

02.00.04
ЖКБ93

Контрольный
экспляр

На правах рукописи

Жеребцов Дмитрий Анатольевич

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск

2000

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель	– доктор технических наук, профессор Михайлов Г.Г.
Научный консультант	– кандидат химических наук, с.и.с. Арчугов С.А
Официальные оппоненты	– доктор химических наук, профессор Бухтояров О.И., кандидат технических наук, зам. начальника ЦЗЛ ЧЭМК Агеев Ю.А.

Ведущее предприятие – Институт физики металлических жидкостей УГГУ.

Защита состоится 21 июня 2000 г., в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76, ЮУрГУ,
ученый совет университета, тел., факс 33-95-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан 20 мая 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Б.Р. Гельчинский

Актуальность работы. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем являются одним из основных источников сведений о материалах и их свойствах для создания новых технологий. Диаграммы оксидных систем необходимы в частности для физико-химического анализа процессов выплавки и раскисления металлов, производства огнеупоров, керамики, стекла, абразивов, композиционных материалов. Однако экспериментальные трудности обуславливают неполноту и противоречивость данных, получаемых при температурах выше 1500°С.

Для построения диаграмм состояния систем тугоплавких оксидов используют ряд методов, однако общей труднорешаемой задачей является точное определение температур превращений, происходящих в исследуемом образце. Определение же теплот этих превращений доступно лишь нескольким методам и проводится крайне редко, что отчасти объясняется необходимостью сложной калибровки приборов.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) был и остается наиболее надежным источником информации о тугоплавких системах, так как использует сравнительно простое аппаратурное оформление. Развитие ДТА, повышение его точности и расширение температурного диапазона является важной задачей современной физической химии.

Вместе с необходимостью совершенствования метода ДТА выявляется неоднозначность сведений по диаграммам состояния систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Данные по этим системам необходимы для физико-химического анализа процессов в производстве стали, цемента, рафинирующих металлургических шлаков, электрокорунда и огнеупоров.

Цель работы. Создание установки для проведения прецизионного высокотемпературного ДТА и экспериментальное изучение диаграмм состояния систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Для достижения цели в работе решены следующие задачи.

1. Изготовление установки для прецизионного высокотемпературного дифференциального термического анализа в двух- и трехтигельном вариантах.

2. Разработка и реализация схемы автоматизированного проведения эксперимента с управлением от персонального компьютера; градуировка и разработка методов калибровки ячейки ДТА.

3. Выявление характера фазовых превращений алюминатов кальция в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Определение температур, состава фаз и теплот нонвариантных превращений в системах $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Научная новизна работы.

1. Результаты экспериментального исследования системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: методом ДТА установлено, что соединения $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ плавятся инконгруэнтно, испытывая перитектическое превращение.

- методом ДТА установлено отсутствие на равновесной диаграмме соединения $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ и образование его при синтезе из оксидов в присутствии следов воды;
 - уточнены температуры и составы фаз нонвариантных превращений в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
 - определены теплоты всех нонвариантных превращений в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и рассчитаны теплоты плавления всех алюминатов кальция;
2. Результаты экспериментального исследования системы $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$:
- уточнены состав и температура эвтектики в системе $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$;
 - уточнена форма линии ликвидус в системе $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$;
 - методами ДТА, РЭМ и РСМ определена область существования твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$;
 - определен тепловой эффект при плавлении эвтектики $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, а также теплота $\alpha-\beta$ превращений чистого ZrO_2 и находящегося в равновесии с корундом;
 - уточнена температура $\alpha-\beta$ превращения чистого ZrO_2 и находящегося в равновесии с корундом.

Практическая ценность работы.

1. Изготовлена установка для прецизионного высокотемпературного дифференциального термического анализа в двух- и трехтигельном вариантах.
2. Разработана и реализована схема автоматизированного проведения эксперимента с управлением от персонального компьютера.
3. Получены данные по диаграммам состояния систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, необходимые для физико-химического анализа процессов в металлургическом производстве, в производстве цемента, электрокорунда и оgneупоров.

Работа выполнена по госбюджетной тематике научного направления ЮУрГУ на 1995–1998 гг. "Термодинамические свойства металлургических систем" и в рамках грантов министерства образования РФ 1995–98 гг. по фундаментальным исследованиям в области металлургии.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: IX Международная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали", Челябинск, 1995 г.; IX Всероссийская конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Екатеринбург, 1998 г.; X Международная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали", Челябинск, 1998 г.; 4-й Российской семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов", Курган, 1998 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов по главам, списка литературы из 131 наименования и трех приложений. Работа содержит 126 страниц, в том числе 116 страниц основного текста, 59 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность развития метода ДТА и исследования диаграмм состояния систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

В первой главе проводится анализ преимуществ осуществленного трехтигельного варианта ДТА перед двухтигельным и описываются конструкция печи и измерительной ячейки, их градуировка и особенности методики.

В состав экспериментальной установки входят несколько подсистем: ячейка ДТА, 7-и канальный прецизионный усилитель, цифроаналоговый преобразователь, контроллер ввода-вывода, персональный компьютер (ПК) IBM PC, высокотемпературная печь, газо-вакуумная система, силовой блок печи и система водяного охлаждения.

Введение в ячейку третьего тигля и параллельное снятие для него такого же сигнала Δt , как и для тигля образца (рис. 1, 2, 3), дают ряд преимуществ. Помещение в третий тигель вещества с точно известной температурой и теплотой плавления (реперного вещества) позволило не только выделить форму базовой линии, отличить превращения образца от посторонних эффектов, но и откалибровать термопару (ТП) образца по температуре и теплоте.

Для проведения высокотемпературного эксперимента была создана печь сопротивления с молибденовым нагревателем, позволяющим достигать температуры 2200 °С.

Прогреваемая часть ячейки (рис. 4) подвешена на трех вольфрамовых стойках 9, закрепленных в медной втулке 3, которая центрируется по посадочной плите печи. К стойкам крепятся пакет молибденовых экранов 4, опорное кольцо 8, стягивающее стойки, и каркас из трех перекладин 5 для крепления трех тиглей 7. Последнее осуществляется подтягиванием тиглей вверх с помощью термопарных проволок 6, которые закреплены в клеммной колодке 1 через упругие элементы 2. Тигли, изготовленные из листового молибдена толщиной 0,1 мм, имеют форму полусферы диаметром 5 мм. Особенностью ячейки является вваривание ТП изнутри в дно тигля, что повышает разрешающую способность установки.

На описанную конструкцию ячейки подана заявка на изобретение.

Газо-вакуумная система позволяет работать как в вакууме до 10^{-4} мм рт. ст., так и в атмосфере защитного газа при давлении до 4 атм.

