

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 541.122:536.7

¹В.С. Судацова, д.х.н., проф.
²І.О. Гончаров, к.т.н., с.н.с.
³В.І. Галініч, к.т.н.
⁴Д.Д. Міщенко, к.т.н., с.н.с.
⁵Н.О. Шаркіна, к.х.н., с.н.с.
⁶В.Г. Кудін, к.ф.-м.н.
⁷М.О. Шевченко, студ.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОДВІЙНИХ СИСТЕМ MgO – Al₂O₃, MgO – SiO₂, MgO – CaF₂, Al₂O₃ – SiO₂, Al₂O₃ – CaF₂, SiO₂ – CaF₂

^{1,6,7}Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

^{2,3,4}Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона

⁵Національний авіаційний університет

¹E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

⁵E-mail: natsharu@i.ua

⁶E-mail: kudin@univ.kiev.ua

⁷E-mail: maximshevch@ukr.net

Розглянуто методику прогнозування термодинамічних властивостей розплавів із координат ліквідусу діаграми стану в області рівноваг твердий компонент – розчин, за якою розраховані енергії змішування Гіббса в подвійних системах MgO – Al₂O₃, MgO – SiO₂, MgO – CaF₂, Al₂O₃ – SiO₂, Al₂O₃ – CaF₂, SiO₂ – CaF₂. Для областей рівноваги квазібінарна сполука (MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, Al₆Si₂O₁₃) – рідкий розчин при розрахунках використано рівняння Хауффе–Вагнера. Одержані дані узгоджуються з літературними. Значні від'ємні значення енергій Гіббса змішування характерні для систем MgO – Al₂O₃, MgO – SiO₂, що підтверджується утворенням у цих системах стабільних сполук. Установлено, що розроблена методика може бути застосована для складних в експериментальному відношенні систем і дозволяє отримати велику кількість термодинамічних даних.

Ключові слова: активність, діаграми стану, координати ліквідуса, парціальна мольна енергія Гіббса, подвійні оксидно-фторидні системи, розплави, термодинамічні властивості.

Постановка проблеми

Оксидні розплави широко використовують у металургії та зварюванні. Дослідження їх фізико-хімічних властивостей є складним через агресивність і тугоплавкість. Останніми роками розробляються теоретичні методи прогнозування термодинамічних властивостей таких розплавів з використанням аналогічних даних для твердих сполук і фазових рівноваг.

Методика виконання

У роботі [1] розроблено методику прогнозування термодинамічних властивостей розплавів із координат ліквідусу діаграм стану в

області рівноваги твердий компонент – розчин, які описуються такими рівняннями:

$$(\mu_1^l)_{T_p} = (\mu_1^{so})_{T_p};$$

$$\mu_1^{l_0} + RT_p \ln a_1^l = (\mu_1^{so})_{T_p}; \quad (1)$$

$$RT_p \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{пл.})_{1, T_p} - RT_p \ln x_1^l; \quad (2)$$

$$\Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^l = -\Delta G_{пл., 1} - RT \ln x_1^l.$$

Через те, що для розглянутих подвійних оксидних розплавів області вказаних рівноваг невеликі, скористаємося тільки рівняннями (1), (2).

Розрахунок енергій Гіббса у подвійних граничних системах MgO – Al₂O₃, MgO – SiO₂, MgO – CaF₂, Al₂O₃ – SiO₂,

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ з діаграм стану в області рівноваги чистий твердий компонент – рідкий розчин здійснювався за рівнянням

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta S_{\text{пл}}(T_{\text{лік}} - T_{\text{пл}}),$$

де $\Delta \bar{G}_i$ – парціальна мольна енергія Гіббса компонента i ;

$\Delta S_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ – ентропія та температура плавлення чистого компонента i ;

$T_{\text{лік}}$ – температура ліквідусу.

Активності другого компонента можна знайти інтегруванням рівняння Гіббса–Дюгема:

$$x_1 d \ln(a_1) + x_2 d \ln(a_2) = 0.$$

Для області рівноваги тверда квазібінарна сполука (MgAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) – рідкий розчин – можна використовувати рівняння Хауффе–Вагнера

$$\Delta \mu_1(T, x_2) = \Delta S_{\text{пл}} \times \left\{ -\frac{x_2}{x_2 - y_2} \Delta T - y_2 \int_{y_2}^{x_2} \frac{\Delta T}{(x_2 - y_2)^2} dx_2 \right\},$$

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{лік}}.$$

де $\Delta \mu_1(T, x_2)$ – зміна хімічного потенціалу компонента 1 при температурі T і концентрації другого компонента в розплаві x_2 (стандартний стан – компонент у квазібінарній сполуці);

y_2 – мольна частка компонента 2 у квазібінарній сполуці.

