



УДК 621.791.01:669

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

И. А. ГОНЧАРОВ<sup>1</sup>, В. И. ГАЛИНИЧ<sup>1</sup>, Д. Д. МИЩЕНКО<sup>1</sup>, В. С. СУДАВЦОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup> ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ. 03680, г. Киев-142, ул. Кржижановского, 3. E-mail: goncharov@paton.kiev.ua

Проведена экспертная оценка литературных данных и предложена методика расчета термодинамических свойств расплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  во всем концентрационном диапазоне. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , определенных разными авторами, рассчитаны термодинамические активности оксида алюминия при  $0,74 < x_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$ . Используя рассчитанные и экспериментальные данные термодинамической активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема проведена оценка термодинамических активностей оксида кальция. Установлено, что они проявляют большие отрицательные отклонения от термодинамических свойств идеальных растворов. На основании установленных значений термодинамической активности оксида кальция построена линия ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  со стороны оксида кальция. Полученные значения активности компонентов и температуры ликвидус системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  позволяют провести оценку термодинамических свойств соответствующих трех- и четырехкомпонентных систем, прогнозировать процессы взаимодействия в системе «металл–шлак–газ» и создавать новые материалы для сварки и электрошлакового переплава. Библиогр. 28, табл. 2, рис. 4.

*Ключевые слова:* сварка, электрошлаковый переплав, шлаковые расплавы, термодинамическая активность компонентов, диаграмма состояния

Шлаковые расплавы системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  находят широкое применение в металлургических и сварочных процессах. На основе этой шлаковой системы созданы флюсы для сварки высоколегированных сталей и электрошлакового переплава конструкционных сталей. Система  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  является основой шлакообразующих смесей МНЛЗ. Научно обоснованное усовершенствование известных флюсов, разработка новых марок, способов их выплавки и использования невозможны без знания физико-химических свойств, основными из которых являются термодинамические.

Известно, что оксидно-фторидные расплавы не ведут себя как идеальные растворы. Термодинамические активности их компонентов имеют отклонения от закона Рауля. Поэтому способность компонентов расплава вступать в химические реакции определяется как мольной долей компонентов  $x$  в расплаве, так и их термодинамической активностью  $a$  (далее просто активностью). Для прогнозирования металлургических свойств шлаковых расплавов необходимы данные об активности их компонентов. Экспериментальные исследования физико-химических свойств многокомпонентных оксидно-фторидных расплавов сложны из-за их тугоплавкости и высокой агрессивности. Поэтому в последние годы разрабатываются и постоянно совершенствуются методы их расчета и моделирования. Одним из перспективных направлений являются расчеты термодина-

мических свойств расплавов трех- и четырехкомпонентных систем с применением аналогичных данных для двухкомпонентных (для последних они экспериментально определены разными методами). В связи с этим из всей совокупности экспериментальных данных необходимо определить достоверные и использовать их для расчета.

Целью данной работы является обзор существующих экспериментальных данных, их экспертная оценка и установление достоверных значений активностей компонентов оксидных расплавов двойной системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  во всем концентрационном диапазоне.

В ближайшее время будут подготовлены аналогичные исследования систем  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{CaO-CaF}_2$ . Для большинства из них группами авторов уже выполнено термодинамическое моделирование. Несмотря на то, что за основу взяты известные экспериментальные данные, полученные результаты заметно отличаются. В связи с этим достоверные термодинамические свойства указанных двойных расплавов попытались определить, используя собственную методику [1, 2].

Диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  впервые построена в 1909 г. [3]. В работах [4–9] дано описание последующих исследований фазовых равновесий системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Но до настоящего времени координаты линии ликвидуса  $T_{\text{liq}}$  сплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  при  $0,75 < x_{\text{CaO}} < 1$  не определены. Это обусловлено очень высокими

