

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОКИСЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров

Обсуждается возможность химического разложения окислов до металла и газообразного кислорода под давлением как вероятная альтернатива металлизации окислов.

1. На основании установленной закономерности [1] инверсии знака теплового эффекта реакций в открытых системах с неравным давлением на твердые и газовую фазы сделано предположение [2], что скачок сопротивления в опытах по металлизации может быть обусловлен не металлизацией окисла, а его разложением (восстановлением) до свободного металла и газообразного кислорода.

Для открытой системы с неравным давлением на фазы, независимыми переменными которой являются температура (T), давление на твердые фазы (P_s) и фугитивность газа (f_i), уравнение смещенного равновесия можно представить в виде [1]

$$\Delta H d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta V_s}{T} dP_s + R d \ln f_i = 0, \quad (1)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции, ΔV_s — изменение объема твердых фаз (например, для реакции $\text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_2$ $\Delta V_s = V_{\text{Si}} - V_{\text{SiO}_2}$).

Поскольку в рассматриваемой системе (окисел под давлением) давление на твердые фазы и давление (фугитивность) газа представляют собой независимые термодинамические параметры, то $P_s \neq P_{\text{O}_2}$. Газ находится под собственным давлением и $P_s > P_{\text{O}_2}$ — случай осмотической термодинамики. Таким образом, данная система рассматривается как открытая по отношению к кислороду, т. е. последний может обмениваться с кислородом окружающей среды. Восстановление окисла до металла и газообразного кислорода происходит при постоянной температуре и том P_s , когда фугитивность кислорода в системе превышает парциальное давление кислорода окружающей среды. Только в одном случае критическое давление (P_K) восстановления (разложения) не зависит от температуры — иллюстрация этого случая приведена на рис. 1. В точке пересечения кривых при $P_s = P_K$ энтальпия реакции равна нулю — происходит инверсия знака теплового эффекта.

При $P_s = P_K$ фугитивность кислорода не зависит от температуры и $\Delta H = 0$. Уменьшение f_{O_2} с ростом температуры при $P_s > P_K$ (рис. 1) свидетельствует о том, что реакции восстановления сопровождаются выделением тепла. Таким образом, эндотермические реакции при давлениях $P_s < P_K$ становятся экзотермическими при $P_s > P_K$ и наоборот, экзотермические реакции при давлениях $P_s < P_K$ становятся эндотермическими при $P_s > P_K$.

Следовательно, равенство нулю теплового эффекта реакции является индикатором того критического давления, при котором происходит восстановление окисла вследствие того, что при $P_s = P_K$ фугитивность кислорода в системе становится больше парциального давления кислорода воздуха.

2. В экспериментах по металлизации [3] производилось нагревание SiO_2 , находящегося в проводящем состоянии. При этом отмечалось, что сопротивление возрастает от $\sim 10^2$ ом до исходной величины $\sim 10^8 - 10^9$ ом. По мнению авторов [3] возвращение сопротивления окисла к исходной величине свидетельствует либо о неразложимости SiO_2 под давлением, либо о незначительном проценте разложения и предполагается, что скачкообразное увеличение сопротивления при нагревании проводящего SiO_2 указывает на наличие метастабильного проводящего SiO_2 .

Можно дать иное объяснение этому факту. При давлениях $P_s > P_K$ процесс разложения SiO_2 (и других окислов) становится экзотермическим и в соответствии с принципом Ле-Шателье разложению благоприят-

ствует не увеличение, но уменьшение температуры. Рост температуры приводит же к тому, что мы попадаем из поля устойчивости кремния (металл) в поле устойчивости окисла (диэлектрик) и, следовательно, сопротивление действительно должно возрасти. На рис. 2 приведены для иллюстрации расчеты f_{O_2} для реакции разложения стишовита $SiO_2(тв) = Si(тв) + O_2(г)$ для двух изобар: $P_s < P_K$ и $P_s > P_K$ и показаны поля устойчивости SiO_2 и Si .