В ходе опыта компьютер осуществляет измерение физических параметров и одновременное управление печью. В память машины могут быть записаны значения t_o , t_s , Δt_o , Δt_p , t , U , а также dt/dt .

Печь ДТА обладает рядом особенностей, которые требуют введения дополнительных зависимостей в закон ее регулирования. Дополнительные множители, введенные в известный пропорционально-интегрально-дифференциальный режим, учитывают температуру, давление в печи, скорость нагрева и время, прошедшее от начала текущего этапа, что увеличило точность поддержания задаваемого теплового режима в 1,5–2 раза.

На закон регулирования подана заявка на изобретение.

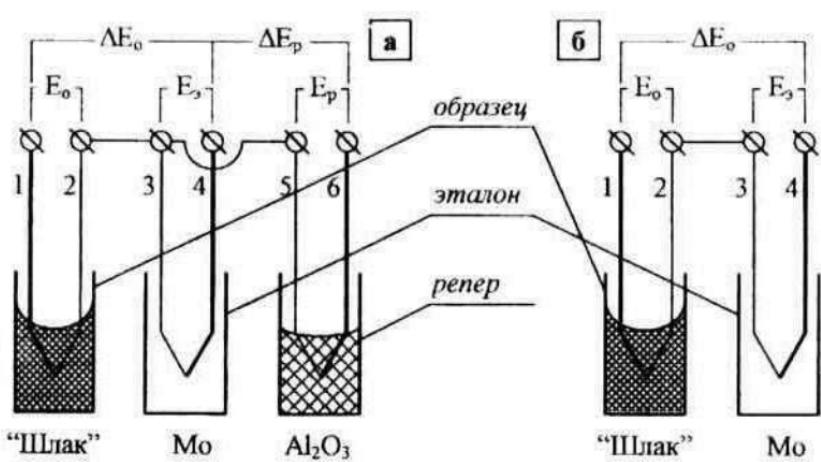


Рис. 1. Схема трехтигельной (а) и двухтигельной (б) ячейки ДТА:
E – сигнал термопар, ΔE – сигнал дифференциальных термопар

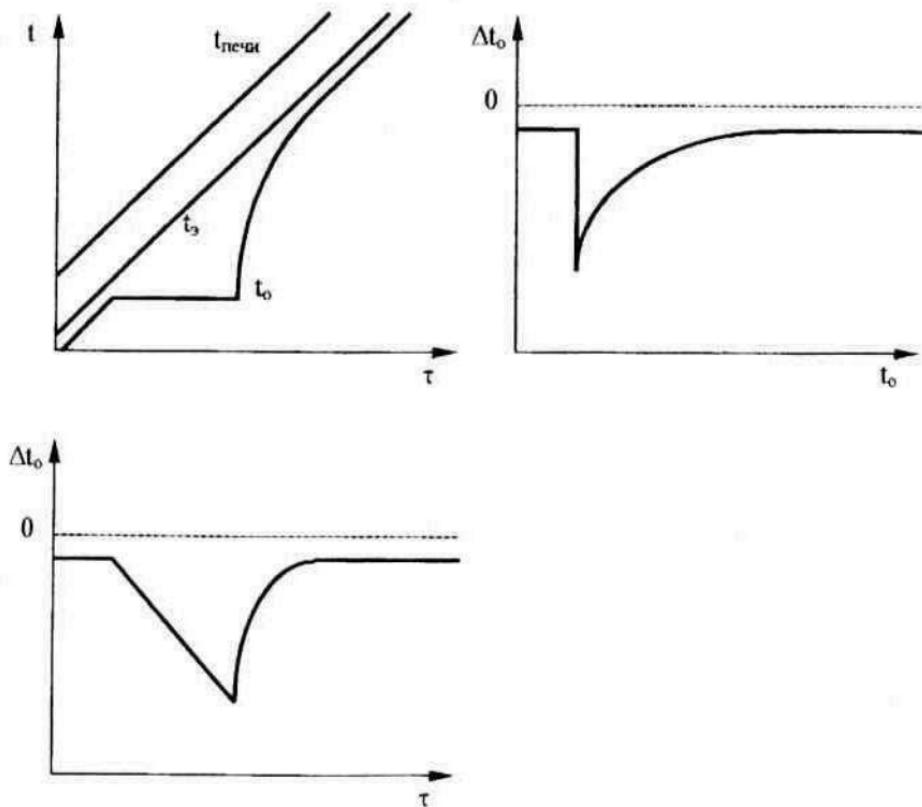


Рис. 2. Гипотетическое плавление чистого вещества:
 t – температура, Δt_0 – разность температур образца и эталона, τ – время

