

02.00.04
К18

Контрольный
экземпляр
На правах рукописи



Камаев Дмитрий Николаевич

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМАХ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$,
 $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Fe-Zr-Si-O**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2005

Диссертация выполнена на кафедре физической химии ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель – профессор, доктор технических наук
Михайлов Геннадий Георгиевич.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук Викторов В.В.,
профессор, доктор технических наук Смолко В.А.

Ведущая организация – ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Защита состоится 18 января 2006 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «__» декабря 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Б.Р. Гельчинский

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Диаграммы состояния систем являются одним из основных источников сведений о материалах и их свойствах для создания новых технологий в промышленности. Теоретическая основа построения диаграмм была заложена в конце XIX века работами Гиббса, Курнакова, но экспериментальные трудности обуславливают неполноту и противоречивость данных, получаемых при температурах выше 1500 °С.

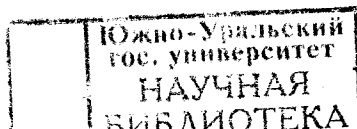
Для построения диаграмм состояния систем тугоплавких оксидов используют ряд методов и их комбинаций, однако общей труднорешаемой задачей для всех методов является точное определение температур превращений и их тепловых эффектов, происходящих в исследуемом материале. В области физической химии метод дифференциального термического анализа (ДТА) остается одним из наиболее надежных источников информации о тугоплавких системах, поскольку является достаточно чувствительным к процессам фазовых превращений и использует сравнительно простое аппаратное оформление. Развитие ДТА, повышение его точности являются важной задачей современной экспериментальной физической химии.

Вместе с необходимостью совершенствования метода ДТА выявляются разногласия в сведениях по диаграммам состояния систем диоксид титана – диоксид кремния ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), диоксид циркония – оксид алюминия ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), диоксид циркония – диоксид кремния ($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$). Данные, полученные по диаграммам состояния систем $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, необходимы для физико-химического анализа процессов в металлургическом производстве и производстве огнеупоров, искусственных абразивных материалов (электрокорунда), получения пигментного диоксида титана и металлического титана.

Цель работы. Усовершенствование установки для проведения прецизионного высокотемпературного ДТА и методики ДТА для исследований при температуре выше 1800 °С, экспериментальное изучение диаграмм состояния $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, термодинамический анализ указанных систем, а также систем $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$, Zr-Si-Fe-O на основе полученных экспериментальных данных.

Для достижения цели в работе решены следующие задачи.

1. Разработка конструктивных дополнений к установке для прецизионного высокотемпературного дифференциального термического анализа в трехтигельном варианте.
2. Реализация схемы автоматизированного проведения эксперимента с управлением от персонального компьютера, разработка высокотемпературного метода калибровки ячейки ДТА по температуре и теплоте плавления оксида алюминия (Al_2O_3).
3. Определение температур, состава фаз и теплот невариантных превращений в системах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.
4. Проведение термодинамического анализа систем: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$, Zr-Si-Fe-O .



Научная новизна работы

1. Результаты экспериментального исследования системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$:
 - методом ДТА уточнена температура эвтектического превращения в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$;
 - доказано существование области двух несмешивающихся жидкостей в интервале от 19 до 93 мас.% TiO_2 , определена температура монотектического превращения;
 - в рамках модели субрегулярных ионных растворов выполнен термодинамический анализ фазовых превращений в системе.
2. Результаты экспериментального исследования системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 - методом ДТА и рентгеноспектрального микроанализа (PCM) установлено раслаивание в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне составов 46–56 мас.% ZrO_2 и интервале температур 1872–1891 °С;
 - уточнены температура и состав эвтектики в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 - в рамках модели субрегулярных ионных растворов выполнен термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах;
 - методом ДТА и рентгеноспектрального микроанализа установлена предельная растворимость Al_2O_3 в ZrO_2 в твердых растворах при высоких температурах.
3. Результаты экспериментального исследования системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$:
 - методом ДТА установлен твердофазный распад циркона (ZrSiO_4) до начала эвтектического превращения, определены температуры распада циркона и эвтектического превращения;
 - определен состав эвтектики;
 - определены тепловые эффекты распада циркона и плавления эвтектики;
 - на основании экспериментальных данных в рамках модели субрегулярных ионных растворов впервые проведен термодинамический анализ фазовых превращений в оксидных системах: $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$;
 - впервые проведен термодинамический анализ системы Zr-Si-Fe-O и установлена поверхность растворимости кислорода в жидком железе при 1883 К.

Практическая значимость работы

1. Усовершенствована установка для проведения прецизионного высокотемпературного дифференциального термического анализа.
2. Разработан метод высокотемпературной калибровки ячейки ДТА по температуре и теплоте плавления оксида алюминия Al_2O_3 .
3. Данные, полученные по диаграммам состояния систем $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, необходимы для физико-химического анализа процессов в металлургическом производстве, производстве огнеупоров и подготовки сырья для получения пигментной двуокиси титана и металлического титана.
4. Впервые установлены координаты поверхности растворимости кислорода в металлургических расплавах системы Zr-Si-Fe-O при 1883 К.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах: II семинар СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», Екатеринбург, 2002 г.; VI Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2002 г.; XI Российская конференция «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004, г.; XII Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2004 г.; VII Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2004 г.; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» и IV семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2004 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов по главам, пяти приложений, списка литературы из 84 наименований. Работа содержит 168 страниц, в том числе 76 рисунков и 12 таблиц.

Основное содержание работы

Во *введении* обосновывается актуальность развития методов ДТА и исследования диаграмм состояния TiO_2-SiO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 .

В *первой главе* рассмотрено оборудование для ДТА, описаны изменения, внесенные в конструкцию печи сопротивления с молибденовым нагревателем и трехтигельной ячейки ДТА для повышения точности и информативности эксперимента.

Для повышения срока службы нагревателя печи был использован нагреватель, сделанный из вольфрамовых стержней. Сравнительный эксперимент, проведенный нами, показал следующие результаты. Применение ранее использовавшегося нагревателя, выполненного из листового молибдена толщиной 0,1 мм, позволило произвести не более 20 нагревов до температуры 2100 °С с последующим охлаждением. При использовании нагревателя с вольфрамовыми прутьями число нагревов до той же температуры с последующим охлаждением достигло 120. Кроме этого, применение нагревателя из вольфрама позволило выполнять изотермические выдержки до 10 минут при высоких температурах.

Прогреваемая часть ячейки (рис. 1) закреплена на трех вольфрамовых стойках 12, закрепленных в медной втулке 6, которая центруется по посадочной плите печи. К стойкам крепится пакет молибденовых экранов, опорное кольцо 11 и каркас из перекладин 8 для крепления термопар и тиглей. Термопара закреплена одним концом во фторопластовой клеммной колодке 4 через упругие элементы 5 в виде пружин из такой же термопарной проволоки. Другим концом термопара крепится к упругому элементу 11 в виде дуги, который зацепляется за поперечную перекладину 8 (см. рис. 1) из толстой термопарной проволоки.

