двухмерные слои в структуре V_2O_5 , 4 - аддитивная на основе кривых 2 и 3

атома V атомами O ($2,79\text{ \AA}$). Таким образом, атом ванадия в кристаллической решетке окружен сильно искаженным кислородным октаэдром. Можно предположить, что при плавлении V_2O_5 частично происходит разрыв наиболее слабой связи V—O с образованием отдельных, не связанных между собой двухмерных слоев из бипирамид. Кривая интенсивности (рис. 3) и площади A_1 и A_2 (см. табл. 1), вычисленные в предположении одновременного присутствия в расплаве комплексов с объемной структурой V_2O_5 и двухмерных слоев (~ 50 мол.%), неплохо совпадают с экспериментом.

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
8 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М. Л., 1950. ² H. G. Bachman, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, Zs. Kristallogr., B. 115, 110 (1961). ³ W. L. Roth, Acta crystallogr., v. 13, 140 (1960).