

137
Министерство высшего и среднего специального образования
С С С Р

Челябинский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

На правах рукописи

ИЗМАЙЛОВ Юрий Геннадьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ В УСЛОВИЯХ
ИСПАРЕНИЯ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук

Челябинск, 1976



Работа выполнена в Челябинском политехническом институте
им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - профессор, доктор технических
наук ПОВОЛОЦКИЙ Д.Я.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических
наук УХОВ В.Ф.,

доцент, кандидат технических
наук АНТОНЕНКО В.И.

Ведущее предприятие - Челябинский научно-исследовательский
институт металлургии.

Защита состоится " _____ " _____ 1976г., в _____ часов,
на заседании специализированного совета К-597/3 по присужде-
нию ученой степени кандидата наук в Челябинском политехническом
институте им. Ленинского комсомола (454044, г. Челябинск, 44,
пр. им. В.И. Ленина, 76).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1976г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

специализированного совета доцент,
кандидат технических наук

Тюкова (ТЮКОВА О.К.)

23.06.76.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Состояние вопроса и актуальность работы

Оксидно-фторидные системы, характерным представителем которых является тройная система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$, нашли широкое применение в металлургии электрошлакового переплава, плазменношлакового переплава, в доменном производстве, во внепечном рафинировании стали, в электрометаллургии алюминия, в сварочном производстве, в стекольной промышленности, чем обусловлена актуальность их исследования. Представляет интерес вопрос о принадлежности системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ к классу взаимных систем, отличительной особенностью которых является протекание обменных реакций; принципиально важным для теории и практики является вопрос о стабильной диагонали данной системы.

Анализ литературных данных показывает, что из трех бинарных подсистем, составляющих тройную систему $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$, наиболее изучены системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}-\text{CaF}_2$. Результаты, полученные для системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ отличаются значительной противоречивостью. Система характеризуется разными авторами как эвтектическая с ограниченными твердыми растворами, простая эвтектическая и как диагональ тройной взаимной системы. Среди исследователей, считающих систему простой эвтектической резко расходятся мнения о положении и температуре эвтектики. Вопрос о стабильности диагонали среди сторонников включения системы в состав тройной взаимной однозначного не решен.

В ряде работ показана возможность взаимодействия окиси алюминия с фторидом кальция, являющегося основанием для того, чтобы считать систему $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ частью тройной взаимной системы $\text{Ca}, \text{Al}, \text{O}, \text{F}$. Однако, изменение составов шлаков, обусловленное испарением образующегося в результате реакции трехфтористого алюминия, не изучено. В то же время, изменение составов промышленных флюсов в процессе плавки, нередко значительное, свидетельствует о необходимости изучения причин и закономерностей указанного явления.

Предметом разногласий является температура плавления одного из исходных компонентов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ - фторида кальция. Значения температур плавления CaF_2 , приводимые разными исследователями, укладываются в диапазон 1330-1423°C.

Для системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ в настоящее время существует два варианта диаграммы состояний, существенно отличающихся друг от друга. Один из них построен для изолированных условий, осуществляемых полной герметизацией образца в запаянной платиновой капсуле, второй - для атмосферы гелия. В первом случае система охарактеризована как часть образимо-взаимной тройной системы Ca , $\text{Al} \parallel \text{O}$, F , во втором - как простая тройная. Другие различия касаются количества и местоположения инвариантных точек, наличия области расслоения расплавов на две жидкости и существования тройного соединения $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$.

Цель работы. В соответствии с изложенным в реферлируемой работе поставлены следующие задачи:

1. Разработать методы исследования системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ с учетом изменения составов шлаков в результате протекания обменной реакции между двумя исходными компонентами.

2. Провести систематическое исследование изменения составов шлаков данной системы в различных условиях.

3. Определить температуру плавления фтористого кальция.

4. Изучить вопрос о стабильности диагонали $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ в открытых условиях и построить диаграмму состояний данного разреза.

5. Построить диаграмму состояний системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ с выделением полей первичной кристаллизации фаз.

Научная новизна. Проведено исследование системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ в условиях испарения фтористых соединений.

Выявлены закономерности испарения фторидов из расплавов $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ и установлена взаимосвязь с теоретическими вариантами процессов испарения летучих компонентов. Изучено влияние на степень развития обменной реакции и процесса испарения фторида кальция температуры, состава шлаков и времени выдержки в расплавленном состоянии. Построена диаграмма летучести шлаков тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ для температуры 1600°C . Выявлены закономерности изменения составов тройных шлаков, обусловленного взаимодействием исходных компонентов расплава и улетучиванием фтористых соединений и построена диаграмма изменения составов шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ с выделением зон доминирующего влияния процессов испарения CaF_2 и AlF_3 .

Изучена система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ как часть тройной необратимовзаимной системы диагонального типа $\text{Ca}, \text{Al} \parallel \text{O}, \text{F}$ в неравновесных условиях. Построена неравновесная диаграмма данной системы для условий минимального развития обменной реакции между фторидом кальция и окисью алюминия и процесса испарения CaF_2 с выделением полей первичной кристаллизации фаз.

Практическая ценность. Построенные диаграммы позволяют производить научно-обоснованный выбор промышленных флюсов. Как пример использования разработанных диаграмм предложен флюс для электрошлакового переплава, решением ВНИИПГЭ от 29.03.76г. признанный изобретением.