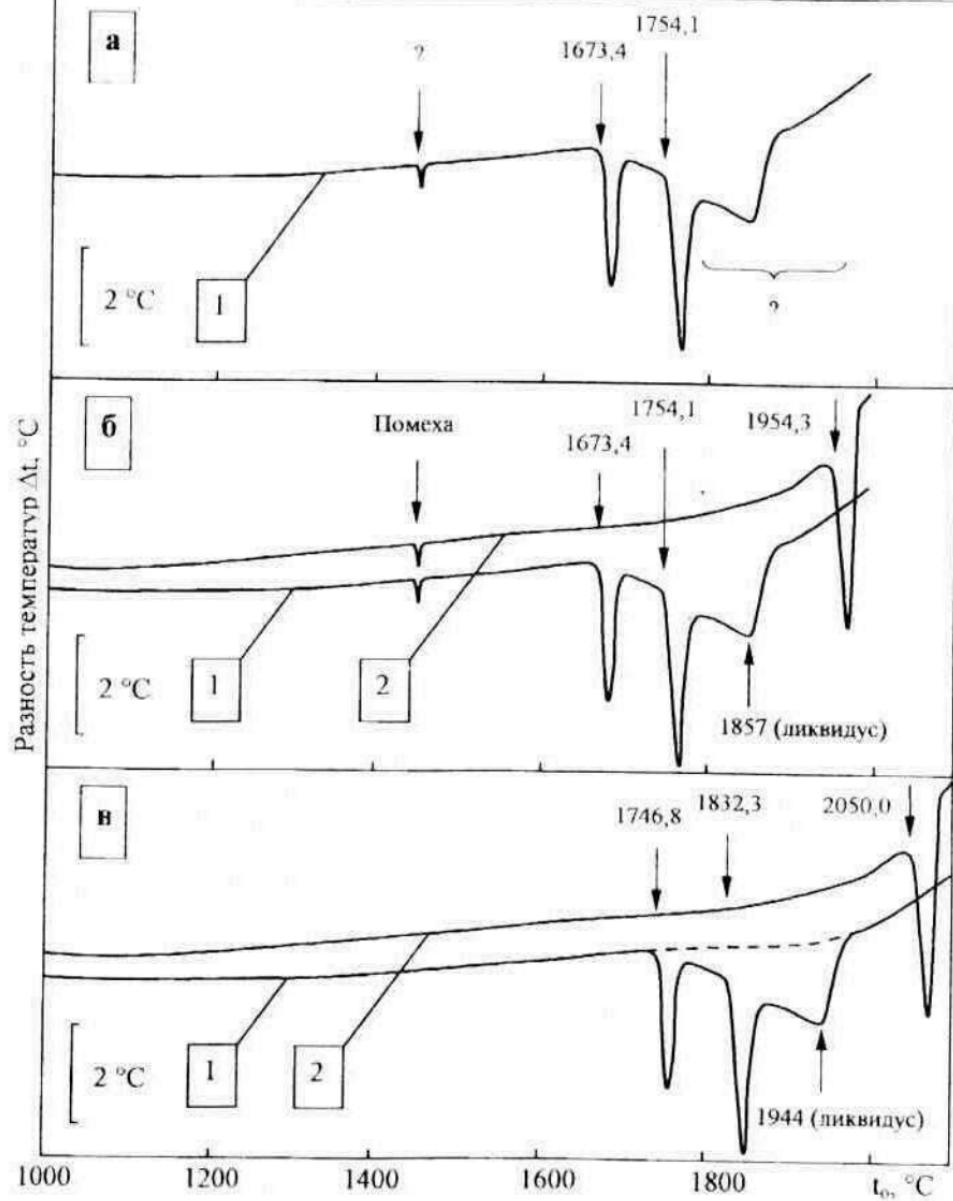


Рис. 3. Кривые ДТА образца состава Al_2O_3 – 10 мас. % CaO :
 а – двухтигельный ДТА, б, в – трехтигельный ДТА (в тигле репера находится 15 мг корунда), на рис. 3а, 3б расставлены температуры, соответствующие ТЭДС состарившихся термонар, на рис. 3в – после введения поправки; 1 – кривая образца $\Delta t_o(t_o)$, 2 – кривая репера $\Delta t_p(t_o)$. Применение третьего тигля позволило: 1) откалибровать ячейку по температуре (см. текст), 2) выявить и интерполировать базовую линию образца (пунктир на 1.5в) и 3) отличить помехи (ложный пик на 1.5а около 1450 $^{\circ}\text{C}$)

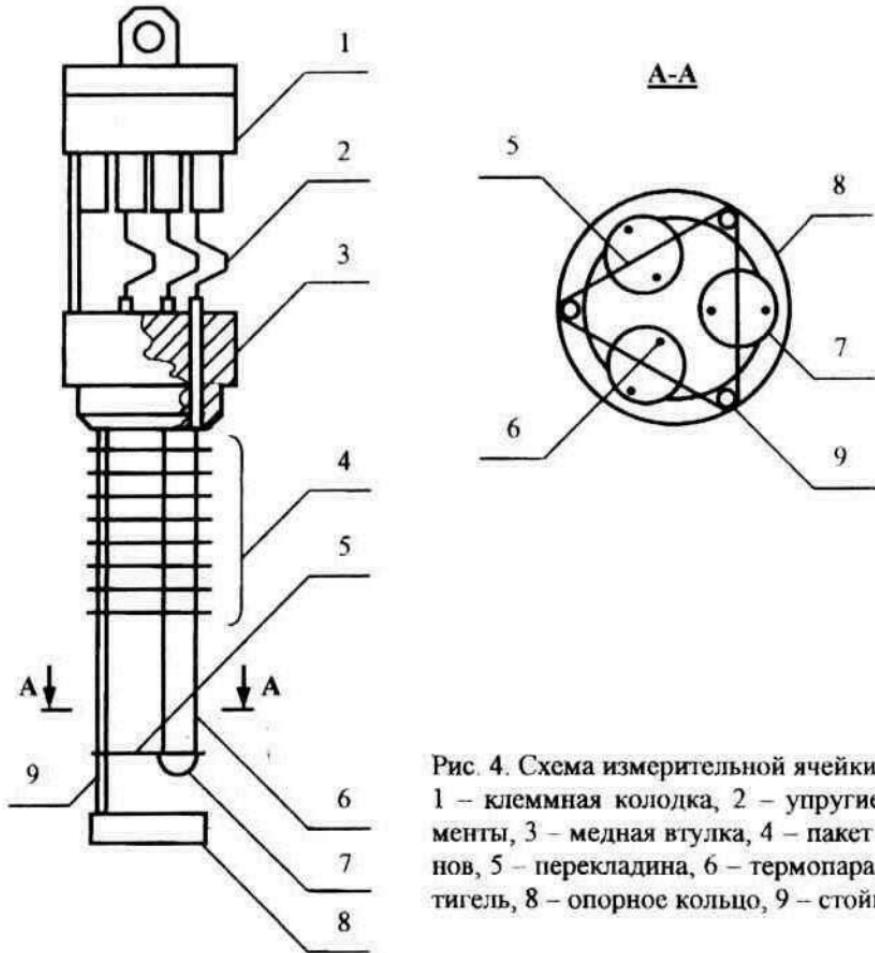


Рис. 4. Схема измерительной ячейки:
 1 – клеммная колодка, 2 – упругие элементы, 3 – медная втулка, 4 – пакет экранов, 5 – перекладина, 6 – термопара, 7 – тигель, 8 – опорное кольцо, 9 – стойка

Кроме величины Δt_o , измеренной обычным путем по ТЭДС дифференциальной ТП образца, в ходе опыта вычисляется Δt^* как арифметическая разность температур образца и эталона. Вычисленная таким образом величина Δt^* не зависит от посторонних эффектов Пельтье. Согласованное поведение Δt_o и Δt^* служит дополнительным подтверждением достоверности получаемых данных.

Возможность записывать Δt^* по разности t_o и t_s , так же, как и возможность сложного расчета сигнала обратной связи, стали осуществимы благодаря компьютерной обработке данных.

За точку плавления принималась точка пересечения интерполированной базовой линии с касательной к фронту пика (рис. 5). Для определения истинных температур превращений к величине измеряемой ТЭДС вводили поправку на ее снижение в результате изменения свойств материала термопары при старении.

