

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ (НА ПРИМЕРЕ ФЛОГОПИТА)

© 2023 г. А. А. Гусейнов\*

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал  
Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия*

\*E-mail: guseinov\_abdulla@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Предложен способ определения энергии образования вакансий в флогопите, основанный на анализе влияния ассоциированных в комплексы элементарных дефектов его кристаллической решетки на температурную зависимость его электропроводности. Показано существование линейной зависимости между температурой плавления и энергией образования вакансий для исследованных образцов флогопита с различным содержанием примесей. Проведена оценка зависимости полученных значений температуры плавления от содержания компонентов Al, Mg и F в образцах флогопита, которые при ассоциации в комплексы активируют процесс образования элементарных дефектов решетки.

DOI: 10.31857/S0040364423010192

### ВВЕДЕНИЕ

Данные о теплофизических свойствах минералов, в том числе температурах плавления и температурных интервалах, при которых эти материалы могут кристаллизоваться [1], востребованы на практике для диагностики термических характеристик, а именно в керамической и огнеупорной промышленности [1–4], при получении металлических и неметаллических материалов термическим или электрохимическим способами [2, 3]. Не менее важна информация о температуре плавления минералов при оценке термических характеристик геосфер Земли, в частности при решении проблем геотермии [5].

Существуют различные модели, описывающие сценарий процесса плавления твердых тел, что обуславливает актуальность его всестороннего изучения. Наряду с экспериментальными методами непосредственного измерения температуры плавления существуют косвенные методы ее расчета с использованием некоторых характеристик твердого тела. Известны формулы, основанные на различных модельных представлениях, которые позволяют качественно предсказывать температуры плавления тел. Согласно Линдемману [6], критерий плавления задается предельной амплитудой тепловых колебаний атомов, определяемой средним значением параметра решетки:

$$T_{\text{пл}} = 2\pi m c_L^2 a^2 q_D^2 k / h^2,$$

где  $\theta_D$  — температура Дебая,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — константа Больцмана,  $m$  — масса атома,  $a$  — средний размер элементарной ячейки,  $c_L$  — постоянная Линдемманна. Однако расчеты по этой формуле для простых веществ не обеспечивают хорошего количественного совпадения с экспериментальными данными.

Согласно теории, предложенной Гаврилиным [7], элементарный акт плавления связывается с возникновением разупорядоченных областей — кластеров — в кристаллической решетке в результате роста числа вакансий. Повышение давления “газа вакансий” в этих областях с ростом температуры приводит к их объединению, обуславливающему процесс плавления. Согласно этой вакансионно-кластерной модели процесса плавления и жидкого состояния, температура плавления представляется как

$$T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / (1.5 N_0 k),$$

где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления,  $\Delta H_{\text{пл}}$  — скрытая теплота плавления,  $N_0$  — число Авогадро. Эта формула нашла применение в основном для расчета температуры плавления металлов.

Впервые основные положения молекулярно-кинетической вакансионной теории были разработаны Френкелем [8]. Согласно данной теории, основным фактором, определяющим процесс плавления и изменения структуры жидкого состояния, является экспоненциальный рост энтропии системы, обусловленный возникновением

вакансий и уменьшением энергии их образования. При этом резкое возрастание концентрации элементарных дефектов (“дырок” [8]) в кристаллической решетке при увеличении температуры представляется как

$$c(T) = \exp(S_v/k) \exp(-E_v/(kT)),$$

где  $S_v$  — изменение энтропии, обусловленное образованием вакансий;  $E_v$  — энергия образования вакансий;  $T$  — абсолютная температура. Некоторые области в результате возникновения вакансий деформируются. При экспоненциальном увеличении числа дефектов происходит потеря устойчивости решетки — плавление из-за перекрытия этих областей. Модификации данной модели нашли применение для адекватной интерпретации результатов измерений различных термодинамических характеристик металлов при фазовом превращении кристалл—расплав.