Для систем $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{CaF}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$, на діаграмах стану яких наявні області розшарування розплавів, можна використовувати співвідношення

$$a_i(x_1) = a_i(x_2),$$

де x_1 , x_2 – мольні частки компонента i в розчинах, які знаходяться в рівновазі між собою, а також

$$\frac{da_i}{dx_i} = 0,$$

$$\frac{d^2 a_i}{dx_i^2} = 0 \quad (3)$$

для критичної точки розшарування.

Знаючи, що

$$\Delta \bar{G}_i^H + RT \ln x_i = \Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i,$$

можна знайти $\Delta \bar{G}_i^H$ для рідких сплавів подвійних граничних систем у всьому концентраційному інтервалі, а з них – інтегральні надлишкові енергії Гіббса:

$$\Delta G^H = \sum \Delta \bar{G}_i^H x_i.$$

За наявності на діаграмі стану невеликих областей рівноваги твердий компонент – розчин – необхідно екстраполювати отримані термодинамічні властивості на весь концентраційний інтервал, що може погіршувати точність розрахунків.

Рівняння Хауффе–Вагнера потребує знання ентропії плавлення квазібінарної сполуки, яка не завжди відома з достатньою точністю.

Припустимо, що надлишкова енергія Гіббса є функцією концентрації та температури.

Задавши для цього яку-небудь залежність, наприклад поліном Редліха–Кістера, розраховуємо лінію ліквідусу діаграми стану в області рівноваги твердий компонент – розчин як межу областей виконання умов:

$$\Delta G_{\text{кр}}(A) = T \Delta S_{\text{пл}}(A) - \Delta H_{\text{пл}}(A) < \mu_{A_i}$$

або

$$\Delta G_{\text{кр}}(B) = T \Delta S_{\text{пл}}(B) - \Delta H_{\text{пл}}(B) < \mu_{B_i},$$

в області рівноваги тверда квазібінарна сполука – розчин – умови:

$$\Delta_i G(A_{i_n} B_{i_n})^s - \frac{i_n \Delta G_{\text{кр}}(A) + j_n \Delta G_{\text{кр}}(B)}{i_n + j_n} < \frac{\mu_{A_i} i_n + \mu_{B_i} j_n}{i_n + j_n}.$$

Межі цих областей можна знайти методом бінарного пошуку, обравши на початку температурний інтервал, який гарантовано містить температуру ліквідусу при цьому складі, і зменшуючи його вдвічі з кожною ітерацією.

У критичній точці повинні виконуватися співвідношення (3).

Діаграма, розрахована для цієї концентраційно-температурної залежності $\Delta \bar{G}_i^H$, а також ентальпії та ентропії плавлення квазібінарних сполук, відрізняється від отриманої експериментально.

Просумувавши квадрати різниць розрахованих і експериментальних температур

ліквідусу для кількох складів, отримуємо деяке невід'ємне число.

Різними методами, наприклад введенням невеликих варіацій функції $\Delta \bar{G}_i''(x, T)$ або властивостей квазібінарних сполук, можна зменшити це число до певного мінімуму (теоретично до нуля), що означає повне узгодження розрахованої діаграми стану з експериментальною.

Для виконання цих розрахунків була написана спеціальна програма.

Активності компонентів розплавів вивчених подвійних систем за 1800 К, розраховані за описаною методикою, показано на рис. 1.

Отримані інтегральні енергії Гіббса змішування в перерахунку на температуру 1800 К показано на рис. 2.

Згідно з розрахунками, значні від'ємні значення енергій Гіббса змішування характерні для систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, що підтверджується утворенням у цих системах стабільних сполук.

Для решти систем відмінність термодинамічних властивостей розчинів від ідеальних є достатньо невеликою.

Для перевірки коректності отриманих даних мас-спектрометричним методом порівнюємо їх з літературними [2–7] (рис. 3, 4).

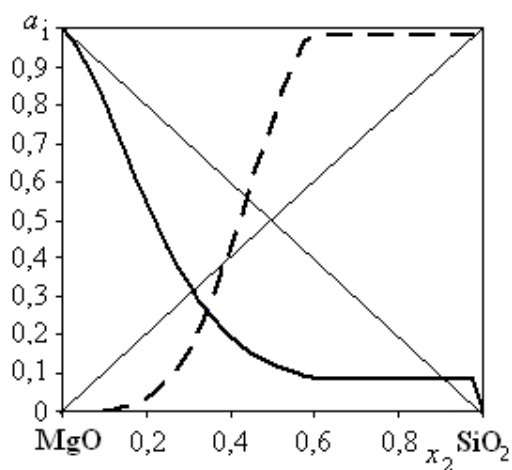
Як розраховані для 1800 К, так і знайдені експериментально різними авторами енергії Гіббса змішування розплавів $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ досягають мінімуму – 20 кДж/моль при $0,35 < x_{\text{SiO}_2} < 0,4$, тобто вони дуже добре узгоджуються між собою.

