

Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы CaO—Al₂O₃—SiO₂

И. А. Гончаров, Н. Г. Кобылинская*

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев,
e-mail: goncharovia@ukr.net

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

Сделан прогноз термодинамических свойств шлаковой системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ из аналогичных данных для входящих в нее двойных подсистем. Расчеты термодинамических свойств расплавов указанной системы выполнены по одной из самых применяемых моделей Редлиха—Кистера. Установлено, что достигнуто хорошее согласие рассчитанных нами данных с экспериментальными из литературы.

Ключевые слова: термодинамические свойства, расплавы, двойные граничные подсистемы, CaO—Al₂O₃—SiO₂.

Экспериментальные методы исследований оксидных расплавов довольно сложны ввиду высокой агрессивности и тугоплавкости последних. Поэтому в последние годы разрабатываются и находят широкое применение теоретические методы прогнозирования термодинамических свойств таких расплавов с использованием аналогичных данных для двойных граничных подсистем, твердых соединений и фазовых равновесий. Для прогнозирования термодинамических свойств шлаковой системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ необходимо провести оценку аналогичных данных для входящих в нее двойных подсистем. Ранее нами проанализированы термодинамические свойства расплавов двойных систем CaO—Al₂O₃, CaO—SiO₂, Al₂O₃—SiO₂ [1—3]. Предметом данной работы являются расчеты термодинамических свойств системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ по одной из самых применяемых моделей Редлиха—Кистера [4]. Это обусловлено тем, что в этих моделях все граничные подсистемы используются с одинаковым вкладом.

Полученные нами ранее зависимости избыточных энергий Гиббса смешения жидких сплавов двойных систем CaO—Al₂O₃, CaO—SiO₂, Al₂O₃—SiO₂ описаны такими полиномиальными функциями:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{CaO-Al}_2\text{O}_3}^{\text{ex}} &= x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \left(1 - x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \right) \left(-103,4 - 256,6 x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 595,5 x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - 300,4 x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^3 \right) = \\ &= x_{\text{CaO}} x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \left(-T \left(3,5 - 38,1 x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 108,6 x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - 65,4 x_{\text{Al}_2\text{O}_3}^3 \right) - \right. \\ &\quad \left. -120,4 - 56,8 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \right) + 36,2 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \right)^2 - 37,6 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \right)^3 \right) \\ \Delta G_{\text{CaO-SiO}_2}^{\text{ex}} &= x_{\text{SiO}_2} \left(1 - x_{\text{SiO}_2} \right) \left(-98,2 - 137,4 x_{\text{SiO}_2} + 217,2 x_{\text{SiO}_2}^2 + 33,6 x_{\text{SiO}_2}^3 \right) = \\ &= x_{\text{CaO}} x_{\text{SiO}_2} \left(-108,4 - 52,5 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{SiO}_2} \right) + 66,9 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{SiO}_2} \right)^2 - 4,2 \left(x_{\text{CaO}} - x_{\text{SiO}_2} \right)^3 \right) \\ \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2}^{\text{ex}} &= -9 x_{\text{SiO}_2} \left(1 - x_{\text{SiO}_2} \right) = -9 x_{\text{Al}_2\text{O}_3} x_{\text{SiO}_2} \end{aligned}$$