Недостатком своей вакансионной модели плавления Френкель [8] считал необходимость ее уточнения для понимания механизма потери устойчивости кристаллической решетки, приводящей к плавлению при сравнительно небольших равновесных концентрациях вакансий в ней. Согласно критерию Пикте [9], плавление наступает при относительном изменении объема кристаллической решетки всего на 10%. Однако пока эту проблему удастся обойти, благодаря дальнейшему развитию дырочной теории Френкеля, путем введения новых модельных представлений и параметров, непосредственно характеризующих образование вакансий. Они в основном удовлетворяют положениям и критериям термодинамики конденсированных сред, в том числе критерию Пикте [9]. Значения таких параметров устанавливаются по экспериментальным данным об изменениях значений различных физических свойств непосредственно при плавлении. В результате изучения вопроса плавления металлов [10] было показано, что вывод о низких значениях концентрации вакансий связан с методами их оценки и ограниченностью числа исследованных объектов. При экспериментальном изучении диффузионных процессов в металлах получены результаты, приводящие к высоким значениям концентрации вакансий [11], которые согласуются с оценками [12]. На основе гипотезы о связи диффузии атомов с концентрацией вакансий автор [13] связал энергию делокализации атомов с энтальпией самодиффузии, а плавление с достижением этой энергией определенного критического значения, выше которого решетка оказывается неустойчивой и текучей. Считается, что делокализация атома является процессом, при котором происходит упругое флуктуационное смещение его из равновесного положения в узле кристаллической решетки без разрыва межатомных связей. Этот процесс предпо-

лагает наличие стадии возникновения упругой энергии делокализации атома, направленной против сил межатомного притяжения [14]. В области предплавления такой эффект обнаруживается [15] в кристаллах KCl (сильвин), в которых происходит формирование промежуточного атом-вакансионного состояния, т.е. наблюдается состояние флуктуационного смещения атомов из положения равновесия — делокализация. Так как энергия делокализации связана с энергией образования вакансий, то отмеченные процессы делокализации объясняют специфику поведения вакансий в кристалле, когда бурное развитие в решетке точечных дефектов вблизи точки плавления, по-видимому, является, скорее, следствием, чем причиной процесса плавления [16]. Поэтому вполне логичным представляется изучение взаимосвязи между энергией образования вакансий и температурой плавления. При этом установлено [17, 18], что энергия образования вакансий  $E_v$  для металлов с одинаковой структурой является величиной, прямо пропорциональной температуре плавления  $T_{пл}$ :

$$E_v = \gamma T_{пл}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры материала. Такая корреляционная связь была предсказана Френкелем [8] и Фриделем [19]. В настоящее время для определения энергии образования вакансий применяют как расчетные [20], так и экспериментальные методы, основанные на оценке изменения физических параметров [21].

Отмеченные выше модели механизмов плавления разработаны в основном применительно к металлам и простым веществам. Поскольку роль вакансий одинакова как в процессе плавления, так и в механизме ионной проводимости в минералах — диэлектриках, в настоящей работе за основу принято эмпирическое соотношение (1). Результаты настоящих исследований зависимости электропроводности флогопитов от температуры дают принципиальную возможность определения энергии образования вакансий. При этом принимается во внимание, что некоторые минералы при термическом воздействии разрушаются или видоизменяются еще до достижения температуры плавления, различные минералы в составе горной породы плавятся при разных температурах, т.е. плавление горной породы носит комплексный характер. Это в свою очередь повышает актуальность прогнозирования температуры плавления отдельного минерала косвенным методом, путем установления корреляции этого параметра с энергией образования вакансий, определяемой непосредственно из эксперимента для каждого вида минерала.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является минерал флогопит. Он относится к слоистым минералам, которые являются водными алюмосиликатами с ярко выраженной слоистой структурой, и его состав выражается формулой  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ . Уникальные физико-химические свойства флогопита обуславливают его применение в различных отраслях промышленности. Флогопит применяется для изготовления электроизоляционных прокладок, смотровых окон промышленных печей, деталей электронных приборов, шайб для авиасвечей, клееной электрической изоляции, рубероида, как наполнитель в резиновой промышленности, в производстве композиций с пластмассами или цементом. Большое количество мелкой слюды используется для выпуска слюдобумаг и слюдопласта. Флогопит также служит источником для получения некоторых редких металлов. Минерал отличается высокой термостойкостью: детали, выполненные из флогопита, выдерживают температуру 500–600°C, поэтому его используют для приготовления термостойких красок. Также необходимо отметить, что слюды являются одним из источников формирования термальных флюидов вследствие выделения гидроксидов OH при термических процессах в условиях земных недр.