Апробация. Материалы диссертации доложены на:

1. Второй Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск, 1974.

2. Всесоюзном семинаре по применению физико-химических исследований для разработки металлургических технологий. Челябинск, 1975.

3. Научно-теоретическом семинаре кафедры металлургии стали ЧПИ. Челябинск, 1975.

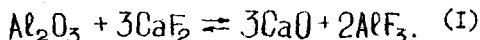
4. Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1976.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 4 работы, в том числе одно изобретение.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложенных на 187 страницах машинописного текста, в том числе 12 таблиц, 45 рисунков. Список используемой литературы содержит 125 наименований.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ВОЗМОЖНЫХ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$

Компоненты тройной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ связаны между собой уравнением обменной реакции:



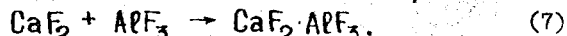
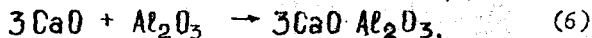
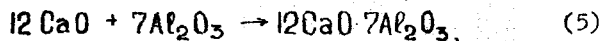
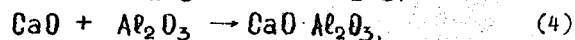
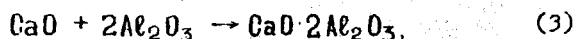
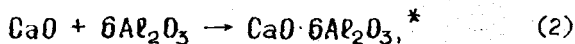
Для определения возможного направления и предела самопроизвольного протекания этой реакции рассчитана зависимость изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала (ΔG°) от температуры и определены значения константы равновесия (K_p). В интервале температур 1000-1800°C значения константы равновесия непрерывно возрастают, но остаются крайне малыми. При изменении температуры от 1000 до 1279°C (температура сублимации AlF_3) величина константы

равновесия меняется незначительно - от 10^{-26} до 10^{-24} . В интервале температур 1279 - 1800°C значение ее возрастает до 10^{-15} .

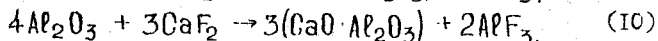
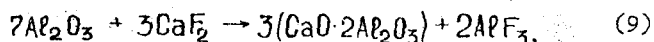
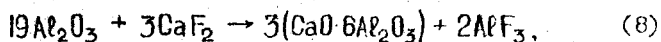
Рассчитанные значения ΔG° и K_p реакции (I) свидетельствуют о том, что в условиях равновесия концентрации CaO и AlF_3 крайне малы, и в сторону их образования развитие реакции практически невозможно. Однако, этот вывод справедлив лишь для температур, не превышающих 1279°C. Выше этой температуры, при которой давление пара AlF_3 достигает 1 атм, трехфтористый алюминий полностью переходит в газовую фазу. В этом случае равновесие данной реакции может быть достигнуто только в изолированных условиях. В открытой атмосфере реакция становится необратимой.

Таким образом, тройная взаимная система Ca, Al || O, F по разному ведет себя в различных условиях. В изолированных условиях во всем интервале температур стабильная диагональ системы представлена парой Al_2O_3 -CaF₂. В открытой атмосфере эта диагональ остается стабильной лишь до температуры 1279°C, выше которой стабильной является пара CaO- AlF_3 .

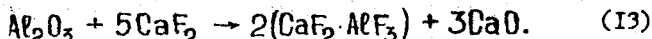
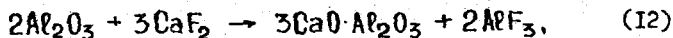
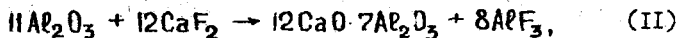
Кроме обменного превращения во взаимной системе Ca, Al || O, F могут протекать реакции комплексообразования:



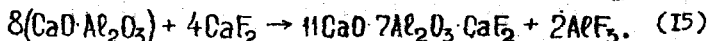
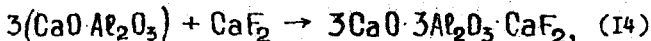
Исходные компоненты этих реакций являются в то же время участниками обменной реакции. Следовательно, если процессы комплексообразования термодинамически более вероятны, они могут препятствовать и, в конечном итоге, могут привести к прекращению обменной реакции. Сложив уравнения (2)-(7) с уравнением обменного превращения (I), получим шесть суммарных уравнений:



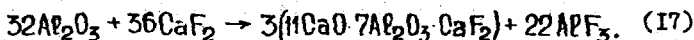
* Приняты аббревиатуры: С - CaO, А - Al_2O_3 , F - CaF₂.



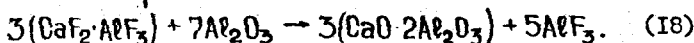
Кроме образования алюминатов кальция может иметь место второй этап комплексобразования, завершающийся формированием двух тройных соединений:



Сложением этих уравнений с уравнением (I0) можно получить еще два суммарных уравнения:



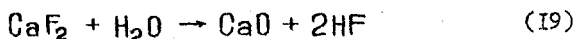
Образование соединения $\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$ по реакции (7) вряд ли возможно при высоких температурах вследствие того, что трехфтористый алюминий выделится в газовую фазу прежде, чем вступит во взаимодействие с фторидом кальция. Если это соединение и образуется, то вследствие своей невысокой стойкости (плавится incongruently при температуре 681°C), оно будет разлагаться глиноземом с образованием алюминатов кальция, например:



Таким образом, все возможные реакции в системе $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$ сводятся к семи суммарным реакциям, которые описываются уравнениями (8)–(I2), (I6) и (I7). Отсутствие в литературе термодинамических данных для двух тройных соединений и гексаалюмината кальция не позволяет проанализировать первую и две последние реакции. Поэтому были рассмотрены четыре суммарные реакции, выраженные уравнениями (9)–(I2). Рассчитанные для этих реакций значения изменений изобарно-изотермического потенциала показали, что протекание суммарных реакций в системе $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$ предпочтительнее обменного превращения, за исключением реакции (II), сопровождающейся образованием соединения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7$. Наиболее вероятно воятся процесс, завершающийся образованием диалюмината кальция. Изложенное позволяет дополнить характеристику системы $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$ и сделать вывод, что система принадлежит к классу необратимо-взаимных систем диагонального типа.

Наряду с реакциями обмена и комплексообразования в данной системе может происходить испарение одного из исходных компонентов - фтористого кальция. Значения ΔG° для процесса испарения CaF_2 , как показали расчеты, намного меньше значений ΔG° наиболее вероятной из возможных в системе $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$ реакций и в интервале температур 1300 - 1600°C уменьшаются с 31,273 ккал/моль до 17,455 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что испарение фторида кальция будет осложнять общую картину химического взаимодействия компонентов данной системы.

В связи с тем, что во влажной атмосфере возможен гидролиз фтористого кальция парами воды,



был произведен расчет ΔG° для этой реакции. Значения ΔG° в интервале температур 1300 - 1600°C изменяются в пределах 29,924 - 28,247 ккал/моль, что свидетельствует о большей термодинамической вероятности реакций с участием влаги по сравнению с реакциями между компонентами системы $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$. Следовательно, для того, чтобы избежать искажения результатов исследования взаимодействия компонентов данной системы, следует проводить эксперименты в атмосфере сухого инертного газа, а также работать с предварительно прокаленными исходными материалами.

III. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение систем, в состав которых входят фтористые соединения, связано с рядом трудностей:

1. При высоких температурах фтористые соединения интенсивно испаряются, что приводит к изменению состава шлага и не позволяет достигнуть равновесия.
2. Фториды щелочных и щелочноземельных металлов могут гидролизироваться влагой окружающей атмосферы.
3. Взаимодействие с влагой атмосферы может привести к гидратации фаз и, следовательно, к изменению компонентности системы и последовательности кристаллизации.
4. Фтористые соединения могут взаимодействовать с кислородом атмосферы с образованием окисла соответствующего металла и свободного фтора.
5. Они могут также взаимодействовать с материалом используемого тигля, что повлечет за собой изменение исходного состава шлага.
6. Фториды могут взаимодействовать с компонентами самого шлага с образованием летучих соединений.

Для того, чтобы избежать гидролиза фторидов, взаимодействия с кислородом атмосферной и гидратации фаз, следует проводить исследование в атмосфере осушенного инертного газа и работать с прокаленными исходными компонентами. После устранения влияния этих факторов остаются два процесса, которые могут привести к изменению составов исходных шлаков: улетучивание фторидов и взаимодействие компонентов шлака.

Продуктом обменной реакции, протекающей в системе $\text{Ca, Al} \parallel \text{O, F}$, является трехфтористый алюминий, который при температурах выше 1279°C представляет собой газообразное соединение и удаляется из зоны реакции. Поскольку второй процесс - улетучивание фторида кальция - также связан с переходом одного из компонентов в газовую фазу, наиболее простым методом, который может быть применен для исследования изменений, вызванных этими двумя процессами, является весовой метод с последующим химическим анализом образцов.

Для изучения процессов испарения в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ был разработан метод капельной бестигельной плавки. Сущность этого метода заключается в том, что исследуемый образец в виде капли помещен в проволочной петле из какого-либо тугоплавкого металла, в которой он удерживается за счет сил межфазного натяжения. Потери массы в процессе выдержки при определенной температуре контролируются непрерывно аналитическими весами, в результате чего строится кривая зависимости потерь массы от времени выдержки.

Опыты проводились в электротопке сопротивления в атмосфере осушенного аргона. Шлаки сплавлялись из химически чистых исходных компонентов, предварительно прокаленных в течение 5 часов при температуре 800°C . Выплавленные шлаки подвергались полному химическому анализу. Для исследования использовались шлаки, состав которых отличался от заданного не более, чем на 1%.

Образец массой 100 мг укреплялся в петле, выполненной из вольфрамовой проволоки. Непрерывный контроль потерь массы осуществлялся аналитическими весами АДВ-200 с чувствительностью измерения 0,1 мг. Весы были установлены на массивной асбоцементной плите и находились вне зоны воздействия высоких температур. Температура измерялась термопарой ВР 5/20, показания которой фиксировались потенциометром ПП-63. После выдержки в течение определенного времени при температурах 1350, 1500 и 1600°C шлаки подвергались химическому анализу.