© И. А. Гончаров, Н. Г. Кобылинская, 2015

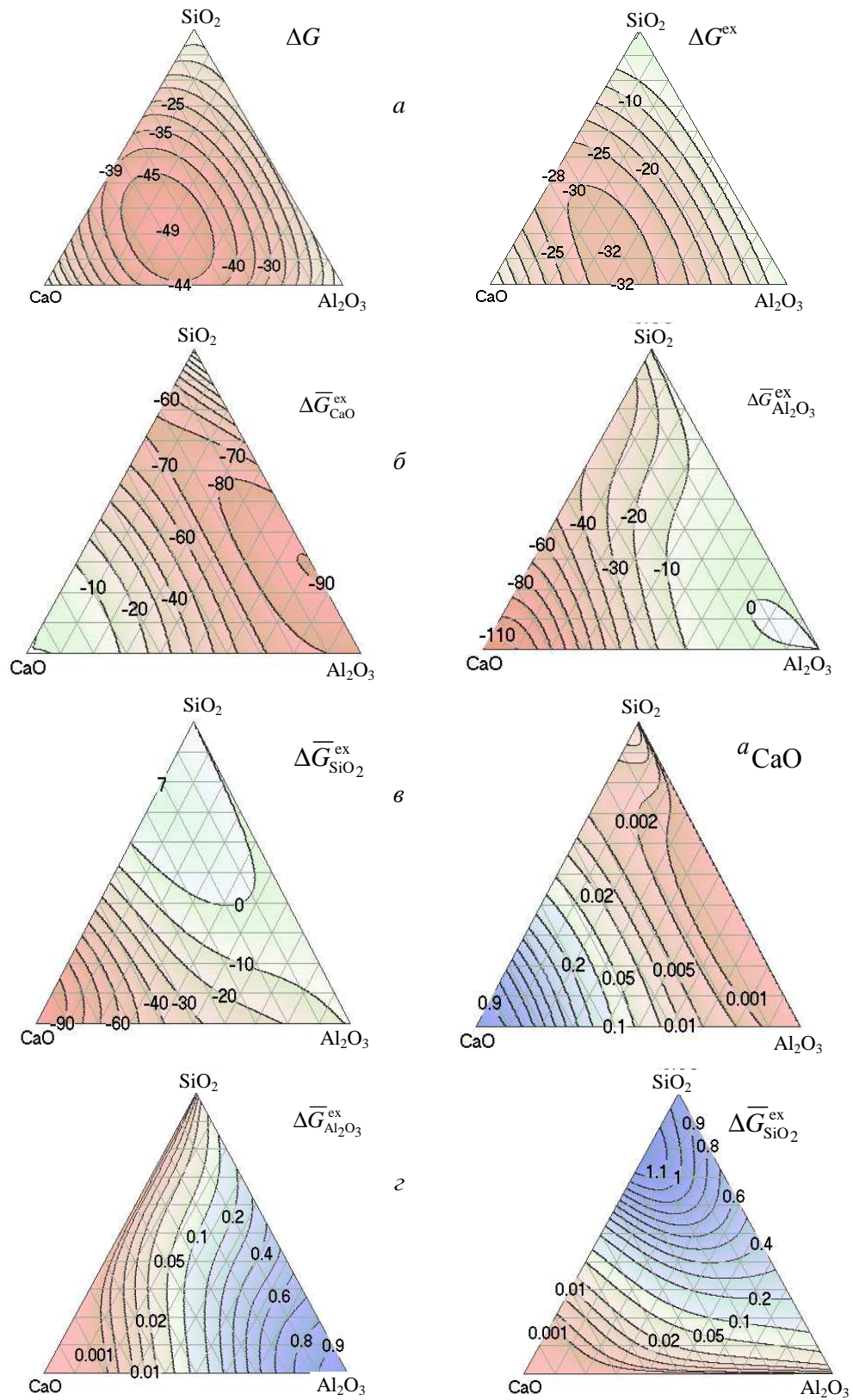


Рис. 1, а—z.