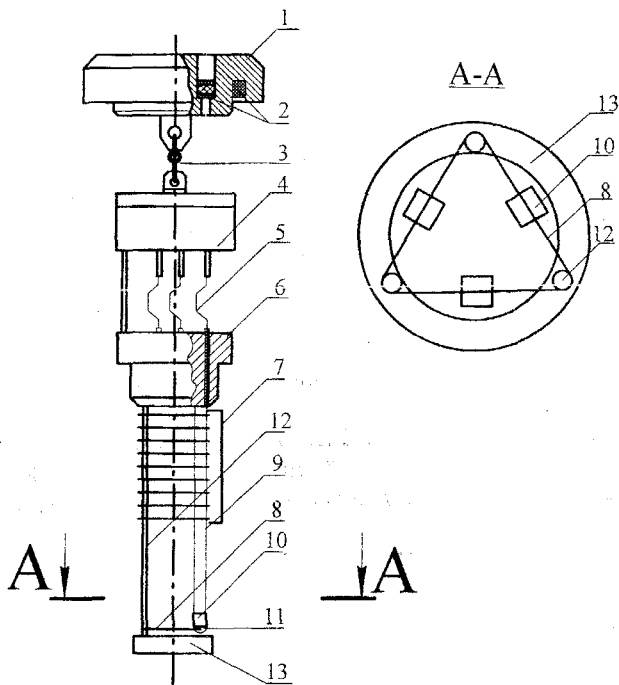


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: 1 – крышка ячейки; 2 – фторопластовые уплотнения; 3 – трехзвенная цепь; 4 – колодка с клеммами; 5 – упругие элементы; 6 – медная втулка; 7 – пакет экранов; 8 – переключатель; 9 – термопарная проволока; 10 – тигель; 11 – упругий элемент; 12 – вольфрамовая стойка; 13 – опорное молибденовое кольцо

Тигли кубической формы изготавливали из листового молибдена толщиной 0,1 мм. При сворачивании боковые стенки тигля получались двойными. Тигель вставлялся между термопарой так, чтобы проволока оказывалась внутри двойной боковой стенки (рис. 2). Внутренняя часть каждой из стенок имеет несколько меньший размер, чем наружная, что позволяет термопаре при плавлении образца оказаться в расплавленной массе за счет растекания последней.

Газово-вакуумная система позволяет работать как в вакууме до 10^{-4} мм рт. ст., так и в атмосфере защитного газа (Ar , He , N_2) при давлении до четырех атмосфер.

Регулирование печи в процессе эксперимента осуществляли от персонального компьютера, с применением пропорционально-интегрально-дифференциального закона регулирования температуры (ПИД), что позволило учесть температуру, давление в печи, скорость нагрева и время, прошедшее от начала

текущего этапа, в результате чего точность поддержания задаваемого теплового режима значительно увеличилась.

В процессе опыта компьютер производит измерение физических параметров и одновременное управление печью. В память машины могут быть записаны напряжение U , температура образца t_0 , температура эталона t_3 , дифференциальная температура образца Δt_0 , дифференциальная температура репера Δt_p , время τ , а также $dt/d\tau$.

Программное обеспечение позволяет выполнять две основные задачи:

управлять экспериментом по заранее заданному многоэтапному режиму и затем проводить комплексную математическую обработку записанных на жесткий диск данных, включая калибровку, обработку полученных пиков, определение температур и теплот превращений.

При обработке пиков (рис. 3) вначале проводилась сплайн-интерполяция базовой линии в области превращения так, что бы кривая сплайн-функции совпадала с базовой линией, а на границах пика имела одинаковые с ней касательные. Затем ординаты точек кривой сплайн-функции вычитались из ординат точек с теми же абсциссами на кривой ДТА, в результате чего базовая линия становилась строго горизонтальной. За начало превращения принималась точка пересечения выпрямленной базовой линии с касательной к фронту пика.

Для введения поправки к измеренной ТЭДС термопары образца $E_{изм}^{обр}$ изначально определялась ее ТЭДС в точке плавления репера $E_{изм}^{реп}$. При дальнейшей обработке данных значения каждой точки $E_{изм}$ кривой ДТА репера и образца умножались на такой постоянный коэффициент, при котором ТЭДС в точке плавления реперного вещества $E_{изм}^{реп}$ соответствовала справочному значению $E_{справ}^{реп}$:

$$E_{исп}^{обр} = E_{изм}^{обр} \cdot \left(\frac{E_{справ}^{реп}}{E_{изм}^{реп}} \right).$$

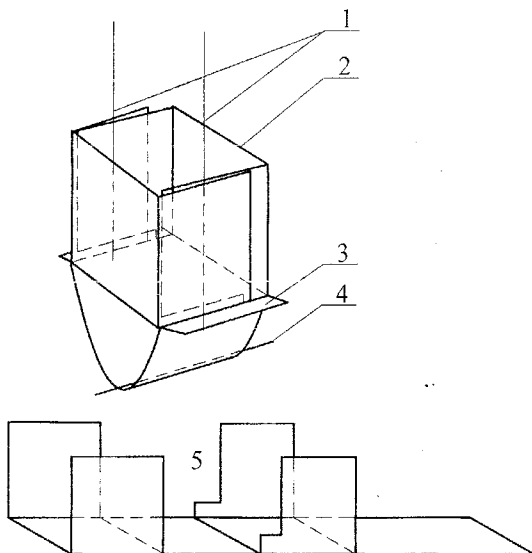


Рис. 2. Крепление термопары и тигля: 1 – термопара, 2 – тигель, 3 – упругий элемент, 4 – поперечная перекладина, 5 – тигель в развернутом виде

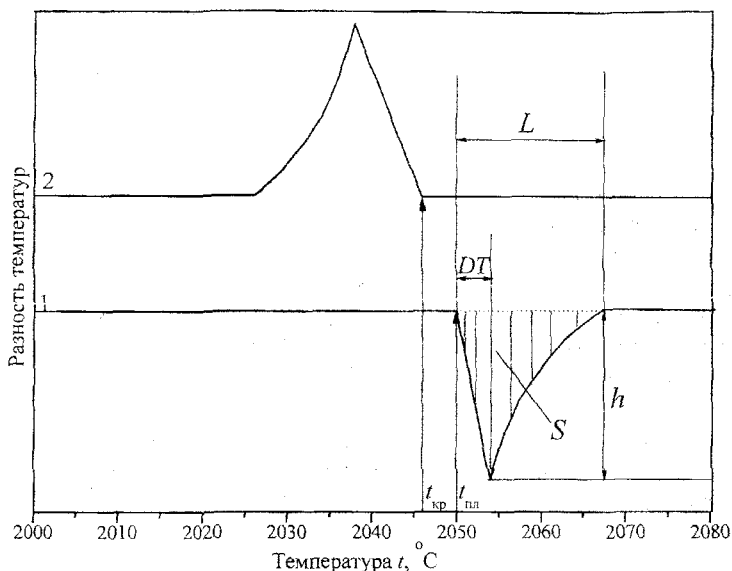


Рис. 3. Кривые ДТА корунда: 1 – нагрев со скоростью 60 град/мин; 2 – охлаждение со скоростью 60 град/мин. Характеристика пика: S – площадь пика; h – высота; DT – протяженность; L – ширина; $t_{пл}$ – температура плавления; $t_{кр}$ – температура кристаллизации