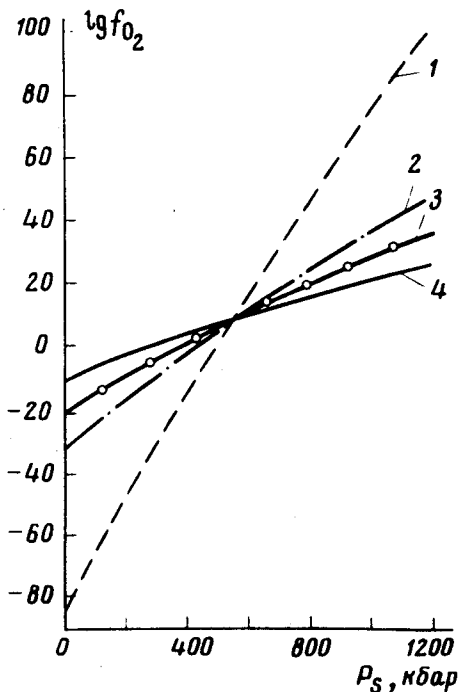


Рис. 1. Зависимость фугитивности кислорода для реакции $FeO(тв) = Fe(тв) + O_2(г)$ от температуры и давления. Изотермы: 1 - 298, 2 - 700, 3 - 1000, 4 - 1600 К

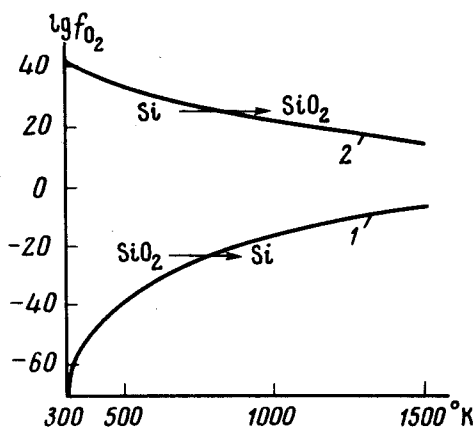
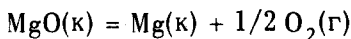
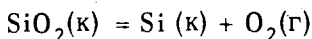
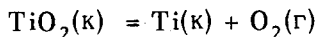
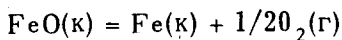


Рис. 2. Фугитивность кислорода для реакции $SiO_2(тв) = Si(тв) + O_2(г)$: 1 - изобара $P_s = 800$ кбар; 2 - изобара $P_s = 2000$ кбар. Стрелкой показаны поля устойчивости: SiO_2 - диэлектрик, Si - металл

Таким образом, из экспериментального факта - роста сопротивления окисла при нагревании, вероятно, нельзя сделать вывод о его металлизации при более низких температурах. Более того, эти экспериментальные данные подтверждают возможность разложения окислов

под давлением и изменение знака энтальпии процесса разложения вследствие перехода Si (металл) \rightarrow SiO₂ (диэлектрик) при повышении температуры.

3. Результаты расчетов тепловых эффектов реакций



по методике, описанной в [1, 2], приведены на рис. 3. Уравнения состояния окислов и элементов (кроме Mg) в виде $\int VdP$ рассчитаны нами из экспериментальных данных по статическому и ударному сжатию [4 – 8], уравнение состояния Mg рассчитано методом потенциалов [9].