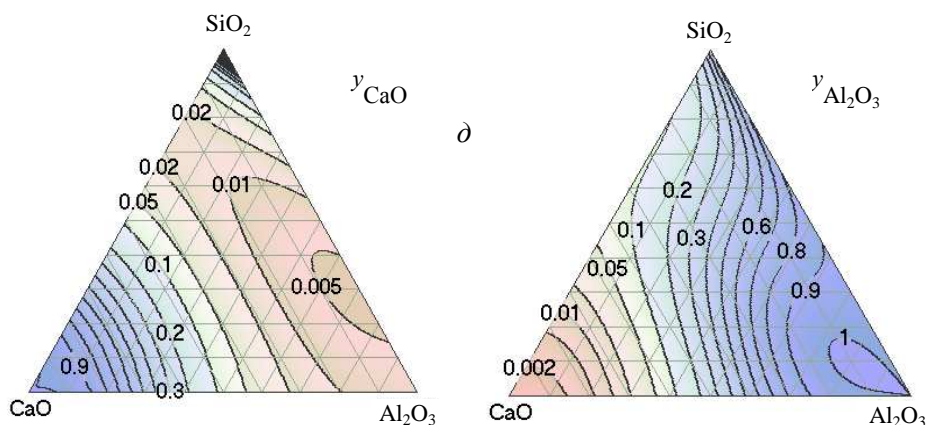
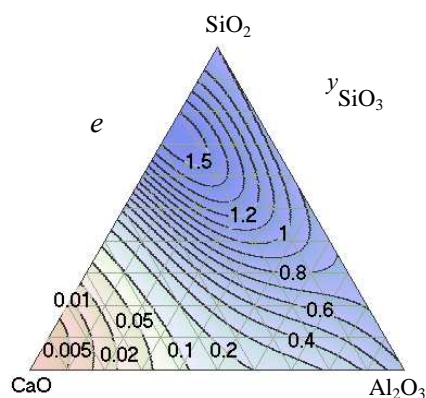


Рис. 1. Интегральные энергии Гиббса, интегральные и парциальные избыточные энергии Гиббса, активности и коэффициенты активностей компонентов жидких сплавов тройной системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при 2000 К, рассчитанные по модели Редлиха—Кистера.

Рассчитанные из этих зависимостей термодинамические функции для расплавов тройной системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при 2000 К приведены на рис. 1.



Данные Omori и Sanbongi, определенные методом ЭДС для активностей CaO в расплавах тройной системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при 1903 К и приведенные в таблице и на рисунке в работе [5], пересчитаны нами для стандартного состояния жидкого CaO и нанесены на рассчитанные нами результаты (рис. 2, 3). Видно, что достигнуто хорошее согласие рассчитанных нами данных с экспериментальными из литературы. Наибольшие различия характерны для расплавов, богатых SiO_2 , где находится область несмешиваемости в жидком состоянии. Для активностей Al_2O_3 в средней области концентрационного треугольника имеется хорошее согласие рассчитанных нами и экспериментальных данных, в то время как с приближением к CaO или SiO_2 это согласие ухудшается. Это обусловлено переходом к гетерогенным сплавам. Особенно возрастают активности Al_2O_3 с приближением к SiO_2 при сохранении $x(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,23 = \text{const}$, согласно данным работы [5]. Активности SiO_2 вдоль всей линии расплавов $x(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,23 = \text{const}$, полученные в работе [5], являются примерно втрое меньшими, чем рассчитанные нами. Вероятнее всего, это также обусловлено экспериментальными неточностями или интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема, выбором стандартного состояния.

На рис. 4 видно, что в двойной системе CaO—SiO_2 активности SiO_2 , измеренные в работе [6], являются большими, чем принятые нами для расчёта. В то же время при увеличении $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ до 0,1—0,3 экспериментально определённые активности SiO_2 становятся меньшими, чем