Енергії Гіббса змішування розплавів $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, визначені за більш високих температур (2200–2400 К), є більш від'ємними, ніж розраховані нами для 1800 К.

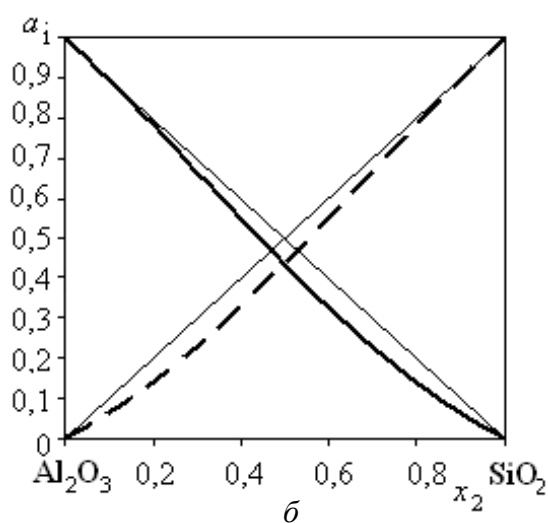
Однак вони проявляють значну температурну залежність, у яку добре вкладаються і отримані нами дані (рис. 5).

Висновки

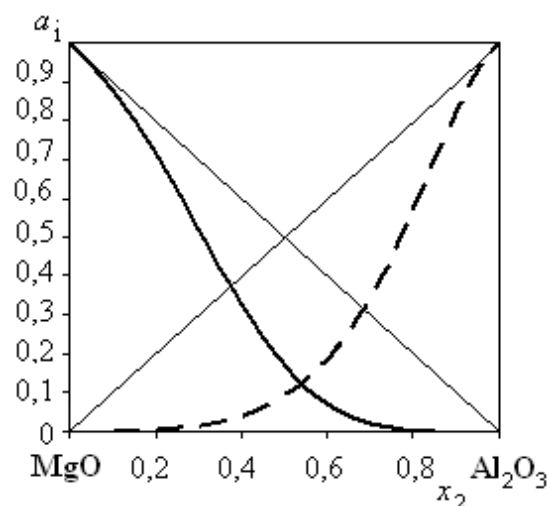
Запропоновано методику розрахунку термодинамічних властивостей подвійних рідких сплавів із координат лінії ліквідусу відповідних діаграм стану.



а



б



в

Рис. 1. Активності компонентів розплавів подвійних систем $\text{MgO} - \text{SiO}_2$:

а: (— MgO , - - SiO_2), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
 б: (— Al_2O_3 , - - SiO_2), $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
 в: (— MgO , - - Al_2O_3) за 1800 К

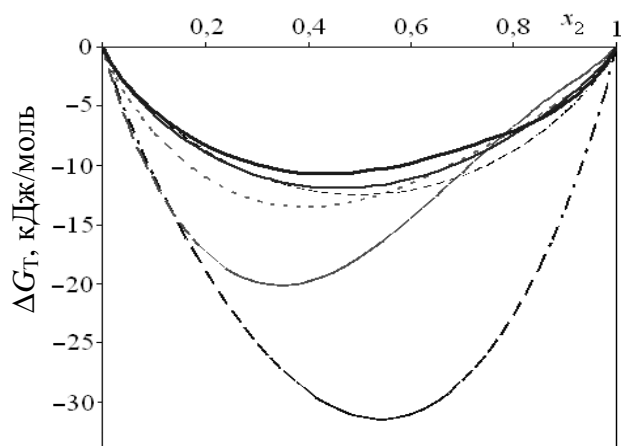


Рис. 2. Енергії Гіббса змішування розплавів подвійних систем:

- — — MgO – Al₂O₃;
- — — MgO – SiO₂;
- ■ ■ — MgO – CaF₂;
- · - · - Al₂O₃ – SiO₂;
- — — Al₂O₃ – CaF₂;
- — — SiO₂ – CaF₂