Для проверки данного способа введения поправки были измерены предварительно состаренной термопарой температуры плавления 8 высокочистых веществ. Разности измеренных температур плавления и соответствующих справочных значений линейно возрастают с температурой, что свидетельствует о правильности метода калибровки.

Проведение опытов со многими веществами также показывает о линейном влиянии скорости нагрева на положение пика и его площадь. Это позволило исключить связанную с этим погрешность и интерполировать условия нагрева в ходе эксперимента к изотермическим условиям. Для этого по экспериментально полученным точкам плавления оксида алюминия при разных скоростях нагрева строили прямые линии методом наименьших квадратов и определяли значение ординат этих прямых при абсциссе, равной 0 град/мин. Аналогичная процедура была выполнена с величинами площадей пиков плавления корунда (рис. 4, 5). Для дальнейших расчетов были использованы именно таким способом найденные значения температур и площади пика.

Площадь пика на кривой ДТА определялась интегрированием по времени кривой под базовой линией (см. рис. 3), после чего теплота ΔH , которая соответствует пику, может быть найдена по формуле $\Delta H = K \cdot S$, где K – аппаратный коэффициент. На практике коэффициент K сложным образом зависит от

температуры, форм и конструкции тиглей, ячейки и печи, а также от многих других факторов.

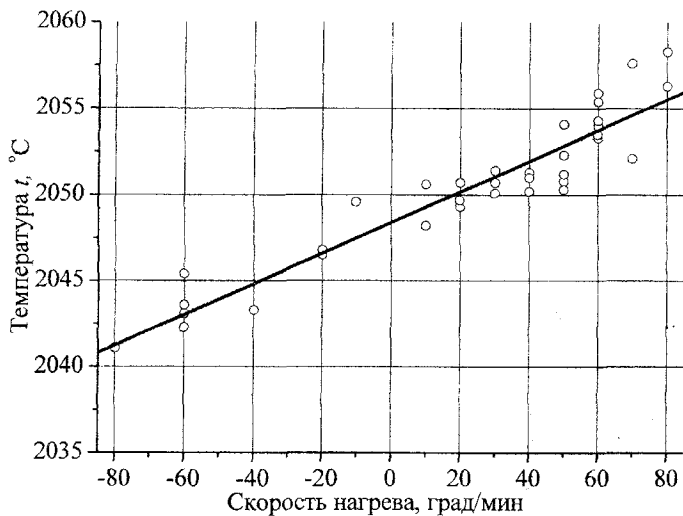


Рис. 4. Влияние скорости нагрева на положение пика плавления оксида алюминия

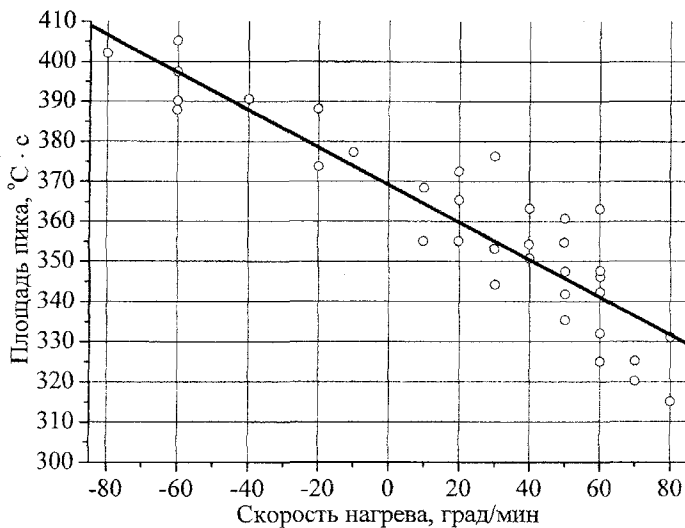


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на площадь пика оксида алюминия

Проведенные калибровочные опыты показали, что коэффициент K для усовершенствованного нагревателя и тиглей кубической формы лучше всего описывается уравнением:

$$K = 0,07344 + 6,12278 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,41932 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 - 1,37956 \cdot 10^{-10} \cdot t^3 + 9,4574 \cdot 10^{-14} \cdot t^4.$$

Следует отметить, что эта зависимость близка по своему характеру и природе кривой мощности P , потребляемой печью в стационарном режиме (рис. 6). Погрешность определения калибровки по температуре и теплоте плавления оксида алюминия составила $\pm 7^\circ\text{C}$ для температур и $\pm 11\%$ для теплот превращений.

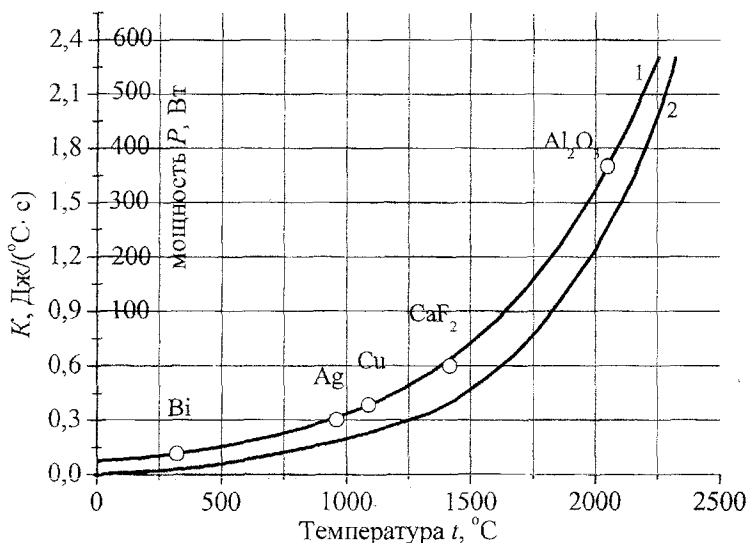


Рис. 6. Зависимость коэффициента K (1) и мощности P (2), потребляемой печью, от температуры

Во второй главе содержится обзор литературных данных по системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, описание методики исследования и полученные результаты. Анализ литературных данных по системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ обнаружил разногласия относительно существования области двух несмешивающихся расплавов.