Как было установлено экспериментами по изучению процессов испарения, шлаки теряют массу вследствие улетучивания CaF_2 и протекания обменной реакции. Это свидетельствует о том, что в условиях открытого контакта с атмосферой шлаки системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ не могут быть изучены в равновесных условиях. В связи с этим возникли новые требования к методике исследования данной системы. Для того, чтобы изучить ее в равновесных условиях, следует полностью изолировать ее от окружающей атмосферы. Однако, недостатком такого метода является то, что исследование проводится в условиях неконтролируемого давления газовой фазы, разного для различных составов шлаков. Кроме того, кристаллизация в закрытых условиях может принципиально отличаться от кристаллизации в открытых условиях, которые отвечают условиям практического применения шлаков системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. Для исследования системы в открытых условиях необходимо использовать методы, обеспечивающие контроль температур фазовых превращений с достаточно высокой скоростью, во избежание изменения составов исходных шлаков.

Анализ методов, применяемых для изучения температур фазовых переходов, показал, что наиболее приемлемы является метод дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий с достаточно высокой скоростью фиксировать не только температуры ликвидуса и солидуса, но и промежуточных превращений.

Эксперименты проводились в электропечи сопротивления с графитовым нагревателем в атмосфере осушенного аргона. Температура измерялась комбинированной термопарой ВР 5/20. В качестве вторичного прибора использовался двухкоординатный самопишущий потенциометр ПДС-021, запись кривых охлаждения на котором осуществлялась в координатах температура - разность температур, что позволило совместить простую и дифференциальную записи на одной кривой. На слай одной из ветвей комбинированной термопары помещался образец массой 50 мг, на слай второй ветви - эталон, в качестве которого использовался глинозем. Запись кривых охлаждения производилась со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Закристаллизовавшиеся образцы изучались оптическим и рентгенофазовым методами. Оптическое исследование проводилось в иммерсионных жидкостях и в шлифах в отраженном и проходящем свете. Рентгенофазовое заключалось в снятии с образцов шликков диффрактограмм на диффрактометре УРС-50ИМ с последующей идентификацией фаз. Запись диффрактограмм осуществлялась за 60 минут со скоростью вращения камерн 1° в минуту.

IV. ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

В связи с тем, что для исследования испарения фтористых соединений из расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ принят весовой метод, результаты целесообразно приводить в виде диаграммы, характеризующей потери массы расплава в зависимости от исходного состава.

Так как исследуемая система является частью тройной взаимной системы $\text{Ca}, \text{Al}, \text{O}, \text{F}$, запишем уравнение обменной реакции в общем виде



и проанализируем возможные варианты испарения в данной системе на основе выбранного способа графического изображения результатов.

1. В системе не происходит испарения ни одного из четырех компонентов. В этом случае диаграмма состояний системы изображается с помощью квадрата взаимных систем. Теория таких систем в настоящее время хорошо разработана.

2. Происходит испарение одного из исходных компонентов (BY). Для унификации диаграммы в координатах состав - потери массы целесообразно представлять ось абсцисс во всех случаях исходными компонентами. Рассматриваемый вариант представлен прямой линией, которая берет начало в нулевой точке (AX) и заканчивается, достигая значения 100%, что соответствует чистому компоненту BY. Диаграмму состояний такой системы построить невозможно, поскольку система достигает равновесия только после полного испарения компонента BY. Единственной системой, которую можно изучить в равновесных условиях, является тройная система AX - AY - BX.

3. Испаряется один из продуктов реакции. Процесс испарения описывается кривой с максимумом в точке, соответствующей стехиометрическому составу исходного расплава. Величина максимума зависит от молекулярного веса продуктов реакции, однако, форма кривой одинакова, независимо от того, какой из компонентов испаряется.

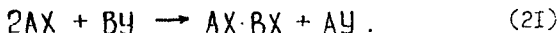
4. Одновременно испаряются один из исходных компонентов и один из продуктов реакции. Вид кривой в этом случае определяется скоростями испарения каждого из этих компонентов.

а.) Скорость испарения исходного компонента намного превышает скорость испарения продукта реакции. Схема процесса близка к рассмотренной в пункте 2.

б.) $V_{\text{пр}} \gg V_{\text{исх}}$. Кривая состоит из двух частей. Первая, в интервале от нуля до стехиометрического состава, подобна левой ветви кривой

с максимумом (пункт 3). Вторая, в интервале от стехиометрического состава до ординаты компонента ВУ, поднимается до 100% и обусловлена испарением избыточного исходного компонента, оставшегося после испарения продукта реакции.

5. В системе кроме обменной реакции происходит процесс комплексобразования, связывающий продукт реакции с одним из исходных компонентов. Второй продукт реакции испаряется. Процесс описывается уравнением:



Схема, описывающая этот процесс, подобна рассмотренной в пункте 3, однако, максимум будет расположен ниже, поскольку часть компонента АХ связывается продуктом реакции, тем самым препятствуя дальнейшему взаимодействию исходных компонентов.

6. При условии комплексобразования, как в предыдущем случае, происходит одновременное испарение продукта реакции и исходного компонента. Схема подобна описанной в пункте 3, однако, кривая пойдет ниже по причине, изложенной в предыдущем пункте.

Рассмотренных примеров достаточно для того, чтобы в общих чертах предвидеть поведение расплавов системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$. Протекание обменной реакции, испарение фторидов кальция и алюминия, а также образование алуминатов кальция позволяет предположить, что процессы испарения в данной системе описываются схемой 6.

Следует отметить, что во всех случаях, за исключением первого, построение равновесной диаграммы с помощью квадрата взаимных систем невозможно.

Исследование потерь массы расплавов двойных систем $CaO-CaF_2$ и $Al_2O_3-CaF_2$ выявило полное соответствие экспериментальных кривых их теоретическим аналогам и позволило проанализировать развитие процессов испарения во времени при различных температурах.