В большинстве случаев образец допускал нагрев до 2100°C для калибровки в ходе опыта по точке плавления Al₂O₃ (репер на рис. 3) однако в ряде

Разность температур

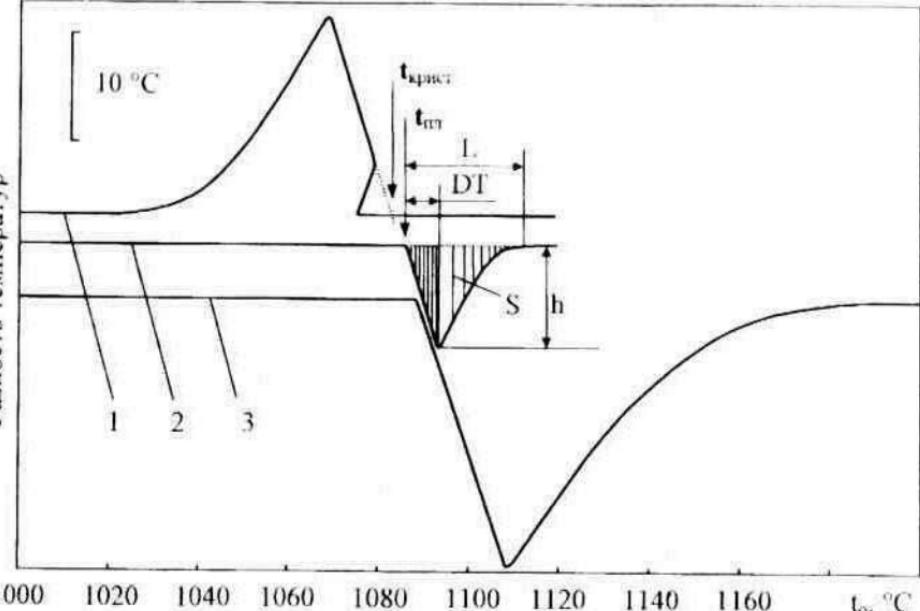


Рис. 5. Кривые ДТА меди:

1 – охлаждение $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 2 и 3 – нагрев $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; характеристики пика. S – площадь, h – высота, DT – протяженность фронта, L – ширина, t_m и $t_{\text{крист}}$ – температуры плавления и кристаллизации

случаев калибровка ТП проводилась по точке плавления платины или меди. Поскольку измеряемые температуры фазового перехода Cu линейно зависят от скорости изменения температуры как на нагреве, так и на охлаждении, то за температуру, соответствующую ЭДС ТП в истинной точке плавления меди, принималась температура, интерполированная к нулевой скорости нагрева. При этом температуру плавления меди, соответствующую изотермическим условиям, можно было определить с погрешностью менее $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После определения таким образом ТЭДС ТП при известной температуре все значения ТЭДС на кривой ДТА пропорционально увеличивались во столько же раз, во сколько справочное значение ТЭДС в реперной точке больше экспериментально измеренного (рис. 3). Для проверки данного способа введения поправки были измерены температуры плавления 8-и высокочистых веществ с помощью предварительно состаренной ТП. Разности измеренных температур плавления и соответствующих справочных значений линейно возрастают с температурой, что свидетельствует о правильности методики калибровки. По результатам опытов с 13 чистыми веществами можно заключить, что погрешность определения температур превращений после калибровки составляет менее $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне до $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Площадь пика ДТА S определялась интегрированием по времени кривой под базовой линией (рис. 5), после чего теплота ΔH , соответствующая

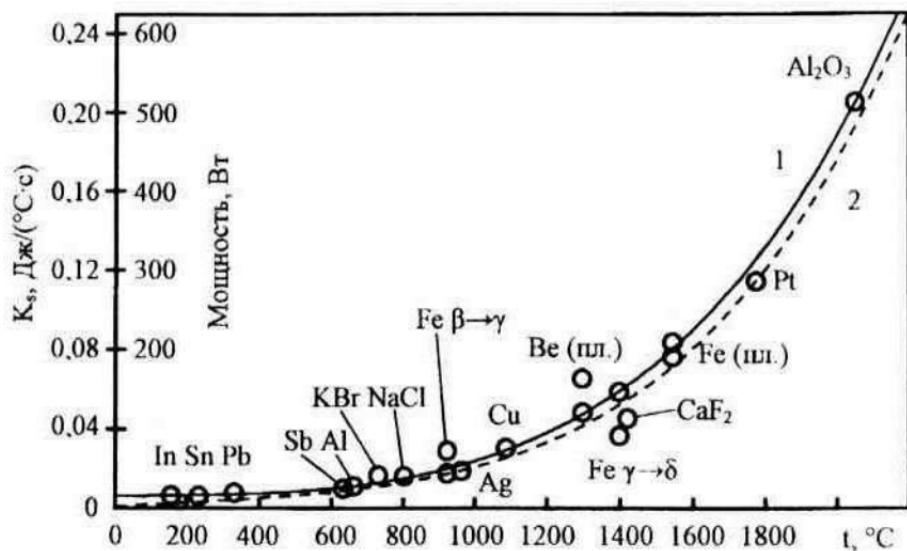


Рис. 6. Зависимости коэффициента k_s (1) (см. текст) и мощности (2), потребляемой печью, от температуры

пику, может быть найдена с относительной погрешностью менее 10 % по формуле $\Delta H = k_s \cdot S$, где k_s – аппаратурный коэффициент.

На практике коэффициент k_s сложным образом зависит от температуры, форм и конструкций тиглей, ячейки и печи, а также многих других факторов. Проведенные калибровочные опыты (рис. 6.1) показали, что коэффициент k_s лучше всего описывается уравнением параболы 4-ой степени:

$k_s = 0,00663 + 6,808 \cdot 10^{-15} \cdot (t_0 + 273)^4$. Стоит отметить, что эта зависимость близка по характеру к зависимости мощности P , потребляемой печью в стационарном режиме, от температуры (рис. 6.2).

Во второй главе содержится обзор литературных данных по диаграмме состояния системы CaO–Al₂O₃, описание избранной методики исследования и его результаты (температуры и теплоты превращений, составы образующихся при этом фаз). Анализ литературы показал ограниченность и противоречивость сведений о системе CaO–Al₂O₃. Количество различных алюминатов кальция по мнению разных авторов колеблется от 4 до 6, нет также единого мнения о характере их плавления (конгруэнтное или инконгруэнтное). О температуре плавления соединений и составе образующейся жидкости разногласия возрастают с переходом к более тугоплавким соединениям. Термоподобные плавления алюминатов кальция определялись различными методами, однако расхождения в результатах достигают 200%.

Выбор методики исследования (подготовка материалов, условия ДТА) и проведение опытов основывались на стандартных рекомендациях при одновременном учете специфики выбранной оксидной системы. Из прокаленных оксидов классификации ЧДА были приготовлены образцы, содержащие от 0 до 60 мас. % CaO с шагом в 2,5% (всего 25 составов).

На основании предварительных опытов для ослабления химического взаимодействия с материалом тигля и испарения расплава при исследовании системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ были применены следующие особенности методики.