© И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судавцова, 2014



г. моль доля

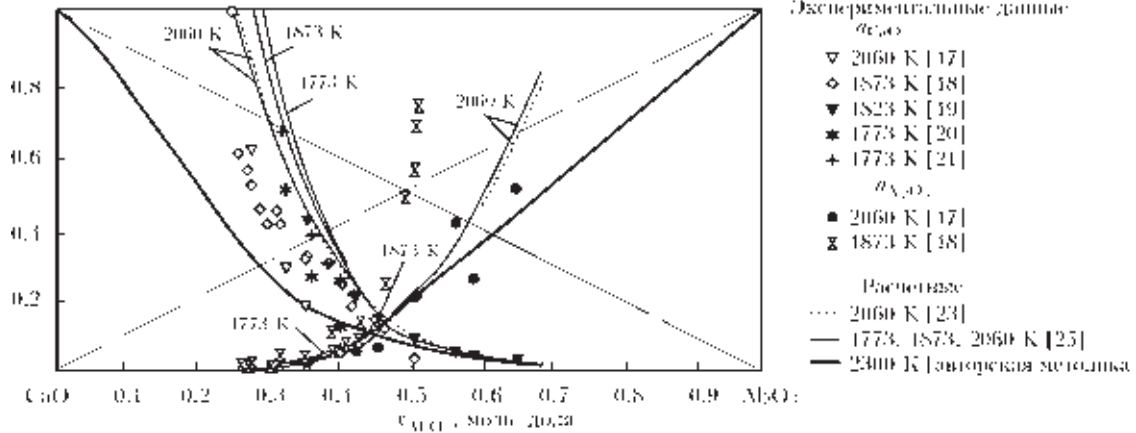


Рис. 1. Активности компонентов расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

температурами плавления этих объектов. Экспериментально исследованы только термодинамические свойства промежуточных фаз этой системы [10–16].

Активности компонентов жидких расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ранее были исследованы разными методами в интервале температур 1773...2060 К (рис. 1). В большинстве работ [17–21] экспериментально определены активности оксида кальция  $a_{CaO}$ , а активности оксида алюминия  $a_{Al_2O_3}$  — только в [17, 18, 22]. Следует отметить, что активности компонентов, полученные методом электродвижущих сил [22], проявляют самые большие положительные отклонения от идеальных растворов. Это, вероятно, обусловлено тем, что мембраны в концентрационном элементе не имеют чисто ионной проводимости. Поэтому авторами эти данные не учитывались. Как видно из рис. 1, активности компонентов определены в ограниченном интервале концентраций, что обусловлено тугоплавкостью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и, особенно, CaO.

Для корректного описания термодинамических свойств жидких расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали  $T_{liq}$  диаграммы состояния в интервале концентраций 35...100 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По разработанной методике [1, 2] были рассчитаны  $a_{Al_2O_3}$  при 84...100 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты расчета приведены в табл.1. Температура линии ликвидуса в этой системе изменялась от 2140 до 2313 К.

Совмещая эти расчетные результаты со значениями  $a_{Al_2O_3}$  в расплавах системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17], определенные довольно точным методом Кнудсена с применением масс-спектрометра при 2060 К,

Таблица 1. Расчет активностей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по координатам  $T_{liq}$  диаграммы состояния системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$T_{liq}$ , К	$\omega_{Al_2O_3}$ , мас. %	$x_{Al_2O_3}$ , моль. доля	$a_{Al_2O_3}$ , моль. доля
2140	84	0,74	0,60
2210	92	0,86	0,76
2280	95	0,91	0,91

оценивали  $a_{CaO}$  с помощью интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Видно, что активности проявляют отрицательные отклонения от закона Рауля и удовлетворительно коррелируют с данными по  $a_{Al_2O_3}$  в расплавах системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17]. Более четко это показано на рис. 1.

Кривая ликвидус расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со стороны CaO (до 35 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не определена и была рассчитана авторами из  $a_{CaO}$  следующим образом:

$$\mu_i^l = \mu_i^{s_0},$$

$$\mu_i^{l_0} + RT_{liq} \ln a_i = \mu_i^{s_0},$$

$$T_{liq} = \frac{\mu_i^{s_0} - \mu_i^{l_0}}{R \ln a_i} = \frac{\Delta H_{пл.i}}{R \ln a_i - \Delta S_{пл.i}},$$

где  $\mu_i^l, \mu_i^{s_0}$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в жидкой и твердой фазах соответственно;  $T_{liq}$  — температура ликвидуса, при которой рас-