Исследовано 10 образцов флогопита переменного химического состава из различных месторождений. Электропроводность образцов измерялась при постоянном токе по методике, описанной в [22]. Гомогенный образец для измерения изготавливался прессованием измельченного минерала в специальной матрице в форме диска диаметром 10 мм и толщиной около 1 мм. Следует отметить, что такой метод изготовления образца часто встречается в практике исследования электропроводности минеральных объектов. Контрольные измерения электропроводности, выполненные для одного материала как на прессованном образце, так и вырезанном из единого куска, показали хорошую сходимость результатов. Для предотвращения окисления блока электродов и образца измерительная ячейка с исследуемым образцом помещалась в камеру из кварцевого стекла, в которой создавался вакуум порядка 0.1 Па. Нагрев осуществлялся в трубчатой электропечи с бифилярной намоткой нагревателя. Электросопротивление образца измерялось высокоомным мостом Р-4053 и тераомметром Е6-13А, погрешность определения удельной электропроводности не превышала 3%. Надежный и постоянный во времени контакт электродов с образцом обеспечивался созданием прижимного усилия порядка 15 кг. Измерения проводились в интервале температур 100–1000°C. Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара. Экспериментальные точки снимались через интервалы, не превышающие 50°C.

Энергия активации определяется по температурной зависимости удельной ионной проводимости  $\sigma_i$  для диэлектриков

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp(-E_0/(kT)), \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_0$  — энергия активации носителей зарядов. Логарифмируя выражение (2)

$$\ln \sigma_i = \ln \sigma_0 - E_0/(kT), \quad (3)$$

а затем представляя (3) через десятичные логарифмы и в координатах  $\lg \sigma_i = f(1000/T)$ , по тангенсу угла наклона  $\varphi$  можно получить значение энергии (эВ) активации носителей зарядов в виде

$$E_0 = 0.2 \text{tg} \varphi. \quad (4)$$

Здесь  $\text{tg} \varphi = -0.43 E_0/k$ . Это справедливо как для собственной, так и для примесной проводимости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании электрических свойств силикатных минералов установлена выполнимость фундаментальных закономерностей, характерных для ионной проводимости кристаллов, полная характеристика которых приведена в работе [23]. На рис. 1 представлена типичная температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  нескольких образцов флогопита в системе координат  $\lg \sigma - f(1000/T)$ , которая характерна [24] для ионной проводимости кристаллов с иновалентной примесью. Согласно полученным результатам, для удельной электропроводности флогопитов наблюдаются три температурные области: область собственной проводимости I и области примесной проводимости II и III. Предметом настоящего рассмотрения являются области I и II. Полная картина температурной зависимости электропроводности флогопитов с участием ассоциированных в комплексы элементарных дефектов решетки в области III приведена в [22]. Кривая 5 на рис. 1 схематически показывает общий характер расположения отмеченных температурных областей проводимости таких кристаллов, их расположение относительно оси проводимости носит условный характер.

При температурах, соответствующих области II, проводимость осуществляется посредством вакансий, в основном имеющих примесную природу и изначально существующих в кристалле, а их миграция происходит посредством энергии активации движения.

Соответствующее уравнение электропроводности для этого случая имеет вид

$$\sigma_{II} = \sigma_{02} \exp(-E_{дв}/(kT)),$$

где  $E_{дв}$  — энергия, необходимая для движения вакансий.

При достижении температурной области собственной проводимости I доминирующая роль в