1. Опыты проводили при давлении аргона 1,2–1,5 атм.
2. Образцы с содержанием CaO от 0 до 20 мас. % нагревали до 2100 °С с целью проведения калибровки ДТА по пику плавления Al_2O_3 в тигле репера. Остальные образцы (от 22,5 до 60 мас. % CaO) нагревали до температур лишь на 50–80 °С выше температуры ликвидус, после чего охлаждали образец.
3. Нагрев образцов проводили со скоростью 60 °С/мин, а охлаждение – 100 °С/мин. С целью определения воспроизводимости температур и теплот превращений циклы нагрева и охлаждения повторяли от 3 до 8 раз.

При построении линии ликвидус сначала определяли температуры нонвариантных превращений по совокупности всех измерений с учетом их надежности. После этого интервалы, соответствующие разности температур ликвидус и нонвариантного превращения (НП), откладывали от температуры НП вверх по оси температур. По полученным точкам строили линию ликвидус графическим способом. Точка пересечения этой линии с конодой при температуре НП определяла соответствующий ему состав жидкости.

Найденные таким образом линии позволили построить диаграмму состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7). Из нее следует, что все алюминаты кальция плавятся инконгруэнтно. Координаты точек НП приведены в табл. 1. Полиморфных превращений не отмечено ни у одного соединения. Следует отметить что упоминаемое в литературе соединение $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) не обнаружено по кривым ДТА в условиях безводной атмосферы, а в области составов от C_3A до CA наблюдается эвтектика.

Таблица 1

Точки нонвариантных превращений в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Реакция	Состав Ж, мас. % CaO	Температура, °С	Источник
$\text{Al}_2\text{O}_3=\text{Ж}$	0	2050	[1]
$\text{CA}_6=\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ж}$	16,5±1	1852±7	Наши данные
$\text{CA}_2=\text{CA}_6+\text{Ж}$	26,5±1	1762±5	
$\text{CA}=\text{CA}_2+\text{Ж}$	37±1	1604±5	
$\text{C}_3\text{A}+\text{CA}=\text{Ж}$	49±1	1371±5	
$\text{C}_3\text{A}-\text{CaO}+\text{Ж}$	58±1	1540±5	
$\text{CaO}-\text{Ж}$	100	2570	[2]

Существование C_{12}A_7 в присутствии следов воды проявляется на кривых ДТА, полученных при первом нагреве (синтезе) образцов. При последующих нагревах образцы обезвоживаются и на кривых ДТА проявляются лишь пики эвтектики $\text{C}_3\text{A}-\text{CA}$, близкой по составу к C_{12}A_7 .

Теплоты фазовых превращений определяли по площади пиков S на кривой ДТА: $\Delta H = k_s S$, как описано выше. По совокупности опытов были построены зависимости площади соответствующих пиков от состава и найдены

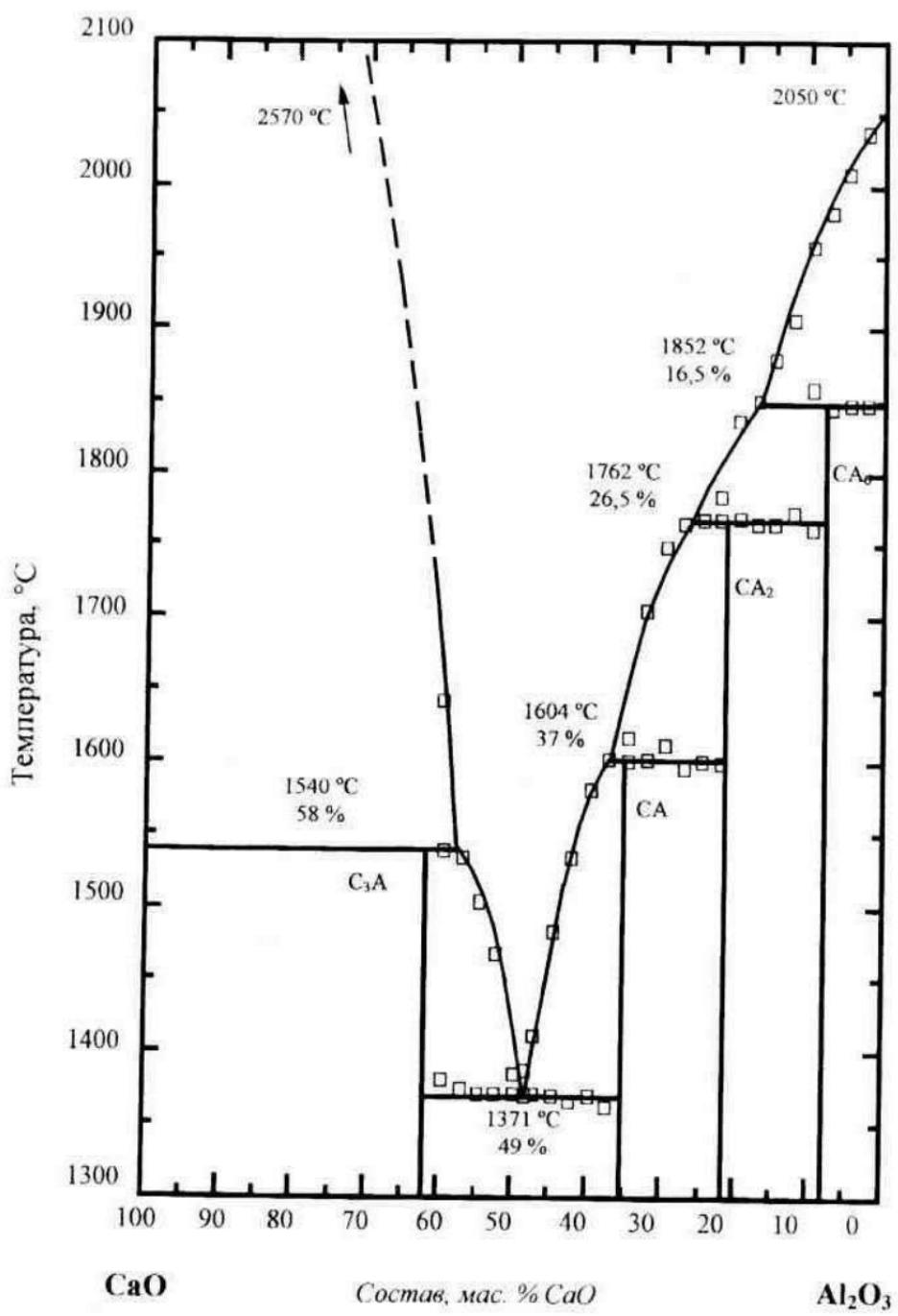


Рис. 7. Полученная диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$:
цифры – координаты эвтектической и перитектических точек

теплоты превращений по экстраполяции к стехиометрическому составу соединений (табл. 2).