Выбор методики исследования (подготовка материалов, условия проведения ДТА) основывались на стандартных рекомендациях при одновременном учете специфики данной системы.

В вакууме оксид титана (IV) разлагается при температуре выше 1800°C . Во время длительных выдержек при высоких температурах нарушается стехиомет-

рия TiO_2 , а при температурах выше 1837°C возможно взаимодействие диоксида титана с материалом тигля.

Таким образом, были учтены следующие моменты при проведении эксперимента.

1. Эксперимент проводился в атмосфере аргона с давлением в 2 атмосферы.
2. Обеспечивалось минимальное нахождение образца при температурах выше 1837°C во избежание возможного взаимодействия с материалом тигля.
3. Была снижена продолжительность изотермических выдержек при высоких температурах.

В качестве исходных веществ для приготовления и синтеза образцов служили диоксид титана TiO_2 и диоксид кремния SiO_2 классификации «чда». Сразу после прокаливания готовились образцы массой 5 г. Таким образом, были приготовлены навески образцов в диапазоне от 0 до 100 мас.% SiO_2 с шагом в 10 %. Для определения координат эвтектической и монотектической точек были также приготовлены образцы составов 5, 10,5, 12, 15, 19, 93, 94, 95 мас.% TiO_2 .

Образцы, приведенные к равновесию по методике ступенчатого отжига, нагревались и охлаждались со скоростью 60 град/мин. Для набора статистически весомого числа данных о каждом превращении нагрев и охлаждение проводились с 10 разными образцами каждого состава.

Эвтектическая и монотектическая температуры определялись по основаниям хорошо воспроизводящихся пиков ДГА эвтектического и монотектического превращений. Значение температуры эвтектики с учетом калибровки термопар составило $(1543 \pm 3)^\circ\text{C}$. Для монотектического превращения величина температуры составила $(1780 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Линию ликвидус строили по разности температур ликвидус и соответствующего невариантного превращения, откладывая интервал разности вверх по оси температур.

Состав эвтектики был найден по точке пересечения линии ликвидус, полученной исходя из экспериментов, с конодой при температуре 1543°C и составил 10,5 мас.% TiO_2 . Состав монотектики 93 мас.% TiO_2 был найден аналогичным образом.

Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе TiO_2 - SiO_2 проводили по теории субрегулярных ионных растворов. Выражение химического потенциала для бинарной оксидной системы с позиций данной теории имеет следующий вид:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + v_1 \left[RT \ln x_1 + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + (2 - 3x_1)x_1 x_2^2 Q_{1122} + (1 - 3x_1)x_2^3 Q_{1222} \right], \quad (2.1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + v_2 \left[RT \ln x_2 + (1 - 3x_2)x_1^3 Q_{1112} + (2 - 3x_2)x_2 x_1^2 Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222} \right], \quad (2.2)$$

где v_i – число катионов в молекуле оксида; μ_i^0 – стандартный химический потенциал; Q_{1112} , Q_{1122} , Q_{1222} – энергетические параметры взаимодействия компонентов. Индекс «1» относится к катиону Si^{4+} ; индекс «2» относится к Ti^{4+} .

Для построения линии ликвидус нами были выбраны следующие реперные точки: точка эвтектического превращения 1543°C и 10,5 мас.% TiO_2 , точка мо-

нотктического превращения $1780\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $93\text{ мас.}\%$ TiO_2 . После чего с использованием данной модели составили уравнения для равновесий в указанных точках, решили полученную систему уравнений и нашли энергетические параметры Q_{ij} : $Q_{1112} = 12\ 420\text{ Дж/моль}$, $Q_{1122} = 135\ 000\text{ Дж/моль}$, $Q_{1222} = 20\ 620\text{ Дж/моль}$. Расчетная и полученная диаграммы состояний с указанием экспериментальных точек показаны на рис. 7.

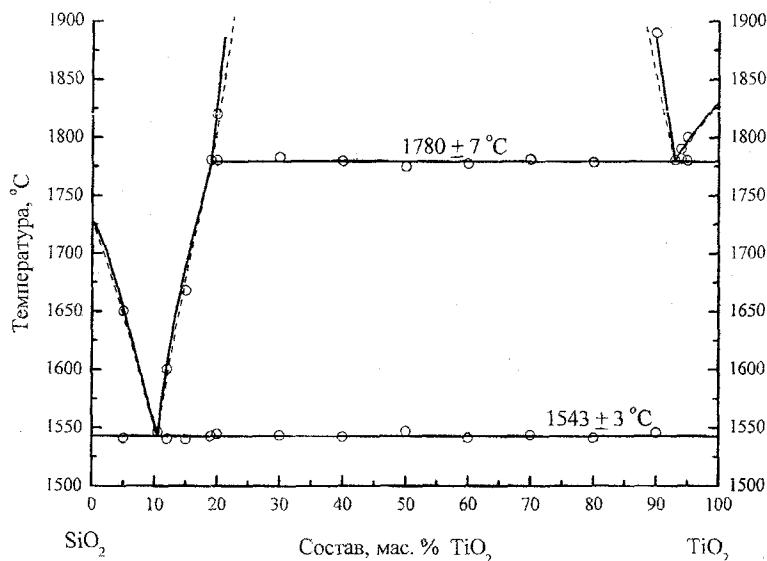


Рис. 7. Расчетная (пунктир) диаграмма TiO_2 - SiO_2 в сравнении с экспериментальной

В третьей главе содержится обзор литературных данных по диаграмме состояния системы ZrO_2 - Al_2O_3 , описание избранной методики эксперимента, результаты эксперимента и термодинамический анализ на основе полученных опытных данных. Анализ литературы показал противоречивость сведений о системе. Последние исследования обнаружили сложный характер линии ликвидус, показывающий склонность данной системы к расслаиванию.

Выбор методики исследования основывался на стандартных рекомендациях с учетом специфики данной системы. Из прокаленных оксидов были приготовлены образцы составов от 0 до $90\text{ мас.}\%$ ZrO_2 с шагом $10\text{ мас.}\%$. Для исследования в области от 40 до $60\text{ мас.}\%$ ZrO_2 , представляющей с нашей точки зрения наибольшей интерес, были приготовлены образцы с $40, 42, 44, 47, 50, 53, 55, 57, 59$ и $60\text{ мас.}\%$ ZrO_2 . Опыты проводили в аргоне с давлением в 1 атм . Гомогенизация и последующий синтез равновесных образцов осуществлялись методом ступенчатого отжига, который включает в себя многоэтапный режим нагрева и охлаждения. Многоэтапный нагрев и охлаждение продемонстрировали хорошо

воспроизводимые результаты. После нагрева равновесных образцов с разными скоростями выполняли интерполяцию полученных данных к нулевой скорости нагрева.