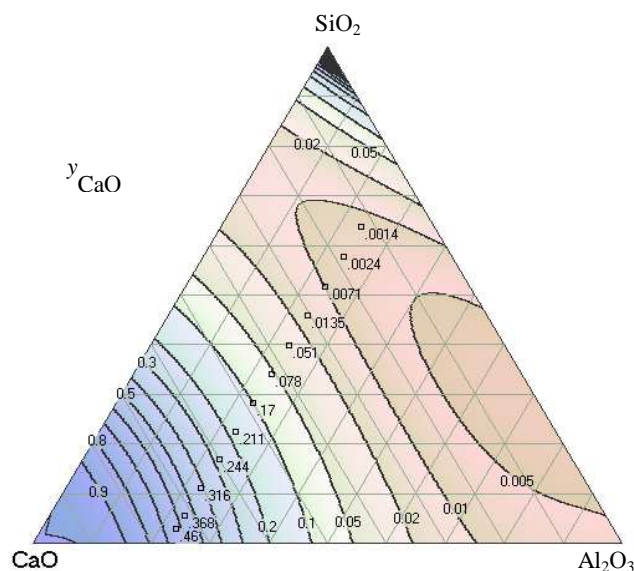
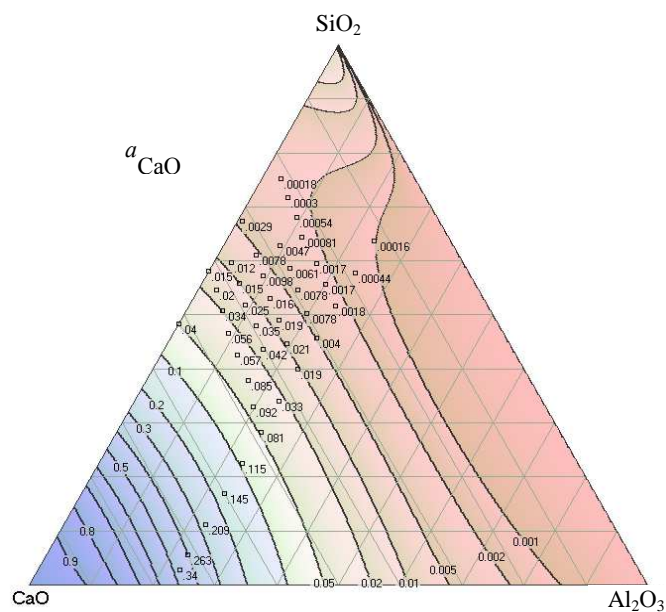


Рис. 2. Активности и коэффициенты активности CaO в расплавах тройной системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ при 1903 К, полученные экспериментально методом ЭДС [5] и рассчитанные нами по модели Редлиха—Кистера.

прогнозируемые нами. Следовательно, экспериментальные данные [6] свидетельствуют о том, что область значительных положительных отклонений от закона Рауля, наблюдаемая как расслоение расплавов в двойной подсистеме CaO—SiO₂ при $0,7 < x(\text{SiO}_2) < 1$, значительно быстрее теряет интенсивность и приближается к идеальным растворам, чем это прогнозируется по модели Редлиха—Кистера.

Сопоставление рассчитанных нами энергий Гиббса смешения с диаграммой состояния системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ [7] показало, что наибольшие отрицательные значения энергий Гиббса смешения наблюдаются в