В системе $CaO-CaF_2$ испаряется один из исходных компонентов (CaF_2), что соответствует варианту I. Процесс описывается рядом прямых для разного времени выдержки шлаков в расплавленном состоянии, берущих начало в одной точке оси абсцисс, зависящей от температуры и соответствующей составу шлака, который имеет температуру плавления, равную температуре выдержки.

Расплавы системы $Al_2O_3-CaF_2$ теряют массу вследствие улетучивания CaF_2 и AlF_3 , являющегося продуктом обменной реакции. Кривые, описывающие процессы испарения в данной системе, последовательно изменя-

ли свою форму в зависимости от времени выдержки. При малых выдержках кривые носят экстремальный характер, свидетельствующий о том, что скорость испарения AlF_3 намного превышает скорость испарения CaF_2 . При увеличении времени выдержки максимум на кривых смещается в сторону увеличения содержания CaF_2 и, в конечном итоге, вырождается при выдержке, равной 180 мин. Кривая в этом случае соответствует описанной в пункте 6. Меньшие по сравнению с расчетными потери массы свидетельствуют о связывании глинозема образующейся в результате реакции окисью кальция, что согласуется с термодинамическим анализом, согласно которому суммарные реакции, учитывающие образование алминатов кальция, более вероятны по сравнению с обменной реакцией (I).

Полученный графический материал обобщен в пространственной диаграмме, которую можно использовать для анализа любых взаимных систем, содержащих летучие компоненты.

Результаты исследования процессов испарения в системе $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ представлены в виде линий изолетучести на концентрационном треугольнике системы. Потери массы тройных расплавов обусловлены причинами, изложенными выше. Для изучения изменения составов исходных шлаков ряд двойных ($Al_2O_3-CaF_2$) и тройных шлаков после выдержки был подвергнут химическому анализу. Составы шлаков после выдержки при температуре $1600^\circ C$ показаны на рис. I и соединены с исходными штриховыми линиями.

В случае улетучивания из расплавов только продукта обменной реакции и отсутствия комплексобразования составы конечных шлаков будут представлены компонентами какой-либо из двойных систем: $CaO-Al_2O_3$ или $CaO-CaF_2$ в зависимости от того, какой компонент в исходных шлаках находится в избытке по сравнению со стехиометрией реакции. Рассчитанные на основе стехиометрии составы конечных шлаков соединены с исходными штрих-пунктирными линиями, представляющими собой направления, по которым будут изменяться составы исходных шлаков в случае испарения только трехфтористого алюминия. Как видно из рисунка, линии, соединяющие составы конечных шлаков, определенные химическим анализом, с исходными, тем больше отклоняются от расчетных направлений, чем больше в исходных шлаках содержится CaF_2 . Линии, соединяющие составы шлаков, выдержанных до полного прекращения потерь, с исходными, в большей степени отклоняются от расчетных направлений, чем линии, соответствующие 30-минутной выдержке

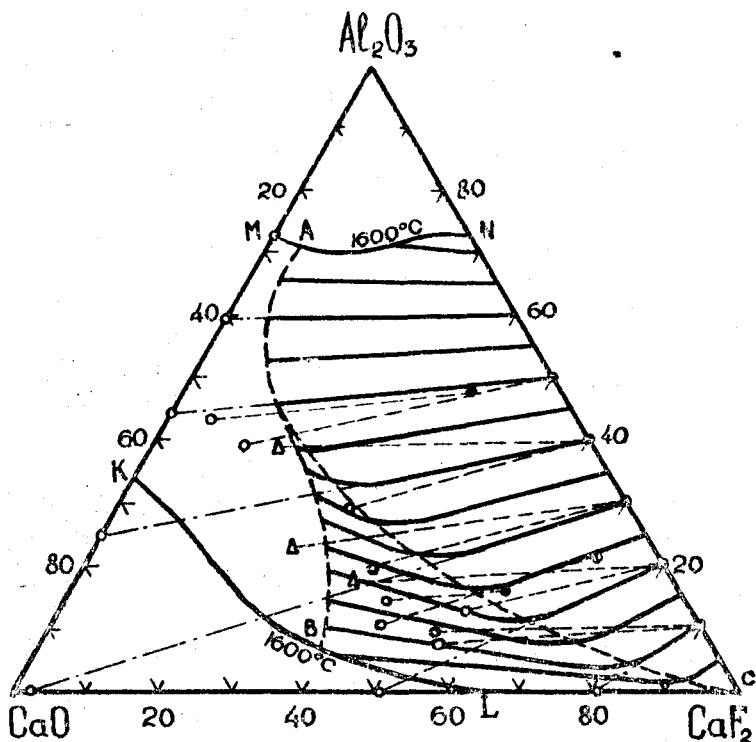


Рис. 1. Диаграмма изменения составов шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$:

- o - составы шлаков после 30 - минутной выдержки,
- Δ - составы шлаков после выдержки до полного прекращения потерь массы,
- - составы исходных шлаков

тех же шлаков. указанные особенности объясняются следующим образом. Составы исходных шлаков изменяются вследствие улетучивания продукта обменной реакции (AlF_3) и одного из исходных компонентов (CaF_2). С увеличением содержания фторида кальция в исходных шлаках второй фактор становится доминирующим, в связи с более ранним завершением обменной реакции. А так как после завершения реакции изменение состава продолжается только за счет улетучивания избыточного CaF_2 , то отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в расплавах остается постоянным. Следовательно, на-

правления дальнейшего изменения составов будут совпадать с лучами, исходящими из вершины CaF_2 .