В процессе эксперимента исследовалось до 13 различных образцов каждого состава для набора представительных статистически весомых данных. Показания термопар в ходе эксперимента подвергались корректировке по точкам плавления оксида алюминия с последующей коррекцией по точкам плавления меди.

Форма линии ликвидус, полученной в эксперименте (рис. 8), позволяет предположить либо образование химического соединения, либо существование расслаивания в данной системе. Для ответа на этот вопрос нами были специально исследованы несколько образцов с концентрацией 50 мас.% ZrO_2 . Каждый из образцов нагревался до температуры около 1900 °С и выдерживался при данной температуре в течение 3 минут. Затем температура снижалась до 1890 °С, которая, по нашим данным, соответствовала точке на линии ликвидус, и образец подвергался изотермической выдержке около 3 минут при данной температуре, после чего температура снижалась еще на 10 °С и образец выдерживался около 10 минут. Такая выдержка при 1880 °С, согласно предположению о расслаивании, должна обеспечить надежное формирование расслаиваемых жидкостей. Далее образец подвергался резкому охлаждению путем продувки в печи холодным аргоном. Такое быстрое охлаждение, как показали дальнейшие исследования, позволили сохранить до комнатных температур фазовые реплики и химический состав образцов, характерные для температуры 1880 °С.

Закаленные образцы были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, в результате которого не было установлено наличие какого-либо химического соединения в образце с концентрацией 50 мас.% ZrO_2 .

Анализ закаленных образцов на растровом электронном микроскопе японской фирмы JEOL показал наличие структурных конгломератов двух составов. В одном содержалось 55,3 мас.% ZrO_2 и 44,7 мас.% Al_2O_3 , в другом 45,1 мас.% ZrO_2 и 54,9 мас.% Al_2O_3 , что подтверждает наличие расслаивания в данной системе. Для сравнения: закаленный от 1880 °С образец состава 60 мас.% ZrO_2 также состоит из двух структур, которые имеют следующий состав: 97,9 мас.% ZrO_2 и 2,1 мас.% Al_2O_3 и 59,7 мас.% ZrO_2 и 41,2 мас.% Al_2O_3 . Оценка при закалке образцов составов 60, 70, 80, 90 мас.% ZrO_2 от температуры 1880 °С показала, что растворимость оксида алюминия в оксиде циркония составляет $(2,1 \pm 0,5)$ мас.%.

Термодинамический расчет линии ликвидус исследованной диаграммы проводили по теории субрегулярных ионных растворов. Для твердых растворов на основе ZrO_2 ввиду небольшого интервала существования этих растворов применялась модель регулярных ионных растворов. Для иона алюминия с учетом 2-х атомов в молекуле оксида выражение химического потенциала имеет вид

$$\mu = 2(\mu^0 + RT \ln(x_i) + (1 - x_i)^2 \cdot Q_{12}).$$

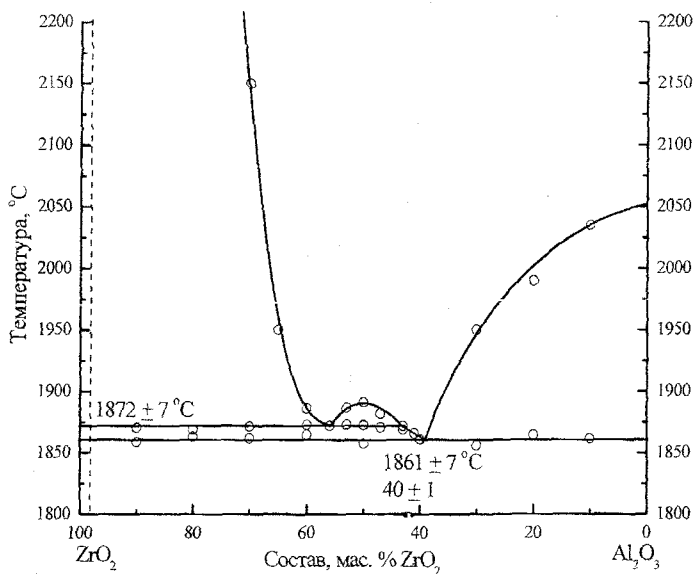


Рис. 8. Линия ликвидус системы $ZrO_2-Al_2O_3$, полученная в ходе экспериментального исследования, с указанием экспериментальных точек

Далее нами были взяты реперные точки, но уже с учетом полученного в ходе эксперименте распада: 40 мас.% ZrO_2 – 1861 $^{\circ}C$ (точка эвтектики), 43 и 56 мас.% ZrO_2 – 1872 $^{\circ}C$ (нижняя граница распада), 60 мас.% ZrO_2 – 1885 $^{\circ}C$, и затем решена полученная система уравнений. Найденные параметры составили следующие значения: $Q_{1112} = 10\ 600$ Дж/моль, $Q_{1122} = 71\ 410$ Дж/моль, $Q_{1222} = 20\ 680$ Дж/моль. В твердом растворе $Q_{12}(ZrO_2) = -10\ 810$ кДж/моль. Рассчитанная линия равновесия в сравнении с экспериментальными данными показана на рис. 9.

В четвертой главе содержится обзор литературных данных по диаграмме состояния системы ZrO_2-SiO_2 , описание методики исследования, результаты и термодинамический анализ фазовых равновесий. Анализ литературных источников показал разногласия данных относительно характера плавления циркона и координат точки эвтектики.

Способ подготовки образцов и условия проведения ДТА во многом подобны применявшимся при исследовании системы $ZrO_2-Al_2O_3$. С учетом особенности данной системы в методику исследования были внесены следующие дополнения.

1. Максимальное измельчение составных компонентов образцов и длительное спекание в твердой фазе для более качественного синтеза циркона.
2. Использование малых скоростей охлаждения расплавленных образцов.