Таблица 2

Теплоты нонвариантных превращений в системе CaO-Al₂O₃

Реакция	Теплота ΔH		Источник
	Дж/г	кДж/моль	
Al ₂ O ₃ -Ж	1100±10	112±1	[1]
CA ₆ =Al ₂ O ₃ +Ж	410±40	270±30	Наши данные
CA ₂ -CA ₆ +Ж	490±40	130±10	
CA-CA ₂ +Ж	440±50	70±10	
C ₃ A+CA-Ж	360±40	-	
C ₁₂ A ₇ +CA-Ж	410±50	-	
C ₃ A=CaO+Ж	320±80	85±20	
CaO-Ж	930	52	[2]

Полная теплота, необходимая для превращения CA₆ в жидкость того же состава, состоит из теплоты его перитектического разложения с образованием некоторого количества Al₂O₃ и теплоты, необходимой для плавления этого Al₂O₃. Последняя может быть оценена по массе выделяющегося корунда, определяемой по правилу рычага, или по площади размытого пика ДТА, соответствующего прохождению образца двухфазной области Al₂O₃+Ж. Без учета теплоты смешения перитектической жидкости и Al₂O₃ добавочное количество теплоты, необходимое для плавления корунда составляет 540±20 Дж/г CA₆. По более грубой оценке по площади пика эта теплота равна 620±100 Дж/г CA₆. Найденные аналогично тепловые эффекты при плавлении соединений и двух эвтектик (табл. 3) обнаруживают корреляцию с их составом (рис. 8) и температурой плавления.

Таблица 3

Тепловые эффекты при плавлении в системе CaO-Al₂O₃

Реакция	Теплота ΔH		Источник
	Дж/г	кДж/моль	
Al ₂ O ₃ -Ж	1100±10	112±1	[1]
CA ₆ -Ж	950±50	640±30	Наши данные
CA ₂ -Ж	750±50	195±10	
CA-Ж	490±50	78±10	
C ₃ A+CA-Ж	360±40	-	
C ₁₂ A ₇ +CA-Ж	410±50	-	
C ₃ A-Ж	420±100	115±30	
CaO-Ж	930	52	[2]

В третьей главе содержится обзор литературных данных по диаграмме состояния системы ZrO₂-Al₂O₃, описание методики исследования и его результаты.

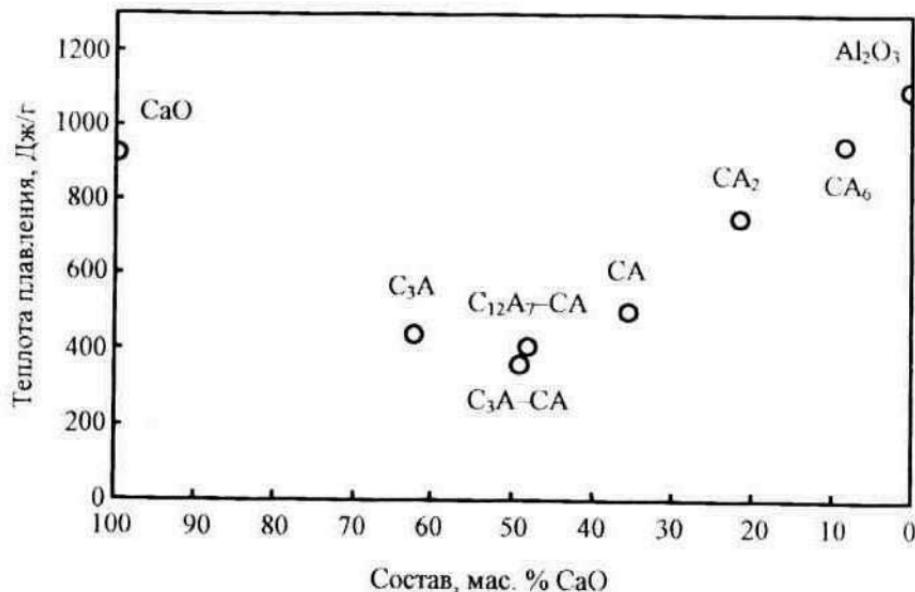


Рис. 8. Корреляция между составом и тепловыми эффектами плавления соединений и двух эвтектик на их основе: C_3A - CA и $C_{12}A_7$ - CA

Анализ литературы показал ограниченность и противоречивость сведений о системе ZrO_2 - Al_2O_3 . Все авторы находят, что компоненты образуют простую эвтектику, однако в вопросах об эвтектической температуре, о составе эвтектики, о форме линии ликвидус и о взаимной растворимости твердых компонентов исследователи не пришли к единому мнению. Расхождения по температуре и составу эвтектической точки достигают $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 15 мас. %, по растворимости корунда в ZrO_2 – в сотни раз. Температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода чистого ZrO_2 и раствора в нем Al_2O_3 определены с погрешностями более $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а теплота превращения твердого раствора никогда не определялась.

Способ подготовки образцов и условия проведения ДТА при исследовании системы ZrO_2 - Al_2O_3 во многом подобны применявшимся при исследовании системы CaO - Al_2O_3 .

Из прокаленных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 классификации ЧДА были приготовлены образцы, содержащие от 0 до 90 мас. % ZrO_2 с шагом в 10 мас. % и ряд промежуточных составов (всего 16). Опыты проводились в вакууме, что обеспечивало более низкий уровень помех.

Эвтектическая температура была определена по совокупности всех опытов с калибровкой ТП по точкам плавления корунда и платины и составила $1866 \pm 7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав эвтектики (40 ± 1 мас. % ZrO_2) был найден по точке пересечения линии ликвидус с конодой при этой температуре (рис. 9).

Для повышения точности определения теплового эффекта при плавлении эвтектики была построена зависимость площади соответствующих пиков