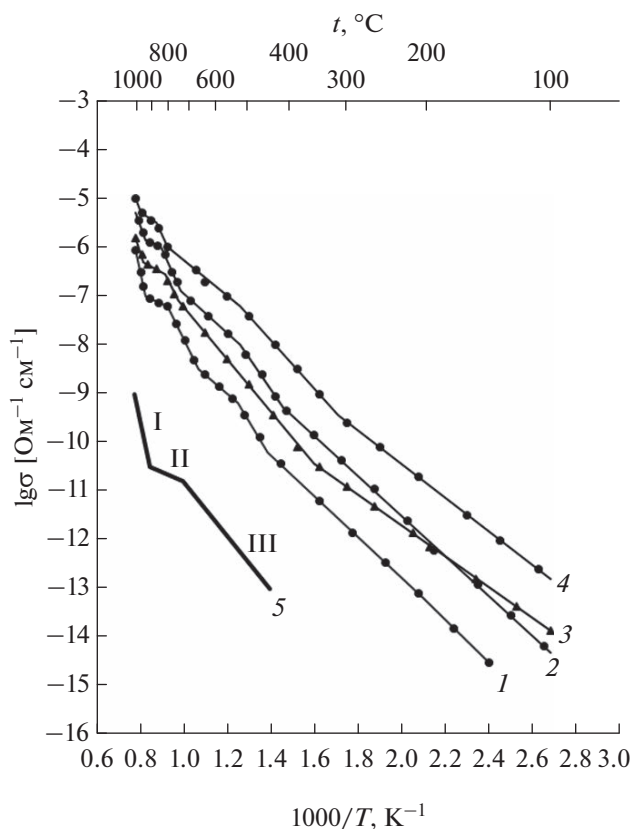


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  флогопитов от температуры: 1–4 – образцы, 5 – общая схема.

электропроводности диэлектриков переходит к вакансиям, возникающим в кристалле при термической активации, число которых увеличивается по экспоненте при росте температуры. Для этого случая уравнение электропроводности представляется как

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \exp(-(E_v/2 + E_{дв})/(kT)) = \sigma_{01} \exp(-E_{собр}/(kT)), \quad (5)$$

где  $E_{собр}$  – энергия активации собственной проводимости. Здесь энергия активации собственной проводимости складывается из энергии образования вакансии  $E_v/2$ , составляющей половину энергии образования полного дефекта Шоттки, и энергии движения вакансии  $E_{дв}$ .

По результатам исследования (рис. 1), на основании выражения (4) определяются величины  $E_{дв}$  (в области II) и  $E_{собр}$  (в области I). Далее по выражению (5) определяется

$$E_v = 2(E_{собр} - E_{дв}).$$

Для десяти исследованных образцов флогопита значения энергии образования дефектов Шоттки  $E_v$  лежат в интервале 2.30–3.20 эВ. Для кристал-

лов, обладающих ионной проводимостью, в работе [17] получено уравнение, подобное (1), из которого следует необходимая формула для температуры плавления по шкале Цельсия, где энергия выражена в эВ:

$$t_{пл} = 10^3(E_v/2.14). \quad (6)$$

Роль этого выражения при изучении термических свойств минералов значительна, так как термин “ионный кристалл” обычно используется для обозначения соединений с преобладающей ионной связью. Согласно современным представлениям в минералогии, ионная модель применима [25] даже для минералов с низким значением ионного типа межатомной связи.

Вычисленные по формуле (6) значения температуры плавления лежат в пределах 1075–1495°C, что приемлемо согласуется с интервалом 1145–1400°C, определенным в [4] по результатам термических исследований. Установлено, что при построении зависимости температуры плавления от энергии образования вакансий экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую (рис. 2), поскольку

$$t_{пл}/E_v = \text{const} = 0.467 \times 10^3.$$

Несомненно, что различия в температуре плавления разных образцов флогопита зависят в значительной степени от их химического состава, так как при всей однотипности кристаллической структуры минерала всегда имеются различия в составе ионов кристаллографических позиций, вследствие изоморфных замещений. Поэтому рассмотрим зависимость полученных значений температур плавления от содержания некоторых элементов, определяющих свойства в этих минералах.