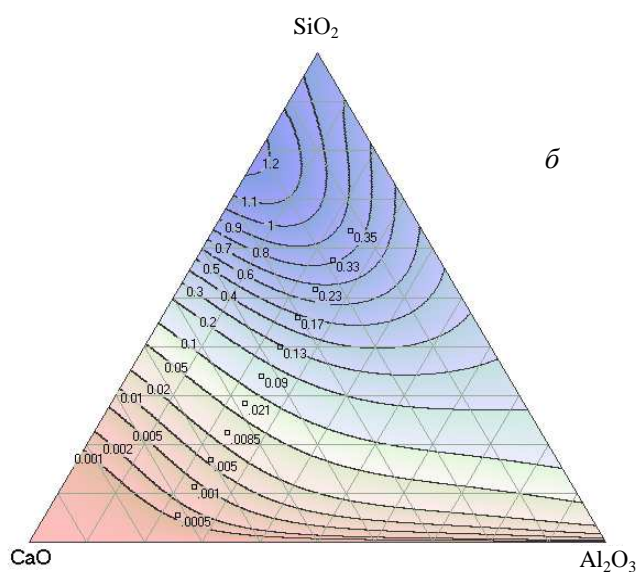
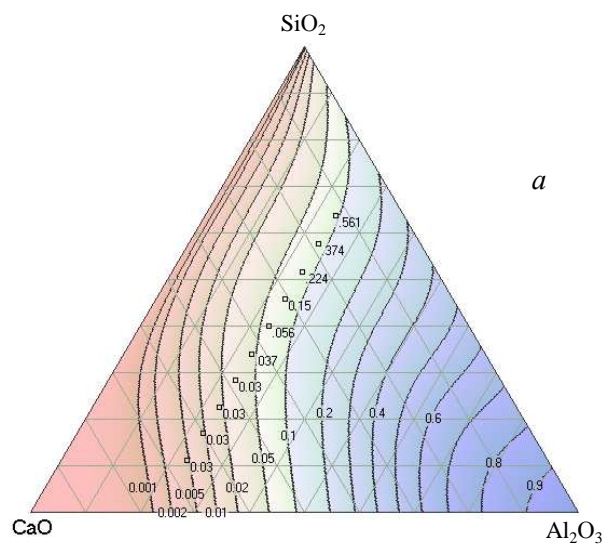


Рис. 3. Активности Al_2O_3 (а) и SiO_2 (б) в расплавах тройной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1903 К, полученные в работе [5] экспериментально методом ЭДС и рассчитанные нами по модели Редлиха—Кистера.

полях первичной кристаллизации термодинамически устойчивых комплексных соединений $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, среди которых наиболее предпочтительным представляется $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, поскольку в области его кристаллизации достигается аномальное снижение термодинамической активности SiO_2 до 0,01—0,02. Образование в расплаве твердого $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ позволит снизить темп падения вязкости расплава при его охлаждении, что должно улучшить формирующие свойства флюсов при сварке и электрошлаковом переплаве с взаимным перемещением кристаллизатора и слитка. При 730 °С в $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ происходит твердофазное превращение, сопровождающееся увеличением объема на 10%. В результате в шлаке возникают напряжения,