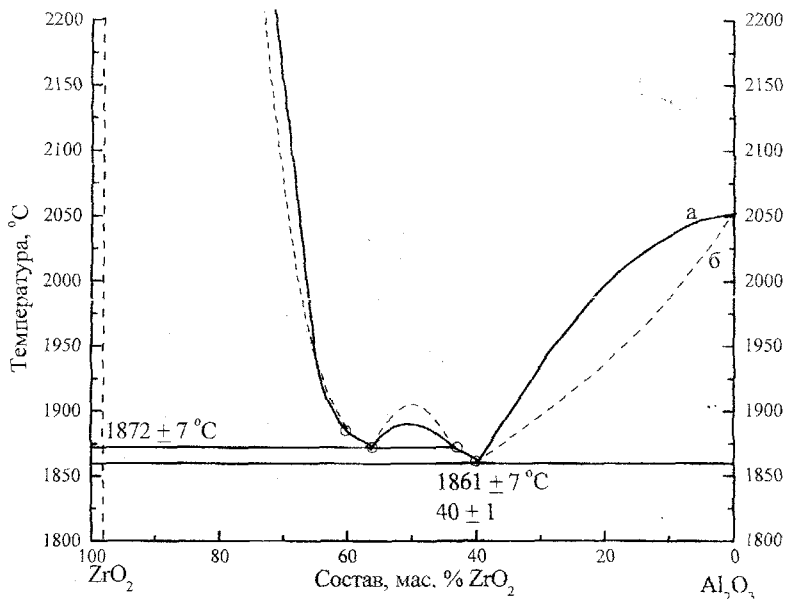


Рис. 9. Термодинамическое описание системы ZrO_2 - Al_2O_3 с учетом рас-
 плавления, полученного в ходе эксперимента, с указанием реперных то-
 чек: а – эксперимент, б – модель субрегулярных ионных растворов

Были приготовлены навески образцов в диапазоне от 80 до 100 мол.% SiO_2 с шагом в 2 % и исходный образец состава 50 мол.% SiO_2 на 50 мол.% ZrO_2 , из которого в дальнейшем синтезировался циркон, образцы 60 и 70 мол.% SiO_2 . Эксперимент проводился в аргоне с давлением в 1–2 атмосферы.

В результате эксперимента было установлено, что при нагреве в первую очередь протекает процесс твердофазного распада циркона при температуре $(1674 \pm 7)^{\circ}C$, а потом происходит эвтектическая реакция. Эвтектическая температура была определена по хорошо воспроизводимым основаниям пиков ДТА эвтектики и составила $(1688 \pm 7)^{\circ}C$. Показания термопар в ходе эксперимента подвергались корректировке по точкам плавления оксида алюминия с последующей коррекцией по точкам плавления меди. Состав эвтектики был найден по точке пересечения линии ликвидус, построенной исходя из данных эксперимента с конодой при температуре $1688^{\circ}C$. Построенная линия ликвидус позволяет установить состав эвтектики как 97 мол.% SiO_2 .

Тепловые эффекты в системе были рассчитаны по площади пиков кривых ДТА. Для повышения точности определения теплоты эвтектического превращения были выявлены зависимости площади соответствующих пиков ДТА от сте-

пени старения термопар и по площади соответствующих пиков эвтектического превращения от состава образца (рис. 10).

Тепловой эффект реакции распада циркона определяли при исследовании образцов состава 50 мол.% SiO_2 .

Тепловой эффект эвтектического плавления составил (348 ± 40) Дж/г. Тепловой эффект распада циркона составил $(316,942 \pm 3)$ кДж/моль.

Термодинамический анализ фазовых превращений системы проводили по теории субрегулярных ионных растворов. Для расчета нами были выбраны следующие реперные точки: точка эвтектики 97 мол.% при 1688°C (полученная в ходе эксперимента); точки начала расслаивания 78 мол.% SiO_2 и 60 мол.% SiO_2 при 2250°C ; точка 50 мол.% SiO_2 при 1674°C . После чего записывались выражения для равновесий в указанных точках, а также для константы образования циркона, и решалась полученная система.

Найденные энергетические параметры составили следующие значения: $Q_{1112} = -15\,850$ Дж/моль, $Q_{1122} = 86\,630$ Дж/моль, $Q_{1222} = 27\,600$ Дж/моль, а константу образования циркона определили выражением

$$\lg K = -\frac{76\,026}{T} + 25,90.$$

После расчетов энергетических параметров строили математическую модель диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, представленную на рис. 11.

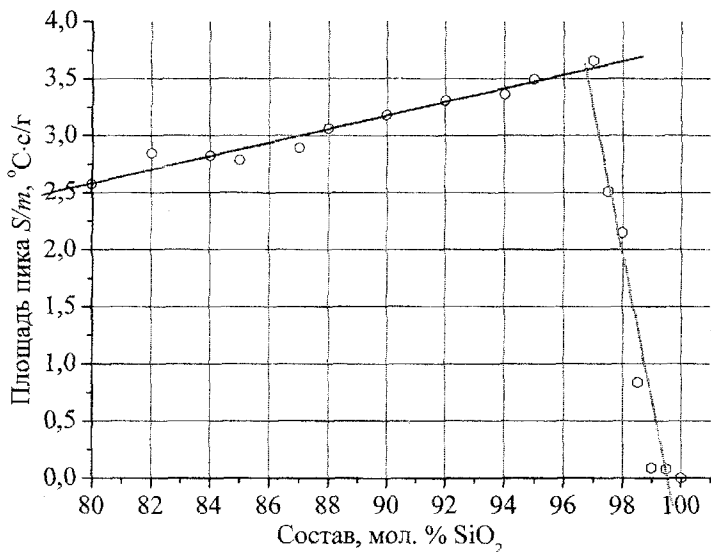


Рис. 10. Зависимость площади пика плавления эвтектики от состава нормированного по массе (0,01 г) образца. Прямые построены методом наименьших квадратов

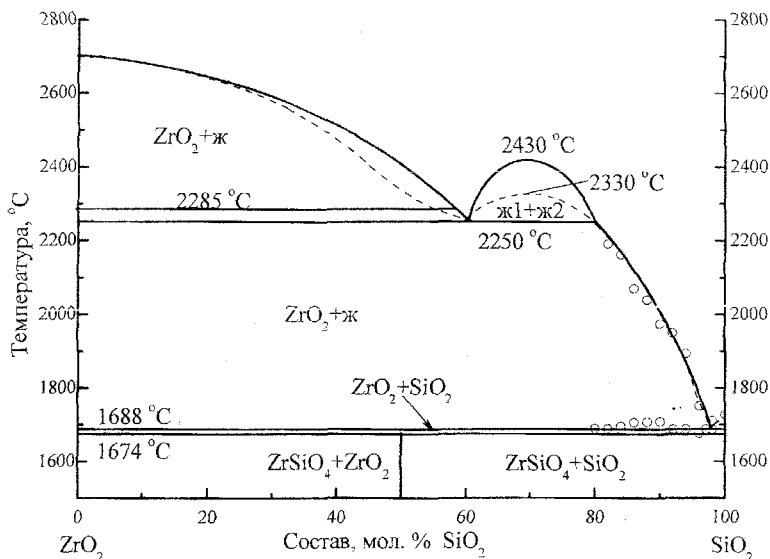


Рис. 11. Диаграмма состояния системы ZrO_2-SiO_2 по полученным экспериментальным и расчетным (пунктир) данным

В пятой главе выполнен расчет фазовых равновесий в системе $Zr-Si-Fe-O$. Для такого анализа необходимы данные диаграмм состояний двойных систем $FeO-ZrO_2$, $FeO-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 и тройной системы $FeO-ZrO_2-SiO_2$, а также сведения по термодинамике указанных систем. Диаграммы состояния систем $FeO-ZrO_2$, $FeO-SiO_2$ достаточно хорошо проработаны в литературе. Нами выполнены исследование и термодинамический анализ системы ZrO_2-SiO_2 .