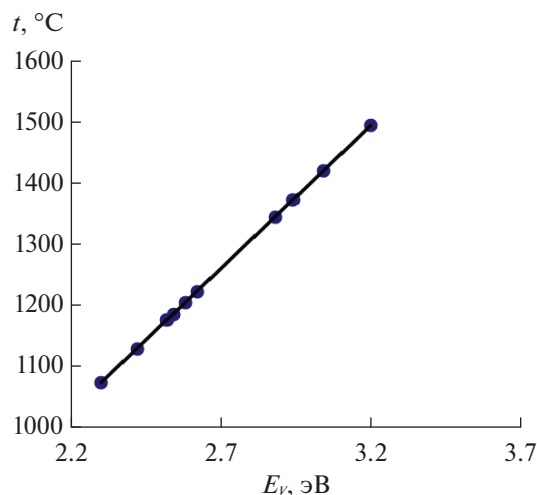
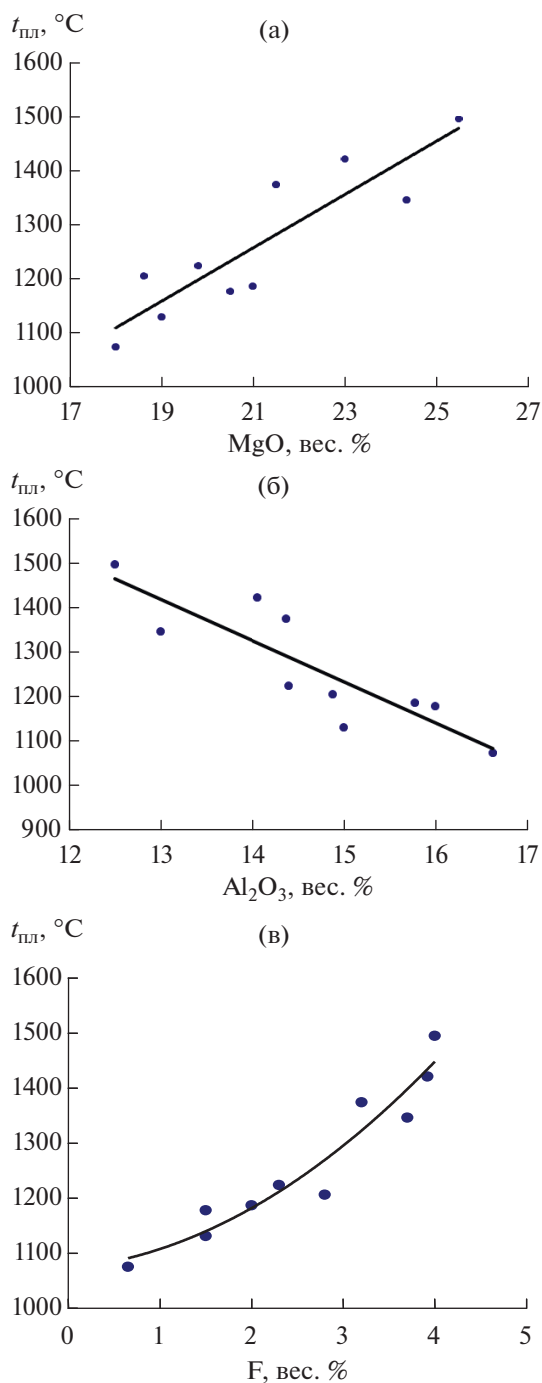


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от энергии образования вакансий во флогопитах.



**Рис. 3.** Зависимость температуры плавления флогопитов от содержания следующих соединений: (а) —  $MgO$ , (б) —  $Al_2O_3$ , (в) —  $F$ .

На рис. 3а показано, что повышение содержания  $MgO$  — главного элемента в октаэдрической координации минерала, приводит к росту температуры плавления. Уникальная термостойкость флогопита, по сравнению с другими слюдами, в работе [26] объясняется наличием в его кристаллической решетке ионов с почти одинаковыми радиусами при значительном преобладании ионов  $Mg^{+}$ .

На рис. 3б представлена зависимость температуры плавления флогопитов от содержания  $Al_2O_3$ . Наблюдаемое уменьшение температуры плавления обусловлено особенностями изоморфного замещения атомов кремния (с ионным радиусом  $0.40 \text{ \AA}$ ) более крупными атомами алюминия (с ионным радиусом  $0.54 \text{ \AA}$ ) в тетраэдрических позициях, которое приводит к уменьшению энергии кристаллической решетки. Как известно, с уменьшением энергии решетки температура плавления структурно-сходных соединений уменьшается [27], что соответствует результатам настоящего исследования.

Для октаэдрических позиций в структуре флогопита характерно замещение гидроксильной группы  $OH$  атомами фтора  $F$ , что приводит к изменению физических свойств минерала, особенно его термостойкости [26]. При исследовании температурной зависимости электропроводности флогопитов показано, что характер изменения проводимости в области  $350^\circ C$  зависит [27] от механизмов делокализации протонов гидроксильных групп и дегидроксидации в октаэдрическом слое, что может служить критерием термической устойчивости. Здесь необходимо отметить, что делокализация протона понимается как уход иона водорода от иона кислорода, при этом последний остается в прежней позиции. Поэтому замещение гидроксильной группы атомом фтора в октаэдрическом слое повышает термическую устойчивость флогопита. Результаты авторского исследования с достаточной достоверностью находятся в согласии с данными положениями. На рис. 3в представлена зависимость, которая демонстрирует довольно резкое возрастание определенных в настоящей работе значений температур плавления от содержания фтора  $F$ . Как известно, определяющая роль в формировании и последующих изменениях слюдяных минералов принадлежит октаэдрам, поэтому принципиально возможным представляется синтез флогопитов, обогащенных фтором, для создания синтетических слюд, устойчивых к термическим воздействиям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов флогопита в интервале температур  $100\text{--}1000^\circ C$  в областях собственной и примесной проводимости определены значения энергий образования вакансий, находящиеся в интервале  $2.30\text{--}3.20 \text{ эВ}$ . На основании полученных данных вычислены температуры плавления для десяти образцов флогопита, которые находятся в пределах  $1075\text{--}1495^\circ C$  и согласуются с диапазоном  $1145\text{--}1400^\circ C$ , соответствующим экспериментальным результатам исследований по плавкости этих минералов.