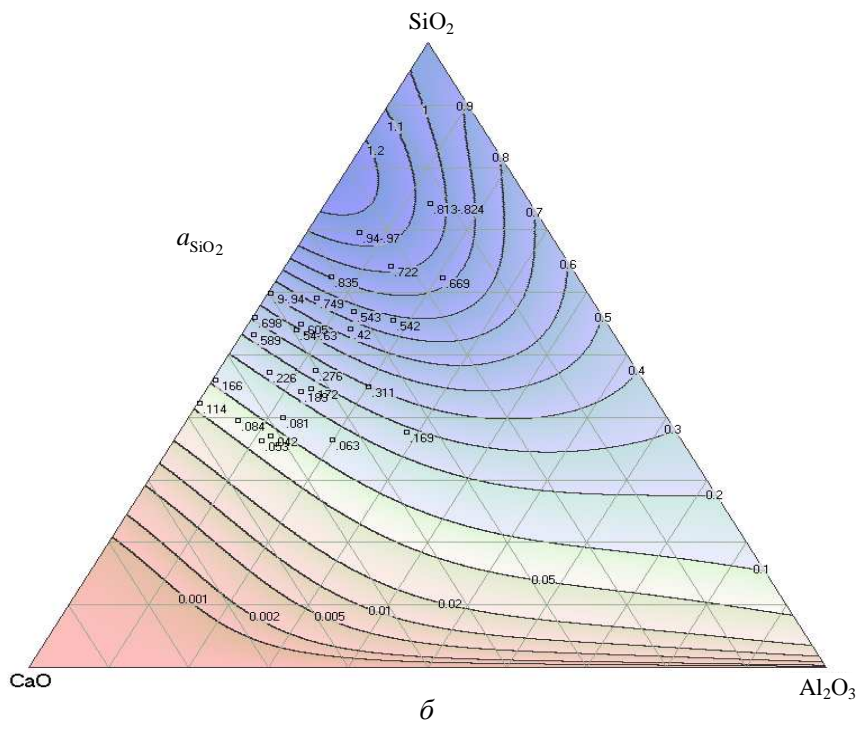
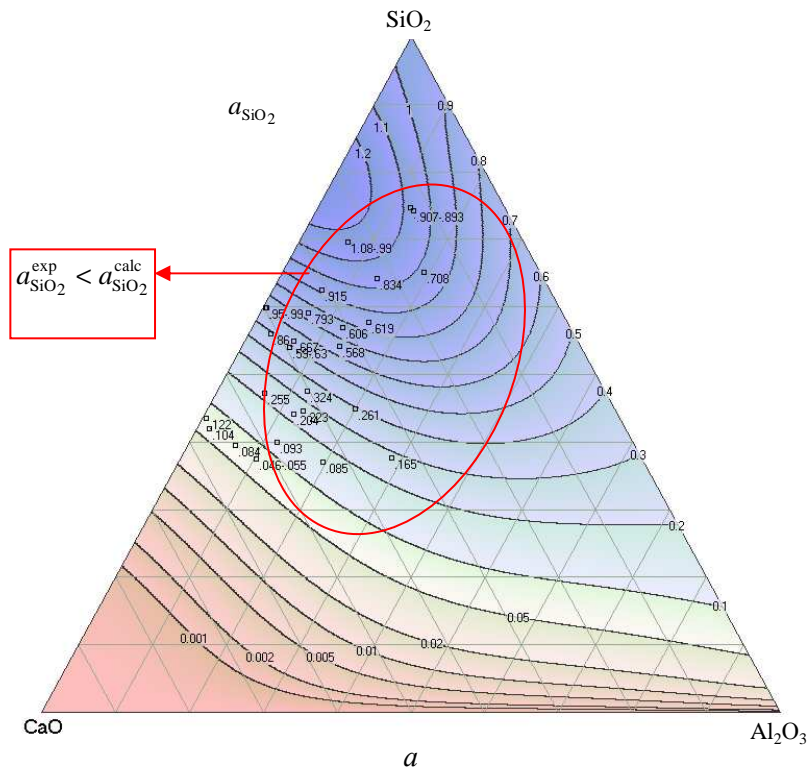


Рис. 4, а, б.