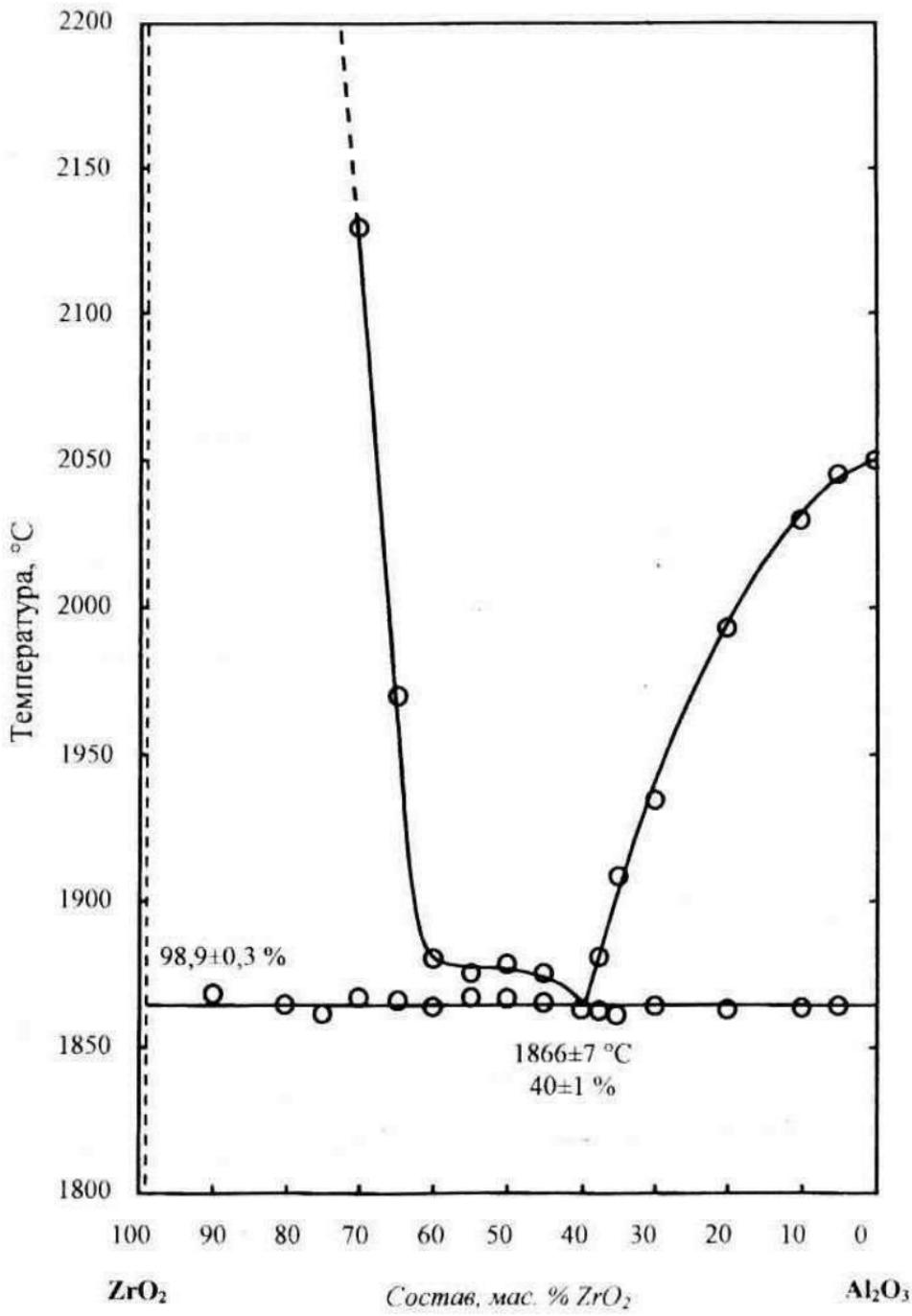


Рис. 9. Полученная диаграмма состояния системы Al_2O_3 - ZrO_2

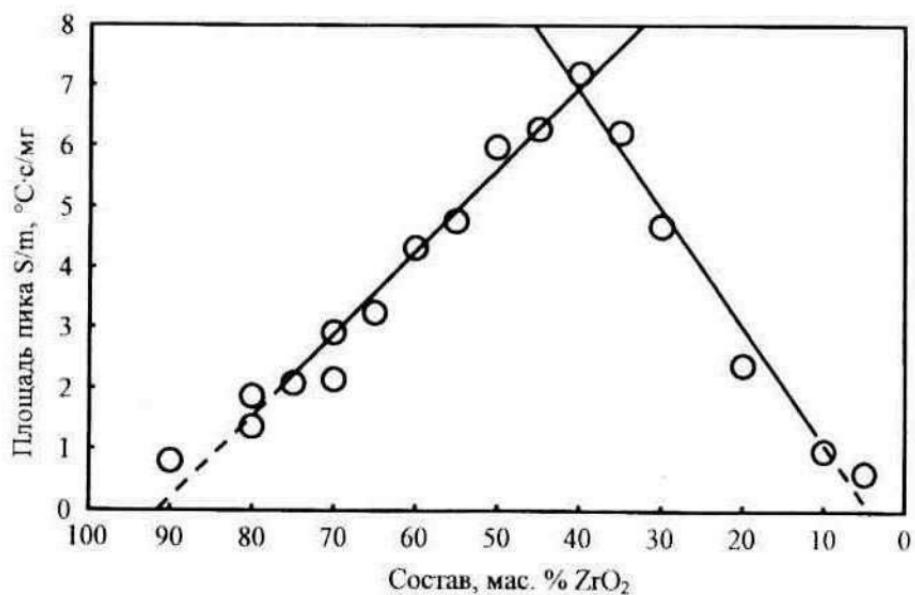


Рис. 10. Зависимость площади пика плавления эвтектики $ZrO_2-Al_2O_3$, нормированного по массе образца, от состава образца; прямые построены методом наименьших квадратов

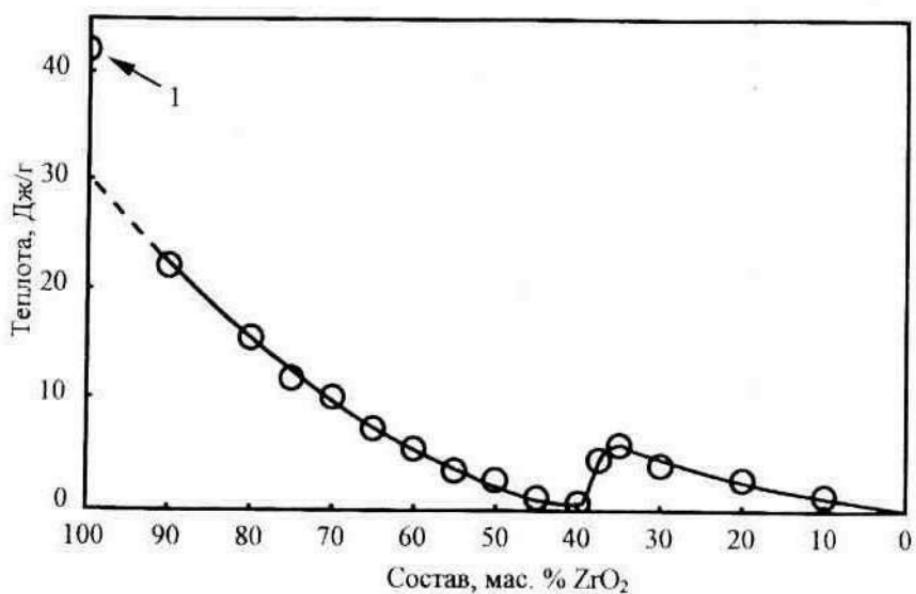


Рис. 11. Зависимость теплоты, поглощаемой образцом при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении ZrO_2 и нормированной по массе образца, от состава образца:
1 – чистый ZrO_2

ДТА от состава образца, называемая также треугольником Таммана (рис. 10). Тепловой эффект при плавлении эвтектики (1080 ± 90 Дж/г) оказывается ближе к температуре плавления чистого корунда (1100 ± 10 Дж/г), чем чистого оксида циркония (720 ± 30 Дж/г), однако по сравнению с системой $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 8) может считаться аддитивной величиной по отношению к чистым компонентам, что свидетельствует о малой абсолютной величине теплоты смешения компонентов.