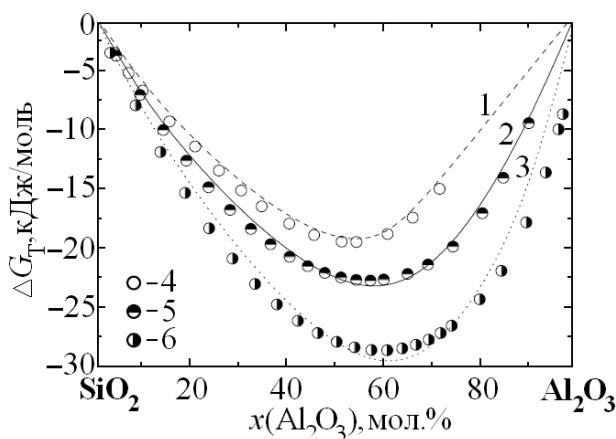


Рис. 4. Енергії Гіббса змішування розплавів системи Al₂O₃ – SiO₂:

- 1, 4 – T = 2200 К;
- 2, 5 – T = 2300 К;
- 3, 6 – T = 2400 К

Для розплавів подвійних систем MgO – Al₂O₃ і MgO – SiO₂ характерні значні від'ємні значення енергій Гіббса змішування, що підтверджується утворенням у цих системах стабільних сполук. Для решти систем відмінність термодинамічних властивостей розчинів від ідеальних є достатньо невеликою.

Отримані дані добре узгоджуються з літературними.

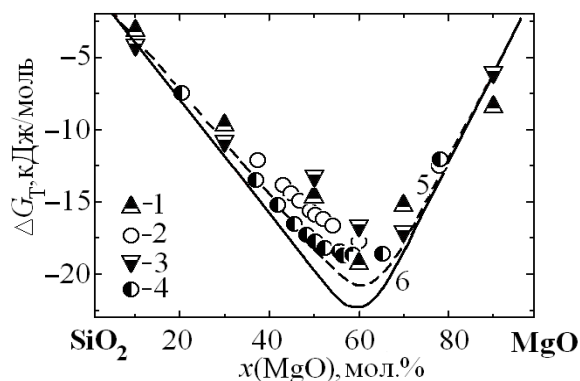


Рис. 3. Енергії Гіббса змішування розплавів MgO – SiO₂:

- 1 – T = 1770 К;
- 2, 5 – T = 1873 К;
- 3 – T = 1890 К;
- 4 – T = 1973 К

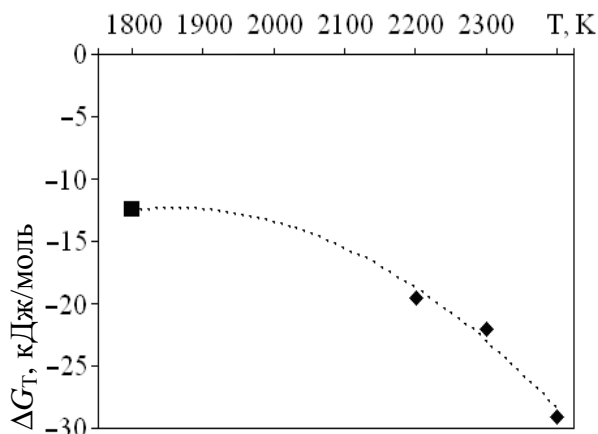


Рис. 5. Температурна залежність мінімуму енергій Гіббса змішування розплавів системи Al₂O₃ – SiO₂:

- – дані дослідження;
- ◆ – дані з робіт [3; 8]

Література

1. *Судаццова В.С.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей / В. С. Судаццова, В.А. Макара, В.Г. Кудін. – К., 2005. – 211 с.
2. *Шорников С.И.* Термодинамические свойства расплавов системы MgO – SiO₂ / С.И. Шорников // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2006. – №1 (24). – С. 230–234.

3. Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С.И. Шорников // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2004. – №1 (22). – С. 189–192.
4. In-Ho, Jung; Deckerov, S.A.; Pelton, A.D. 2004. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, and $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ systems. – Journal of Phase Equilibria and Diffusion. Vol. 25, N 4: 329–345.
5. Kambayashi, S.; Kato, E. J. 1983. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry. – Chem. Thermodyn. Vol. 15, N 6: 701–707.
6. Kambayashi, S.; Kato, E. J. 1984. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K. – Chem. Thermodyn. Vol. 16, N 2: 241–248.
7. Stolyarova, V.L.; Lopatin, S.I.; Bondar, V.V. 2004. Thermodynamic properties of the $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ system by high-temperature mass spectrometry. – Dokl. Phys. Chem. Vol. 399, N 1: 82–84.
8. Шорников С.И. Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. И. Шорников, И.Ю. Арчаков // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 5. – С. 783–788.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2011.