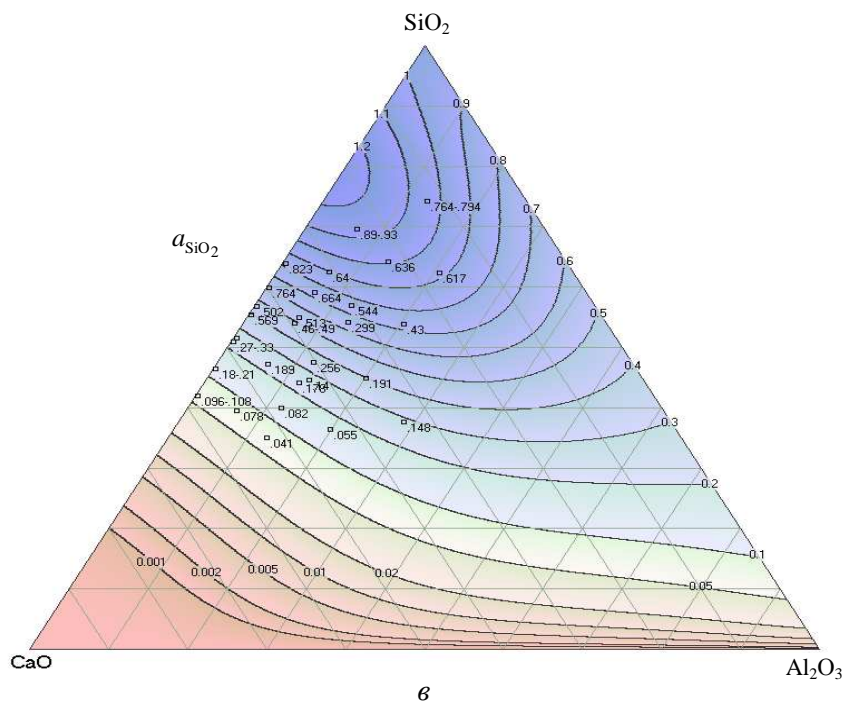


Рис. 4. Активности a_{SiO_2} в расплавах тройной системы CaO—Al₂O₃—SiO₂ при 1723 (а), 1773 (б) и 1823 К (в), полученные в работе [6] экспериментально методом равновесного давления СО согласно реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ и рассчитанные нами по модели Редлиха—Кистера.

приводящие к его растрескиванию. При значительном количестве 2CaO·SiO₂ в составе шлака может происходить даже его полное рассыпание в порошок, что очень перспективно с точки зрения процессов сварки и родственных технологий, в которых стоит задача удаления шлака из труднодоступных поверхностей: узкого зазора, внутренней поверхности длинномерного полого слитка.

Выводы

Рассчитанные нами и известные из литературы энергии смешения Гиббса и активности компонентов расплавов системы CaO—SiO₂—Al₂O₃ практически во всей концентрационной области коррелируют между собой.

1. Гончаров И. А. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы CaO—Al₂O₃ / [И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова] // Автоматическая сварка. — 2014. — № 4. — С. 33—36.
2. Гончаров И. А. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы Al₂O₃—SiO₂ / [И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова] // Там же. — 2015. — № 1. — С. 28—32.
3. Гончаров И. А. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы CaO—SiO₂ / [И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова] // Там же. — 2015. — № 2. — С. 32—35.
4. Redlich O. Thermodynamics of nonelectrolytic solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions / O. Redlich, A. T. Kister // Industrial and Engineering Chem. — 1948. — 40. — P. 345—348.

5. Omori Y. Activity of CaO in the slag of CaO—SiO₂—Al₂O₃ system / Y. Omori, K. Sanbongi // Sci. Rep. Tohoku Univ. — 1959. — **11**, No. 1. — P. 244—263.
6. Kay D. A. R. Activities of silica in the lime + alumina + silica system / D. A. R. Kay, J. Taylor // Trans. Faraday Soc. — 1960. — **56**. — P. 1372—1384.
7. *Slag Atlas*. 2nd edition. — Dusseldorf : Verlag stahleisen GmbH, 1995. — 616 p.

Прогнозування термодинамічних властивостей розплавів системи CaO—Al₂O₃—SiO₂

І. О. Гончаров, Н. Г. Кобилінська

Зроблено прогноз термодинамічних властивостей шлакової системи CaO—Al₂O₃—SiO₂ з аналогічних даних для обмежуваних подвійних підсистем. Розрахунки термодинамічних властивостей розплавів вказаної системи виконано за однією з найбільш застосовуваних моделей Редліха—Кістера. Встановлено, що досягнуто добре узгодження розрахованих нами даних з експериментальними з літератури.

Ключові слова: термодинамічні властивості, розплави, подвійні граничні підсистеми, CaO—Al₂O₃—SiO₂.

Prediction of thermodynamic properties of melts of the system CaO—Al₂O₃—SiO₂

I. A. Goncharov, N. G. Kobilinska

The predicted thermodynamic properties of the slag system CaO—Al₂O₃—SiO₂ from similar data for binary its constituent subsystems. Calculations of thermodynamic properties of melts of the system CaO—Al₂O₃—SiO₂ with one of the most used models of Redlich—Kister. Found good agreement of calculated and experimental data in literature.

Keywords: thermodynamic properties of melts, double boundary subsystem, CaO—Al₂O₃—SiO₂.