Термодинамический анализ тройной системы $FeO-ZrO_2-SiO_2$ был проведен с использованием субрегулярной ионной теории. Выражения для химических потенциалов тройной системы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \mu_1^0 + v_1 [RT \ln x_1 + 3x_1^2 x_2 (1-x_1) Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2-3x_1) Q_{1122} + \\ & + x_2^3 (1-3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_3 (1-x_1) Q_{1113} + x_1 x_3^2 (2-3x_1) Q_{1133} + \\ & + x_3^3 (1-3x_1) Q_{1333} - 3x_2^3 x_3 Q_{2223} - 3x_2^2 x_3^2 Q_{2233} - 3x_2 x_3^3 Q_{2333} + \\ & + x_1 x_2 x_3 (2-3x_1) Q_{123} + x_2^2 x_3 (1-3x_1) Q_{1223} + x_2 x_3^2 (1-3x_1) Q_{1233}]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2 = & \mu_2^0 + v_2 [RT \ln x_2 + x_1^3 (1-3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2-3x_2) Q_{1122} + \\ & + 3x_1 x_2^2 (1-x_2) Q_{1222} - 3x_1^3 x_3 Q_{1113} - 3x_1^2 x_3^2 Q_{1133} - 3x_1 x_3^3 Q_{1333} + \\ & + 3x_2^2 x_3 (1-x_2) Q_{2223} + x_2 x_3^2 (2-3x_2) Q_{2233} + x_3^3 (1-3x_2) Q_{2333} + \\ & + x_1^2 x_3 (1-3x_2) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2-3x_2) Q_{1223} + x_1 x_3^2 (1-3x_2) Q_{1233}]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_3 = & \mu_3^0 + \nu_3 [RT \ln x_3 - 3x_1^3 x_2 Q_{1112} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{1122} - 3x_1 x_2^3 Q_{1222} + \\ & + x_1^3 (1 - 3x_3) Q_{1113} + x_1^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1133} + 3x_1 x_3^2 (1 - x_3) Q_{1333} + \\ & + x_2^3 (1 - 3x_3) Q_{2223} + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{2233} + 3x_2 x_3^2 (1 - x_1) Q_{2333} + \\ & + x_1^2 x_2 (1 - 3x_3) Q_{1123} + x_1 x_2^2 (1 - 3x_3) Q_{1223} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1233}]. \end{aligned}$$

Индекс «1» относится к катиону Zr^{2+} , индекс «2» – к катиону Si^{4+} , индекс «3» – к Fe^{2+} .

Для расчета нами выбраны реперные точки: *a* – 18 мас.% ZrO_2 , 52 мас.% SiO_2 , 30 мас.% FeO ; *b* – 3,6 мас.% ZrO_2 , 38,4 мас.% SiO_2 , 58 мас.% FeO ; *c* – 6,1 мас.% ZrO_2 , 30,3 мас.% SiO_2 , 63,6 мас.% FeO ; *d* – 7 мас.% ZrO_2 , 23 мас.% SiO_2 , 70 мас.% FeO ; *e* – 40,2 мас.% ZrO_2 , 39 мас.% SiO_2 , 20,8 мас.% FeO , указанные на рис. 12.

Расчет энергетических параметров субрегулярной ионной теории по диаграмме дал следующие результаты: $Q_{1123} = -1\,647\,000$ Дж/моль, $Q_{1223} = 845\,800$ Дж/моль, $Q_{1233} = -321\,500$ Дж/моль.

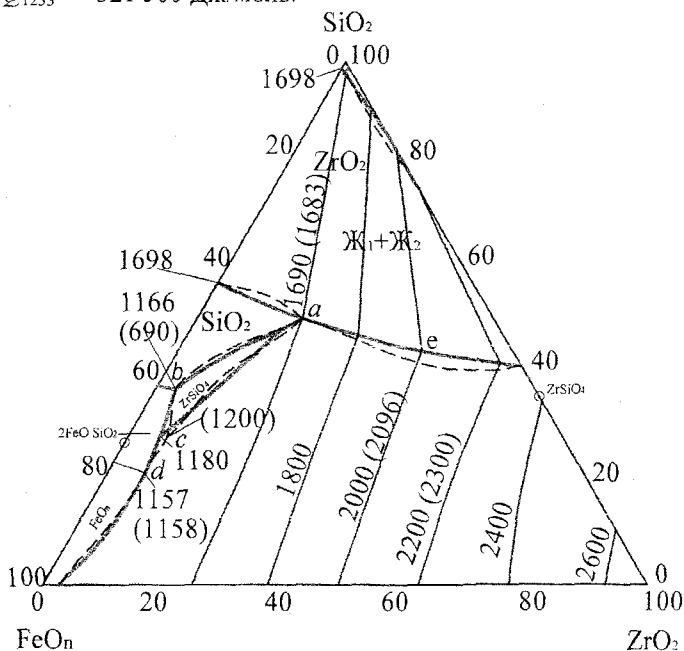


Рис. 12. Расчетный вариант диаграммы состояния $FeO-ZrO_2-SiO_2$ (пунктирная линия). В скобках указаны полученные расчетные значения температур

Термодинамический анализ двойных и тройной диаграмм состояния показал, что в процессе взаимодействия циркония, кремния и кислорода в жидком

железе при температурах сталеварения в равновесии с металлом могут находиться следующие фазы: твердый раствор FeO на основе ZrO_2 , оксидный расплав (FeO, SiO_2, ZrO_2), циркон $ZrSiO_4$.

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодействия элементов, растворенных в жидком железе.

Результаты расчета поверхности растворимости кислорода в жидком металле (ПРКМ) системы Fe-Zr-Si-O (рис. 13) при $T = 1873$ К представлены в виде проекции на плоскость. На ПРКМ заданы области составов металла, равновесного с различными фазами. Жидкий металл, состав которого попадает на определенный участок поверхности, находится в равновесии с неметаллической фазой, указанной в этой области. Если состав металла попадает на границу двух участков, то металл находится в равновесии с двумя неметаллическими фазами. Тонкими линиями показаны сечения поверхности плоскостями постоянной концентрации кислорода в металле.

Исходя из вида ПРКМ при введении циркония в сталь в качестве неметаллических включений могут образовываться кремнеземистые стекла SiO_2 , циркон, твердый раствор FeO в ZrO_2 . С целью проверки полученных расчетов были проведены опытные плавки в печи Таммана при температуре 1873 °С. Из полученных проб готовились шлифы для металлографического и микрорентгеноспектрального анализов. Анализ включений подтвердил правильность выполненных расчетов ПРКМ.