Установлено, что при построении зависимости температуры плавления от энергии образования вакансий во флогопитах экспериментальные

точки хорошо ложатся на прямую, согласно [4]. Вариация значений температуры плавления флогопитов объясняется кристаллохимическими особенностями образцов. Возрастанию содержания  $\text{MgO}$  соответствует повышение  $t_{\text{пл}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), что объясняется значительным преобладанием ионов  $\text{Mg}^{+}$  в октаэдрических позициях кристаллической решетки. Понижение температуры плавления при возрастании содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  объясняется уменьшением энергии кристаллической решетки вследствие изоморфного замещения атомов кремния более крупными атомами алюминия.

Установлено, что замещение гидроксильной группы атомом фтора в октаэдрическом слое значительно повышает температуру плавления флогопитов. Поскольку определяющая роль в формировании и последующих изменениях структуры слоистых минералов принадлежит октаэдрам, возникает принципиальная возможность синтеза флогопитов, обогащенных фтором, для создания синтетических термостойких слюд.

Преимуществом предлагаемого способа определения температуры плавления относительно других методов, где расчеты основаны на некоторых обобщенных параметрах материала, является использование значения энергии образования вакансии, полученного по результатам исследования электропроводности конкретного образца флогопита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
2. Делицын Л.М., Батенин В.М. Термодинамика расплавов в основе технологии переработки богатейших редкометалльных руд Томторского месторождения // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 634.
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
4. Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. М.: Недра, 1992. 489 с.
5. Тихонов А.Н., Любимова Е.А., Власов В.К. Об эволюции зон плавления в термической истории Земли // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 2. С. 338.
6. Lindemann F.A. The Calculation of Molecular Vibration Frequencies // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609.
7. Гаврилин И.В. О механизме образования жидких литейных сплавов и их наследственности // Литейное производство. 1999. № 1. С. 7.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. Путилов К.А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
10. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крысталь А.П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Гладких Н.Т. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
11. Крафтмахер Я.А., Стрелков П.Г. Об энергии образования и концентрации вакансий в металлах // ФТТ. 1966. Т. 8. № 4. С. 1049.
12. Магомедов М.Н. О вычислении энтропии и объема образования вакансий // Изв. РАН. Сер. Металлы. 1992. № 5. С. 73.
13. Магомедов М.Н. О критерии фазового перехода кристалл—жидкость // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93.
14. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123.
15. Машикина Е.С., Бормонтов Е.Н. Эффект динамического наноструктурирования вблизи точки плавления  $\text{KCl}$  // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 4(40). С. 463.
16. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
17. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ч. I. 451 с.
18. Gorecki T. Vacancies and a Generalised Melting Curve of Metals // High Temp.—High Press. V. 11. № 6. P. 683.
19. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 644 с.
20. Магомедов М.Н. О вероятности образования вакансий // ТВТ. 1989. Т. 27. № 2. С. 279.
21. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 30 с.
22. Гусейнов А.А., Гаргацев И.О., Габитова Р.У. Исследование электропроводности флогопитов при высоких температурах // Физика Земли. 2005. № 8. С. 79.
23. Гусейнов А.А. Исследование электропроводности минералов класса слоистых силикатов и горных пород в зависимости от температурного и кристаллохимического факторов. Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ РАН, 2012. 38 с.
24. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 220 с.
25. Burghman Ch. The Ionic Model: Perceptions and Realities in Mineralogy // Amer. Miner. 1990. V. 75. № 5—6. P. 443.
26. Повидайтис М.М., Органова И.И. К вопросу о составе и свойствах слюд // Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана. 1963. Вып. 14. С. 140.
27. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высшая школа, 2007. 301 с.