г. моль. доля

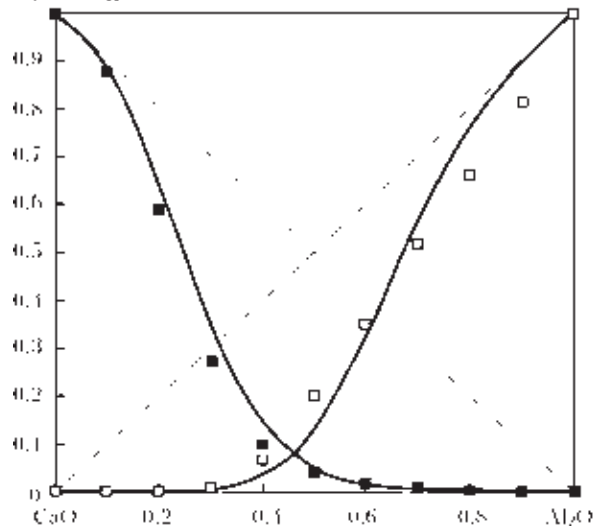


Рис. 2. Активности компонентов расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 2100...2300 К (точки — расчетные данные на основании  $T_{liq}$  линии — оптимизированные)



Таблица 2. Расчет координат  $T_{\text{лиq}}$  диаграммы состояния расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  по активностям  $\text{CaO}$

$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , мас. %	$x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , моль. доля	$a_{\text{CaO}}$ , моль. доля	$T_{\text{лиq}}$ , К
10	0,05	0,95	2838
20	0,12	0,8	2630
32	0,205	0,65	2424
38	0,25	0,45	2123
43	0,28	0,4	2040

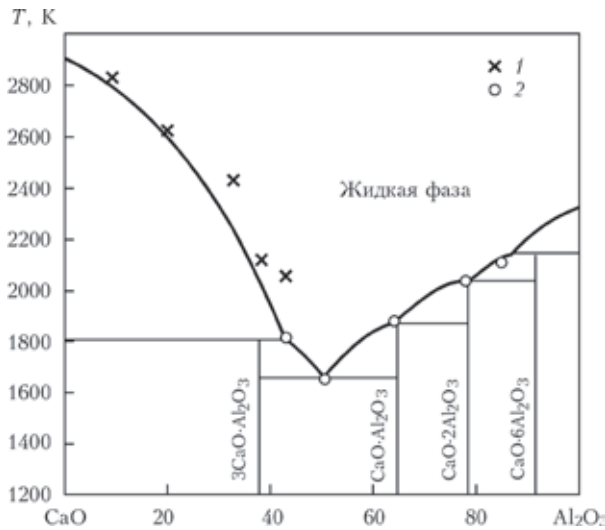


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 — расчетные; 2 — данные работы [4]

смачивается равновесие твердый компонент — раствор;  $a_i$  — активность  $i$ -го компонента;  $\Delta H_{\text{пл},i}$ ,  $\Delta S_{\text{пл},i}$  — энтальпия и энтропия плавления  $i$ -го компонента соответственно.

Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Сравнение этих данных с экспериментальными результатами [4] показало (рис. 3), что они хорошо согласуются между собой.

Активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по результатам этих работ рассчитывали, используя метод, разработанный авторами [1, 2].

В области составов, обогащенных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{\text{лиq}}$  определена в [4, 7–9]. В области составов расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,63 < x_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$  температура ликвидуса [4–9] отличается между собой. Был выполнен расчет  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  по этим данным. Полученные результаты совместили с данными [17], которые лучше всего согласуются с рассчитанными из  $T_{\text{лиq}}$  [4]. В работе [11] также было отдано предпочтение  $T_{\text{лиq}}$ , установленной в [4].

Экспертная оценка термодинамических свойств расплавов и фазовых равновесий системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  наиболее полно проведена в [23–25]. Активности компонентов сплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  рассчитаны в ограниченном интервале составов  $0,25 < x_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 0,7$ . Для  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  результа-