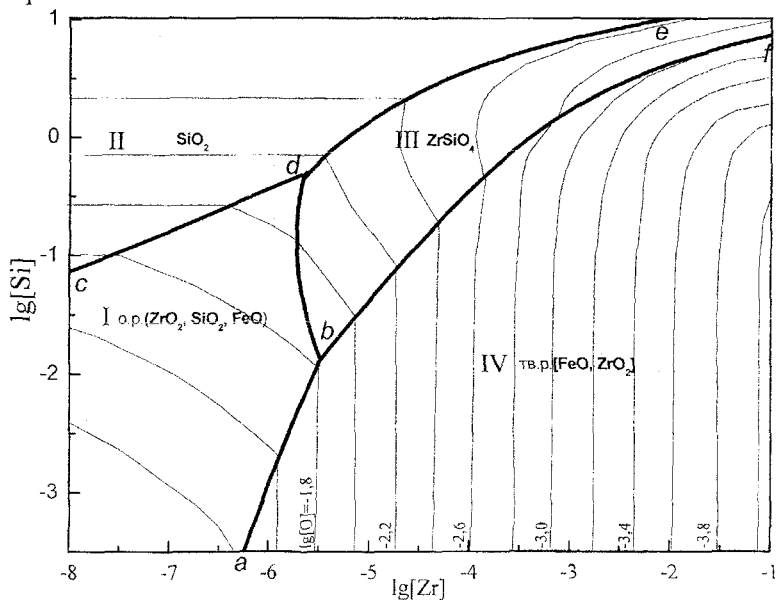


Рис. 13. Поверхность растворимости кислорода в металле системы Fe-Zr-Si-O

Выводы

1. Усовершенствована установка для проведения высокотемпературного ДТА в трехтигельном варианте, позволяющая проводить эксперименты как в вакууме, так и в атмосфере защитного газа. Использование нагревателя из вольфрамовых стержней позволило значительно увеличить срок службы нагревателя и расширить диапазон управления режимами нагрева и охлаждения. Использование тиглей, в которых термопары погружаются непосредственно в расплавленную массу исследуемых образцов и репера, повысило чувствительность и точность определения температур превращений и соответствующих им тепловых эффектов.

2. Отработана методика градуировки ячеек ДТА с целью определения аппаратного коэффициента для расчета тепловых эффектов превращений при температурах выше 1700 °С по температуре и теплоте плавления оксида алюминия, что позволило повысить надежность определения характеристик фазовых переходов. Погрешность эксперимента по результатам контрольных опытов не превышает ± 7 °С для температур и 11 % для тепловых эффектов.

3. Выполнено исследование фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в интервале температур 1500–1800 °С. Уточнена температура эвтектического превращения в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ((1543 ± 3) °С). Уточнена температура монотектического равновесия в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ((1780 ± 7) °С). На основании полученных экспериментальных данных выполнен термодинамический анализ фазовых превращений в рамках модели субрегулярных ионных растворов, найдены энергетические параметры взаимодействия компонентов. Расчетные координаты диаграммы системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ соответствуют экспериментальным.

4. Выполнено исследование фазовых равновесий в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Впервые установлено наличие монотектического превращения в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определены координаты точки монотектического превращения и установлено наличие области расслаивания в диапазоне составов 46–56 мас.% ZrO_2 и в интервале температур 1872–1891 °С. Уточнена температура эвтектического превращения. По полученным экспериментальным данным выполнен термодинамический анализ фазовых превращений в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ по теории субрегулярных ионных растворов и найдены энергетические параметры взаимодействия компонентов в области расслаивания.

5. Установлен твердофазный распад циркона ZrSiO_4 до начала эвтектического превращения. Уточнена температура твердофазного распада циркона ((1674 ± 7) °С). Уточнены координаты точки эвтектики в системе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ((1688 ± 7) °С, 97 мол.% SiO_2). Определены теплоты плавления ((348 ± 40) Дж/г) эвтектики и распада циркона ($(316,942 \pm 3)$ кДж/моль). На основании полученных экспериментальных данных для системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ впервые выполнено термодинамическое описание фазовых превращений с использованием теории субрегулярных ионных растворов, найдены энергетические параметры взаимодействия компонентов.

6. Впервые выполнен анализ фазовых превращений в системе $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с использованием теории субрегулярных ионных растворов для оксидных систем. Найдены параметры энергетического взаимодействия компонентов в системе.

7. Впервые построена поверхность растворимости кислорода в жидком металле при 1883 К, сопредельным с оксидными фазами системы $\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{FeO}$. Экспериментально установлен фазовый и химический состав неметаллических включений в железе при раскислении и легировании железа кремнием и цирконием. Неметаллические включения в зависимости от состава металла представлены либо глобулярным SiO_2 , либо цирконом, либо кристаллическим ZrO_2 с небольшим содержанием оксида железа.

8. Предложенная конструкция печи, методы управления работой печи и обработки результатов эксперимента, стабильность работы установки позволяют рекомендовать созданный лабораторный комплекс для тиражирования в лаборатории, проводящей высокоточные исследования при высоких температурах.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих материалах

1. Камаев Д.Н., Михайлов Г.Г., Арчугов С.А. Термодинамическое описание и исследование системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Новые неорганические материалы и химическая термодинамика: Тезисы II семинара СО РАН – УрО РАН. – Екатеринбург, 2002. – С. 37.

2. Камаев Д.Н., Михайлов Г.Г. Термодинамическое моделирование и исследование системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VI Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ, 2002. – С. 30.

3. Михайлов Г.Г., Арчугов С.А., Камаев Д.Н. Усовершенствование высокотемпературной печи для дифференциального термического анализа// Изв. вуз. Черная металлургия. – 2003. – № 6. – С. 46–49.

4. Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Исследование системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах// Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Труды XI Российской конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – Т. 3. – С. 210–216.

5. Камаев Д.Н., Арчугов С.А. Михайлов Г.Г. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. – Курган: Изд-во КГУ, 2004. – С. 5.

6. Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Исследование фазовых равновесий в системе Fe-Zr-Si-O // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – С. 35–39.

7. Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Исследование и термодинамический анализ системы ZrO_2-SiO_2 // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 207–210.

8. Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Исследование системы $ZrO_2-Al_2O_3$ при высоких температурах// Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 353–356.

Камаев Дмитрий Николаевич

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМАХ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$,
 $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Fe-Zr-Si-O

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 12.12.05. Формат 60×84 1/16. Печать
трафаретная. Усл. печ. л. 1,15. Уч.-изд. л. 1. Тираж 120 экз. Заказ 419/63.

Группа МЭНП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.