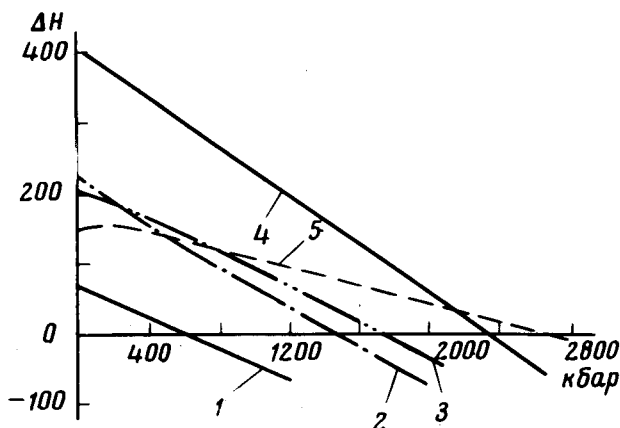
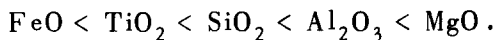


Рис.3. Тепловые эффекты реакций восстановления окислов (ΔH_{298}^P ккал/моль): 1 – FeO, 2 – TiO₂, 3 – SiO₂, 4 – Al₂O₃, 5 – MgO

Расчеты (рис. 3) показывают, что общая последовательность разложения окислов под давлением следующая



Величина давления разложения (восстановления) для этих окислов соответственно равна: 550, 1450, 1700, 2300 и 2600 кбар.

Эту последовательность можно сравнить с последовательностью окислов, переходящих под давлением в проводящее состояние по данным [10 – 12]: FeO < TiO₂ < SiO₂ < MgO и [13]: Al₂O₃ < SiO₂ < MgO. Из сравнения вытекает, что последовательность в давлениях разложения окислов практически такая же как и в давлениях перехода диэлектрик – металл. Суммируя все вышесказанное, предполагается, что в

экспериментах при высоких давлениях скачок сопротивления, вероятно, может относиться к процессу восстановления окислов до металла и газообразного кислорода¹⁾.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 декабря 1977 г.
После переработки
25 января 1978 г.

Литература

- [1] О.Л.Кусков, Н.И.Хитаров. ДАН СССР, 231, 1399, 1976.
- [2] О.Л.Кусков, Н.И.Хитаров. Сб. Фазовые переходы металл — диэлектрик, 31, М. — Львов, 1977.
- [3] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Б.В.Виноградов, В.П.Сакун, Г.Н.Степанов. Письма в ЖЭТФ, 20, 472, 1974.
- [4] Справочник физ. констант горных пород. М., изд. Мир, 1969.
- [5] Л.В.Альтшулер, И.И.Шарипджанов. Изв. АН СССР, сер. физика Земли, №3, 11, 1971.
- [6] Л.В.Альтшулер, М.А.Подурец, Г.В.Симаков и др. ФТТ, 15, 1436, 1973.
- [7] О.Л.Кусков. Геохимия, №8, 1975.
- [8] Н.К.Мао, Р.М.Белл. Preprint. Geophys. Lab. Carnegie Inst., USA, 1977.
- [9] И.А.Островский, И.А.Царевский, Г.Б.Бокий, Г.П.Горшков. Изв. АН СССР, сер. геол., №6, 18, 1977.
- [10] N.Kawai, A.Nishiyama. Proc. Jap. Acad., 50, 634, 1974.
- [11] N.Kawai, A.Nishiyama. Proc. Jap. Acad., 50, 72, 1974.
- [12] N.Kawai, S.Mochizuki. Phys. Lett., 36A, 54, 1971.
- [13] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Ю.А.Тимофеев, Б.В.Виноградов. Сб. Фазовые переходы металл - диэлектрик, 3, М. — Львов, 1977.
- [14] В.Н.Жарков, В.П.Трубицын, И.А.Царевский. Геодинамические исследования, №3, 5, М., изд. Наука, 1975.

¹⁾ Мы решили также проверить возможность разложения окислов на твердые фазы по реакции типа $MeO(тв) = Me(тв) + O(тв)$ с использованием уравнения состояния твердого кислорода, построенного методом потенциалов [9, 14] Расчеты проведены для закрытой системы с общим давлением на фазы в 2 Мбар при 298К. Свободная энергия реакций при данных P и T составляет примерно 300 ккал/моль для разложения SiO_2 (стишовит) и 200 ккал/моль для разложения MgO (периклаз). Отсюда ясно, что разложение окислов на твердые фазы термодинамически запрещено.