Таким образом, в высокоглиноземистой части диаграммы (рис. I) направления изменения составов шлаков практически совпадают с расчетными. Увеличение в шлаках содержания CaF_2 приводит к тому, что после завершения обменной реакции остается избыточный фторид кальция, улетучивание которого обуславливает появление второго участка, характеризующего постоянством отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Лучевой участок направлений изменения составов увеличивается пропорционально содержанию CaF_2 в исходных шлаках.

На основании изложенного сплошными линиями на рис. I изображены направления изменения составов шлаков в тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. Линия АВ, построенная с учетом результатов химического анализа и хода линий изолетучести, представляет собой линию прекращения потерь массы. Линия АС является линией завершения обменной реакции. Концентрационный треугольник, таким образом, делится на три области:

а.) область, ограниченная стороной $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$, линией АС и верхней изотермой - область шлаков, составы которых изменяются, в основном, вследствие обменной реакции;

б.) область, ограниченная линиями АВ и АС, нижней изотермой и стороной $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ - область шлаков, составы которых изменяются в результате улетучивания фторида кальция;

в.) область, ограниченная линией АВ, двумя изотермами и стороной $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - область шлаков, составы которых не изменяются в процессе выдержки при температуре 1600°C .

Исследование процессов испарения позволяет сделать вывод о том, что система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ может быть изучена в равновесных условиях только при полной изоляции от окружающей атмосферы, что обеспечивает подавление обменной реакции. Однако, в этом случае исследование проводится в условиях неконтролируемого давления, различного для разных составов. Кроме того, актуальным является исследование системы в условиях открытого контакта с атмосферой, так как именно в таких условиях применяются на практике расплавы данной системы.

Поскольку в открытой атмосфере диагональ $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ является нестабильной, изображение диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ с помощью треугольника Гиббса невозможно. Самостоятельными треугольниками в этом случае будут $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3$ и $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$. Квадрат Енеке для характеристики взаимной системы $\text{Ca}, \text{Al} \parallel \text{O}, \text{F}$ также не-

применим, ввиду полного испарения трехфтористого алюминия. Анализ методов, применяемых для исследования систем, содержащих летучие компоненты, показал их неприменимость для изучения высокотемпературных систем, либо ограниченность получаемой ими информации.

Изложенное справедливо также для силикатных систем, содержащих фториды щелочных и щелочноземельных металлов, так как в таких системах протекает обменная реакция между фторидами и кремнеземом с образованием летучего тетрафторида кремния.

Таким образом, из поля зрения исследователей выпадает обширный класс систем, расплавы которых нашли широкое практическое применение в условиях открытого контакта с атмосферой. Отсутствие надежной методики изучения подобных систем в открытых условиях является причиной того, что информация о таких системах отличается скудостью и противоречивостью.

Несмотря на то, что система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ и подобные ей системы представляют собой нестабильный треугольник взаимной системы, фазовый состав закристаллизовавшихся после любой выдержки расплава, будет представлен компонентами того же самого нестабильного треугольника, который использовался для задания исходного состава. По мере развития обменного превращения состав расплава будет смещаться в глубину треугольника и, в конечном итоге, достигнет какой-либо из бинарных сторон. Если снизить выдержку расплава до минимума, можно определить фазовый состав шлаков, заданный компонентами нестабильного треугольника, а зная закономерности изменения составов исходных шлаков, можно предсказать, в какой конгломерат фаз будет кристаллизоваться тот или иной шлак после определенной выдержки. Определив температуры фазовых переходов, можно построить диаграмму, подобную равновесной фазовой диаграмме обычных систем. Анализ такой диаграммы, являющейся неравновесной, наряду с диаграммой изменения составов шлаков, позволит получить информацию о температурах плавления, последовательности кристаллизации и фазовом составе как конечных, так и промежуточных шлаков, что дает возможность изучить динамику развития системы. Равновесная диаграмма будет представлять собой частный случай, отражающий конечное состояние системы.

У. НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$

Из трех бинарных систем, составляющих тройную, была изучена система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. Диаграммы систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ были приняты по литературным данным.

Исследование системы $Al_2O_3-CaF_2$ проводилось в два этапа. На первом все шлаки нагревали до температуры $1600^{\circ}C$ и охлаждали со скоростью $100^{\circ}C/мин$. По мере увеличения в составе шлака содержания CaF_2 на термограммах появляются дополнительные малозаметные пики кроме двух основных, соответствующих температурам ликвидуса и солидуса. В закристаллизовавшихся образцах наряду с глиноземом и флюоритом обнаруживаются гексаалюминат кальция и в образце, содержащем 6% Al_2O_3 , небольшое количество диалюмината кальция.

Выводы, сделанные на основании изучения процессов испарения в системе $Al_2O_3-CaF_2$, позволяют объяснить выявленные особенности следующим образом.