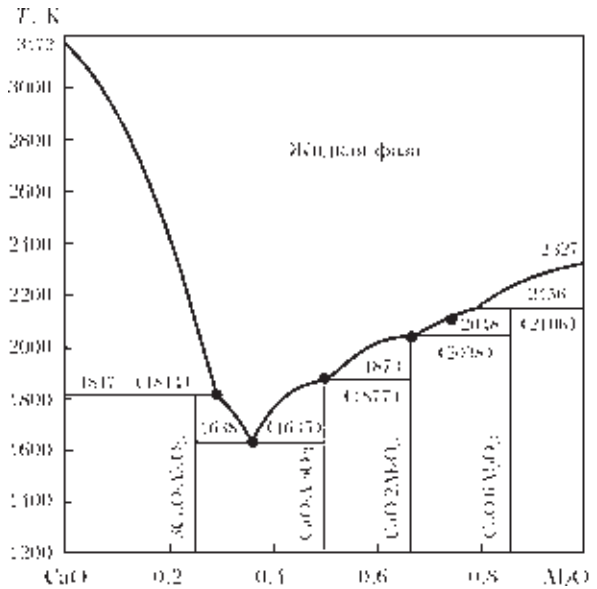


Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , смоделированная в работе [23]

ты всех этих работ совпадают и между собой, и с экспериментальными данными [17]. Что же касается  $a_{\text{CaO}}$ , то они немного отличаются между собой. Это можно объяснить тем, что температура плавления оксида кальция в работах [23–25] взята равной 3172 К (рис. 4), а не 2900 К, как принято во всех известных нам справочниках, например [26–28]. По этой причине рассчитанная [23–25] кривая ликвидуса смесей, обогащенных  $\text{CaO}$ , располагается выше, чем определена нами.

Проведенное во всем концентрационном диапазоне моделирование активностей компонентов расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также температуры ликвидуса позволит в дальнейшем провести оценку термодинамических свойств соответствующих трех- и четырехкомпонентных систем, создать новые материалы для сварки и родственных процессов с прогнозируемыми металлургическими характеристиками.

### Выводы

1. Проведено моделирование термодинамических свойств системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  во всем концентрационном диапазоне. Из координат линии ликвидуса диаграммы состояния  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , определенных разными авторами, рассчитаны  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  при  $0,74 < x_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$ . Установлено, что только по данным диаграммы состояния [4], активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  коррелируют с наиболее достоверными экспериментальными результатами.

2. Из рассчитанных и достоверных экспериментальных данных  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема оценены  $a_{\text{CaO}}$ . Установлено, что они проявляют большие отрицательные отклонения от идеальных растворов.



3. Из установленных значений  $a_{CaO}$  построена линия ликвидус со стороны оксида кальция. Показано, что она, в пределах экспериментальных погрешностей, коррелирует с данными [4].

4. Полученные данные активности компонентов и температуры ликвидус расплавов системы  $CaO-Al_2O_3$  позволяют провести оценку термодинамических свойств соответствующих трех- и четырехкомпонентных систем, создать новые материалы для сварки и электрошлакового переплава с прогнозируемыми металлургическими характеристиками.

1. *Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$*  / И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко и др. // *Автомат. сварка*. – 2011. – № 10. – С. 3–6.
2. *Судавцова В. С., Макара В. А., Кудін В. Г.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей. – К.: Логос, 2005. – 189 с.
3. *Shepherd E. S., Rankin G. A., Wright F. E.* The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia // *Am. J. Sci.* – 1909. – № 28. – P. 293–333.
4. *Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J.* The  $CaO-Al_2O_3$  system in a moisture-free atmosphere // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* – 1965. – № 64. – P. 409–418.
5. *Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J.* The  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  phase in the  $CaO-Al_2O_3$  system // *Ibid.* – 1965. – № 64. – P. 323–382.
6. *Филоненко Н. Е., Лавров Л. В.* Гексаалюминат кальция в системах  $CaO-Al_2O_3$  // *Докл. АН СССР*. – 1949. – 66. – С. 673–676.
7. *Филоненко Н. Е., Лавров Л. В.* Условия равновесия в углу  $Al_2O_3$  тройной системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  // *Журн. прикл. хим.* – 1950. – 23. – С. 1040–1046.
8. *Wisnyi L. G.* The high alumina phases in the system lime-alumina: Ph. D. Thesis. Rutgers Univ. – New Brunswick, 1955.
9. *Roling M., Pham H. T.* Phase diagrams of mixtures not reacting with molybdenum // *Rev. Houtes Temp. Refract.* – 1965. – № 2. – P. 175–185.
10. *King E. G.* Heat capacities at low temperatures and entropies at 298,16 K of crystalline calcium and magnesium aluminates of crystalline calcium and magnesium aluminates // *J. Phys. Chem.* – 1955. – № 59. – P. 218–219.
11. *Bonnicksen K. R.* High temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium // *Ibid.* – 1955. – № 59. – P. 220–221.