Исследования методом рентгеноспектрального микроанализа отожженных и закаленных образцов позволяют заключить, что при эвтектической температуре растворимость Al_2O_3 в ZrO_2 равна $1,1 \pm 0,3$ мас. %, тогда как при комнатной температуре – $0,7 \pm 0,2$ мас. %.

Равновесная температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода раствора на основе ZrO_2 , насыщенного Al_2O_3 , при этой температуре, составляет 1085 ± 5 °С. Для чистого ZrO_2 эта температура по собственным измерениям равна 1165 ± 5 °С. Температура обратного перехода из β - в α -модификацию составляет 995 ± 5 °С. Для чистого ZrO_2 эта температура по нашим данным равна 1055 ± 5 °С.

Теплота $\alpha \rightarrow \beta$ перехода твердого раствора сложным образом зависит от состава образца (рис. 11) и свидетельствует о том, что эвтектика практически не претерпевает перехода в низкотемпературную модификацию. Для насыщенного твердого раствора теплота этого перехода составляет 30 ± 5 Дж/г. Для чистого ZrO_2 эта теплота по нашим определениям равна 42 ± 5 Дж/г или $5,2 \pm 0,6$ кДж/моль.

ВЫВОДЫ

1. Изготовлена установка для проведения высокотемпературного ДТА (20 – 2200 °С) в трехтигельном варианте, позволяющая проводить эксперименты как в вакууме, так и в атмосфере запыленного газа. Введение в ячейку ДТА третьего тигля с реагентным веществом (с точно известными температурой и теплотой плавления) позволило проводить калибровку термопары образца непосредственно в ходе эксперимента, увеличило точность определения температур превращений и соответствующих им тепловых эффектов, а также позволило отличить малые пики от случайных помех на кривой ДТА и сократить общее время исследования.

2. Разработана и апробирована методика калибровки термопар в ячейке ДТА, позволившая в 2–3 раза снизить погрешность определения температур превращений в исследуемом образце по сравнению с некалиброванной термопарой. Определена скорость старения термопар в различных условиях, рассмотрены вероятные причины этого процесса и даны рекомендации по мерам, приводящим к снижению скорости старения термопар. Выявлено влияние степени старения и скорости нагрева на данные ДТА, что позволило ввести соответствующие поправки и исключить возникающие погрешности.

3. Создан пакет программ для персонального компьютера, с помощью которого производится автоматизированное управление многостадийным экспериментом с заданными скоростями нагрева и охлаждения, включая сбор и запись

данных от 6 датчиков и обратную связь, регулирующую по модифицированному пропорционально-интегрально-дифференциальному закону напряжение на нагревателе печи. В удобной для пользователя форме осуществляется ввод и вывод численной и графической информации, а также ее математическая обработка, включающая определение величины и введение калибровочной поправки к показаниям термопар, построение сплайн-интерполяции базовой линии, проведение касательной к фронту пика превращения, определение с их помощью температуры превращения, интегрирование кривой ДТА для определения площади пика, исходя из которой вычисляется теплота, соответствующая этому превращению.

4. Проведена градуировка ячейки ДТА по 12 высокочистым веществам с целью определения аппаратурного коэффициента для расчета тепловых эффектов превращений. Погрешность эксперимента по результатам контрольных опытов с чистыми железом и бериллием составляет менее ± 5 °С для температур выше 1200 °С и ± 10 % для теплот.

5. Показано, что соединения $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют перитектический характер плавления. Уточнены температуры и составы равновесной жидкости для всех нонвариантных превращений ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ж}$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ж}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ж}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ж}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} + \text{Ж}$), с учетом которых построена диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

6. Установлен факт отсутствия на равновесной диаграмме соединения $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и образования его при синтезе образцов из оксидов в присутствии следов воды.

7. В ходе одного исследования определены теплоты всех нонвариантных превращений и рассчитаны теплоты плавления всех алюминатов кальция. Установлена тесная зависимость между теплотами плавления, температурами плавления и составом алюминатов кальция.

8. Уточнены состав и температура плавления эвтектики (с учетом калибровки по корунду и платине) в системе $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

9. Выявлена сложная форма линии ликвидус со стороны равновесия жидкости и твердого раствора на основе ZrO_2 и построена диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

10. Определена (с привлечением данных рентгеноспектрального микронализма) область существования твердых растворов ZrO_2 в Al_2O_3 , а также Al_2O_3 в ZrO_2 , разнящаяся по литературным данным в десятки раз.

11. Впервые найден тепловой эффект при плавлении эвтектики $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

12. Определены температура и теплота $\alpha-\beta$ превращения чистого ZrO_2 и твердого раствора на его основе (теплота превращения раствора – впервые).

13. Впервые определена зависимость теплоты $\alpha-\beta$ превращения твердого раствора на основе ZrO_2 от состава образца, свидетельствующая о том, что эвтектический образец практически не претерпевает этого превращения.

Список литературы:

1. Химическая энциклопедия. В 5 т. т.1: А-Дарзана/ Редкол: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др.- М.: Сов. энцикл., 1988.- 623С.
2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.2: Даффа Меди/ Редкол: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др.-М.: Сов. энцикл., 1990.- 671С.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

1. Арчугов С.А., Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г. Исследование плавкости системы CaO-Al₂O₃// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. 4-й Российский семинар.-Курган: Изд-во КГУ, 1998. С.62.

2. Арчугов С.А., Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г. Уточнение диаграммы состояния системы CaO-Al₂O₃// Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Тезисы IX Всероссийской конференции.-Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998.-Т.2.-С.118.

3. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Исследование плавкости системы CaO-Al₂O₃// Расплавы. №2. 1999.-С.63-65.

4. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г., Свердина С.В. Исследование системы ZrO₂-Al₂O₃// От булата до современных материалов: Тезисы Международной научно-технической конференции в честь 200-летия со дня рождения П.П. Аносова.-Курган: Изд-во КГУ, 1999.-С.45-46.

5. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Калибровка термопар по точке плавления меди. http://www.sci.ac.ru:8002/news/1999_2/99-2-4-6.pdf

6. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Старение и калибровка термопар. http://www.sci.ac.ru:8002/news/1999_3/99-3-4-1.pdf

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ИД № 00200 от 28.09.99. Подписано в печать 16.05.2000.
Формат 60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 230/48