Фиксирующиеся в закристаллизовавшихся образцах гексаалюминат и диалюминат кальция являются продуктами обменной реакции и последующего комплексобразования. Согласно диаграмме летучести расплавов системы $Al_2O_3-CaF_2$, потери массы шлаков, содержащих 70 и 60% Al_2O_3 , невелики, что свидетельствует о невысокой скорости обменной реакции. Этим объясняется тот факт, что в данных образцах алюминаты не были обнаружены. По мере увеличения в составе шлаков содержания CaF_2 скорость обменной реакции возрастает и в составе закристаллизовавшихся образцов появляется гексаалюминат кальция. Появление диалюмината кальция в составе образца, содержащего 6% Al_2O_3 , несмотря на то, что скорость улетучивания для этого шлака невелика, объясняется тем, что этот шлак близок к эвтектическому и температура ликвидуса его почти на $100^{\circ}C$ ниже температур ликвидуса шлаков, для которых наблюдаются максимальные потери массы. Следовательно, в процессе нагрева и охлаждения этот шлак по сравнению с другими более длительный период времени находился в расплавленном состоянии, что привело к большей степени развития обменной реакции. Кроме того, расположен близко к углу CaF_2 и для того, чтобы перейти в поле $Ca_6-Ca_2-CaF_2$, достаточно образования в результате реакции 1-2% CaO .

Учитывая выявленные особенности кристаллизации шлаков системы $Al_2O_3-CaF_2$, на втором этапе исследования, руководствуясь полученными температурами ликвидуса, все шлаки перегревали над ликвидусом на $50^{\circ}C$ и охлаждали с той же скоростью. Дифференциальные кривые охлаждения всех шлаков имели только два пика. Фазовый состав почти всех шлаков был представлен исходными компонентами.

Таким образом, неравновесная диаграмма системы $Al_2O_3-CaF_2$ является простой эвтектической. Эвтектический шлак имеет состав

4,5% Al_2O_3 , 95,5% CaF_2 и температуру плавления $1415^\circ C$. Температура плавления фтористого кальция ($1424^\circ C$) была определена как среднее арифметическое шести измерений. Все термограммы были практически идентичными.

На основании исследования 10 частных разрезов и анализа теоретически возможных вариантов была сконструирована диаграмма системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ (рис.2). На диаграмме имеются поля первичной кристаллизации исходных компонентов CaO , Al_2O_3 и CaF_2 , четырех алминов кальция CA_6 , CA_2 , CA , C_3A и двух тройных соединений C_3A_3F и $C_{II}A_7F$. Поля первичной кристаллизации разделены моновариантными линиями, пересекающимися в II инвариантных точках, из которых пять являются эвтектическими, три - перитектическими и три - точками четырехфазного монотектического превращения. Четыре поля первичной кристаллизации соединений Al_2O_3 , CA_6 , CA_2 и C_3A_3F перекрываются область расслоения на две несмешивавшиеся жидкости. Границы области расслоения, касающейся бинарной стороны $Al_2O_3-CaF_2$, определены разрезами CA_6-CaF_2 , CA_2-CaF_2 , $CA-CaF_2$ и параллельным стороне $CaO-Al_2O_3$ разрезом, шлаки которого содержат 60% CaF_2 . Тройное соединение $C_{II}A_7F$ плавится конгруэнтно при температуре $1568^\circ C$. Соединение C_3A_3F плавится инконгруэнтно, распадаясь при температуре $1465^\circ C$ на жидкость, CA_2 и $C_{II}A_7F$. Наиболее легкоплавкие шлаки расположены в поле эвтектического треугольника $CaO-C_{II}A_7F-CaF_2$. Пунктирными линиями на диаграмме показаны изотермы ликвидуса.

Построенную таким образом неравновесную диаграмму, отражающую исходное состояние системы, следует рассматривать совместно с диаграммой изменения составов шлаков системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ (рис.1). Если последнюю наложить на неравновесную диаграмму, то она разделится на две области: равновесную, в которой не происходит изменения составов шлаков и неравновесную. В свою очередь неравновесная часть диаграммы также делится на две области. В одной из них неравновесность обусловлена испарением CaF_2 , в другой - протеканием обменной реакции. В последнем случае испарение CaF_2 также происходит, однако, скорость обменной реакции намного превышает скорость процесса испарения, поэтому реакция является доминирующим фактором, влияющим на изменение составов шлаков.

Эти две диаграммы дают возможность установить не только температуру плавления, фазовый состав и последовательность кристаллизации шлаков системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$, но и закономерности изменения состава