12. *Gronov E., Schwiette H. E.* The specific heats of  $CaO-Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $3CaO \cdot SiO_2$  and  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , from 20 to 1500 °C // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1933. – № 216. – P. 185–195.
13. *Coughlin J. P.* Heats of formation of crystalline  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  and  $3CaO \cdot Al_2O_3$  // *J. Chem. Soc.* – 1956. – № 78. – P. 5479–5482.
14. *Koehler M. F., Barany R., Kelley K. K.* Heats and free energies of formation of calcium, magnesium, sodium and lithium // *Rep. of Investigations U.S. Bureau of Mines*, № 5711. – New York, 1961. – 90 p.
15. *Enthalpies of formation of  $CaAl_2O_7$  and  $CaAl_{12}O_{19}$  (Hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry* / C. A. Geir, O. J. Kleppa, B. O. Mysen et al. // *Geochim. et. cosmochim. acta.* – 1988. – № 52. – P. 1729–1736.
16. *A thermodynamical study of glasses and crystals along the joints of silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate* / A. Navrotsky, G. Peraudcau, P. McMillan, J.-P. Coudures // *Ibid.* – 1982. – № 46. – P. 2039–2047.
17. *Mass-spectrometric and electrochemical studies of thermodynamic properties of liquid and solid phases in the system  $CaO-Al_2O_3$*  / M. Allibert, C. Chatillon, K. T. Jacob, R. Loutau // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1981. – 64(5). – P. 307–314.
18. *Some aspects of the thermodynamics of melts* / Y. Zou, J. Zou, Y. Xu et al. // *Acta Metal. Sinica.* – 1982. – № 18. – P. 133–140.
19. *Cameron J., Gibbens T. B., Taylor J.* Calcium sulphide solubilities and lime-alumina-silica system // *J. Iron and Steel Inst.* – 1966. – № 204. – P. 1223–1228.
20. *Sharma R. A., Richardson F. D.* Activities in lime-alumina melts // *Ibid.* – 1961. – № 198. – P. 386–390.
21. *Edmunds D. M., Taylor J.* Reaction  $CaO + 3C = CaC_2 + CO$  and activity of lime in  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  system // *Ibid.* – 1972. – 210. – P. 280–283.
22. *Ohtani M., Sanbongi K.* Activity of CaO in the slag of  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  system // *Sci. Rep. Tohoku Univ.(Set. A).* – 1952. – 59, № 4. – P. 139–143.
23. *Halstedt B.* Assesment of the  $CaO-Al_2O_3$  // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – 73, № 1. – P. 15–23.
24. *Eriksson G., Pelton A. D.* Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $CaO-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$ , and  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  systems // *Metal. Trans. B.* – 1993. – 24. – P. 807–816.
25. *Mao H., Selleby M., Sundman B.* Re-evaluation of the liquid phases in the  $CaO-Al_2O_3$  and  $MgO-Al_2O_3$  systems // *Computer Coupling Metal. of phase diagrams and thermochemistry.* – 2004. – 28. – P. 307–310.
26. *Handbook of chemistry and physics* / Ed. David R.Lide. – 89th ed. (Internet version 2009). – Boca Ration: CRC Press Taylor and Francis Group, 2009. – 432 p.
27. *Физико-химические свойства окислов. Справочник* / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
28. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1979. – 382 с.

Поступила в редакцию 17.01.2014

**Бондарев А. А. Основы электронно-лучевой сварки алюминиевых сплавов.** – Київ: Видавничий центр Національного університету біоресурсів та природокористування України, 2014. – 528 с.

В монографии изложены современные данные о технологии и оборудовании, которые используются для электронно-лучевой сварки алюминиевых сплавов. Особое внимание уделено вопросам разработки оборудования и технологии электронно-лучевой сварки высокопрочных алюминиевых сплавов, а также термически упрочняемых сплавов.

Предназначена для широкого круга специалистов, работающих в области электронно-лучевой сварки изделий из алюминиевых сплавов, а также для научных работников исследовательских институтов и студентов вузов машиностроительных и металлургических специальностей.