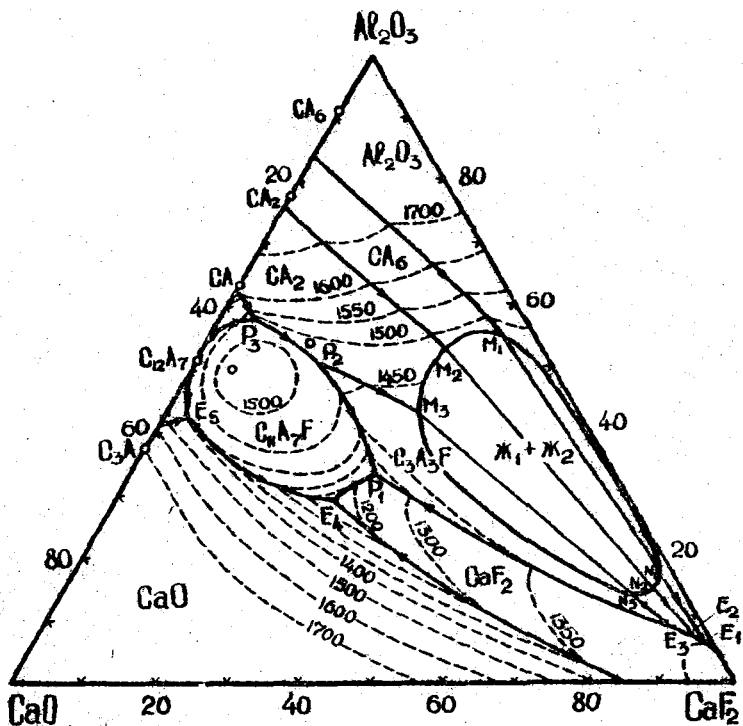


Рис. 2. Диаграмма системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

любого шлака, причину этого изменения, температуру плавления и фазовый состав как конечных, так и промежуточных сплавов.

Подобные диаграммы могут быть построены для любой взаимной системы, один из компонентов которой является газообразным соединением, в частности, для силикатных систем, содержащих фториды щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих широкое практическое применение.

ВЫВОДЫ

1. На основании термодинамического анализа установлено, что в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ взаимодействие фторида кальция с глиноземом может иметь заметное развитие только при температурах выше 1279°C , что обусловлено испарением образующегося в результате реакции трехфтористого алюминия. Реакции образования алминатов кальция термодинамически более вероятны по сравнению с обменной реакцией.

2. Разработан метод капельной бестигельной плавки для исследования шлаков. Изучена система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ весовым, дифференциально-термическим, петрографическим, рентгенофазовым и химическим методами анализа.

3. Проанализированы теоретически возможные варианты процессов испарения в двойных и тройных взаимных системах. Предложена диаграмма в координатах: состав шлака - потери массы, которую можно использовать для анализа закономерностей испарения как в двойных так и в тройных взаимных системах, содержащих летучие компоненты. Вид экспериментальных кривых позволяет установить принадлежность исследуемой системы к определенному классу. Установлено соответствие полученных экспериментальных кривых для расплавов систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ и $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ теоретическим аналогом.

4. Проведено исследование летучести расплавов систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ и $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и проанализированы закономерности испарения в зависимости от составов шлаков, времени выдержки в расплавленном состоянии и температуры. Установлено, что в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при малых выдержках потери массы обусловлены испарением трехфтористого алюминия, являющегося продуктом обменной реакции между исходными компонентами, а при больших - улетучиванием избыточного фторида кальция. Последним обусловлены потери массы в системе $\text{CaO} - \text{CaF}_2$.

5. Исследование летучести тройных расплавов выявило уменьшение потерь массы по мере увеличения в составе шлаков окиси кальция, обусловленное связыванием глинозема в алминат кальция, препятствующим дальнейшему развитию обменной реакции. Построена диаграмма изменения составов шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, являющегося результатом взаимодействия исходных компонентов и улетучивания флю-

ристых соединений, с выделением областей доминирующего влияния процессов испарения фторидов кальция и алюминия.

6. Проанализированы существующие методы исследования систем с летучими компонентами и сделан вывод о невозможности их применения для изучения высокотемпературных взаимных систем, содержащих легколетучие компоненты, в условиях открытого контакта с атмосферой, либо о недостаточности получаемой ими информации. Признано целесообразным построение неравновесной диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ наряду с диаграммой изменения составов шлаков, что дает возможность проанализировать динамику развития системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$.

7. Методами дифференциально-термическим, рентгенофазовым и петрографическим изучена бинарная система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$. Установлено, что исходная диаграмма системы является простой эвтектической. Положение эвтектики соответствует составу 5,5% Al_2O_3 , 95,5% CaF_2 ; температура эвтектического превращения равна 1415°C .

8. В системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ исследованы 10 частных разрезов, на основе которых сконструирована диаграмма системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ с выделением полей первичной кристаллизации трех исходных компонентов, четырех алюминатов кальция и двух тройных соединений. В диаграмме имеется 11 инвариантных точек, из которых 5 тройных эвтектик, 3 тройных перитектики и 3 точки четырехфазного монотектического превращения. Бинарной стороны $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ касается область расслоения расплавов на две несмешивающиеся жидкости. Наиболее легкоплавкие шлаки расположены в поле эвтектического треугольника $\text{CaO}-11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2-\text{CaF}_2$. Температура эвтектического превращения равна 1120°C .

9. Признано целесообразным построение неравновесных диаграмм и диаграмм изменения составов для взаимных систем, один из компонентов которых является газообразным соединением, в частности, для силикатных систем, содержащих фториды щелочных и щелочноземельных металлов.

Основные положения диссертации опубликованы
в работах

1. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. Термографическое исследование сплавов тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ методом дифференциально-термического анализа. В сб. Вторая Всесоюзная научная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали. Тезисы докладов., Челябинск, 1974, стр. 81.
2. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Поволоцкий Д.Я. Испарение фторидов из расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. В сб. Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Научные сообщения. Свердловск, 1976.
3. Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г., Поволоцкий Д.Я. Неравновесная диаграмма системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$. В сб. Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Научные сообщения. Свердловск, 1976.
4. Поволоцкий Д.Я., Вяткин Г.П., Измайлов Ю.Г. и др. Флкс для электрошлакового переплава. Положительное решение ВНИИГПЭ от 29.03.76 г. на изобретение по заявке № 2172998/02 (104855) от 08.09.75г.