



## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2$

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, 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

Оксиды алюминия и кремния входят в состав флюсов для сварки, электрошлакового переплава и металлургических шлаков. Знание термодинамических свойств смесей системы оксид алюминия–оксид кремния позволит оценить характер их взаимодействия в расплаве, что даст возможность судить о металлургических свойствах соответствующих материалов для сварки и родственных технологий, разработанных на их основе. Проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям диаграмм состояния системы оксид алюминия–оксид кремния и термодинамическим свойствам сплавов этой системы. Установлено, что данные диаграммы состояния корректны, экспериментальные значения активности компонентов этих расплавов характеризуются большим разбросом. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы оксид алюминия–оксид кремния рассчитаны термодинамические активности оксида алюминия при концентрации его в диапазоне при 0,7...1,0. Установлено, что они начинают проявлять небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов в эвтектическом расплаве (0,74). Интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема оценены активности оксида кремния. Установлено, что они проявляют небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов. Показано, что влияние расплавов системы оксид алюминия–оксид кремния на характер взаимодействия в сложных многокомпонентных растворах может быть значительным. Установлено, что введение в многокомпонентные шлаковые расплавы термодинамически стабильных химических соединений (например, силлиманита) приводит к снижению их окислительной способности. Замена кварцевого песка и глинозема дистенсиллиманитовым концентратом в шихте агломерированных флюсов приводит к снижению термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве, тормозит протекание кремнийвосстановительного процесса и снижает потери марганца при сварке. Библиогр. 25, рис. 6.

*Ключевые слова:* оксиды алюминия и кремния, диаграммы состояния, термодинамическая активность компонентов, шлаковые расплавы, флюсы для сварки и электрошлакового переплава

Оксиды алюминия и кремния входят в состав флюсов для сварки, электрошлакового переплава и металлургических шлаков [1]. В многокомпонентном шлаковом расплаве на их основе образуются сложные алюмокремнийкислородные анионы различной степени полимеризации, которые определяют физико-химические свойства расплава и, соответственно, технологические и металлургические свойства соответствующих материалов. Знание термодинамических свойств расплавов системы  $Al_2O_3-SiO_2$  необходимо для прогнозирования термодинамических свойств соответствующих тройных и четверных шлаковых систем, в которые входит двойная система  $Al_2O_3-SiO_2$ , совершенствования существующих сварочных флюсов и металлургических шлаков.

В связи с этим целью данной работы был анализ имеющихся литературных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам смесей системы  $Al_2O_3-SiO_2$ , а также расчет активности компонентов жидких растворов из координат линии ликвидуса в широком концентрационном интервале.

Первая публикация фазовой диаграммы [2] согласуется с данными о координатах линии ликвидуса [3]. Авторы показали, что соединение

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , названное муллитом [4], более стабильно на воздухе при атмосферном давлении, чем силлиманит ( $Al_2SiO_5$ ). Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в этой системе были уточнены и проанализированы, например, в работах [5–15].

В работах [5, 6] также рассмотрены разные факторы, влияющие на плавление муллита, а в [12] суммированы инвариантные составы и их температуры. Все эти данные и некоторые более поздние приведены на рис. 1, из которого легко представить современную диаграмму состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$ .

Эвтектика  $SiO_2$  — муллит, согласно данным работы [13], имеет координаты: 1545 °С; 3,3 моль. %  $Al_2O_3$ , что подтверждено термическими данными [14], согласно которым средняя эвтектическая температура 1546 °С.

С учетом приведенных на рис. 1 данных можно сделать вывод, что муллит (65,3 моль. %  $Al_2O_3$ ) плавится конгруэнтно при 1891,5 °С, а эвтектика муллит —  $Al_2O_3$  содержит 68,5 моль. %  $Al_2O_3$  и плавится при 1890 °С. Установлено также, что муллит распадается при  $T < 434$  °С.

А.И. Зайцев с соавторами [16] методом эффузии Кнудсена с масс-спектрометром (КЭМС) из-

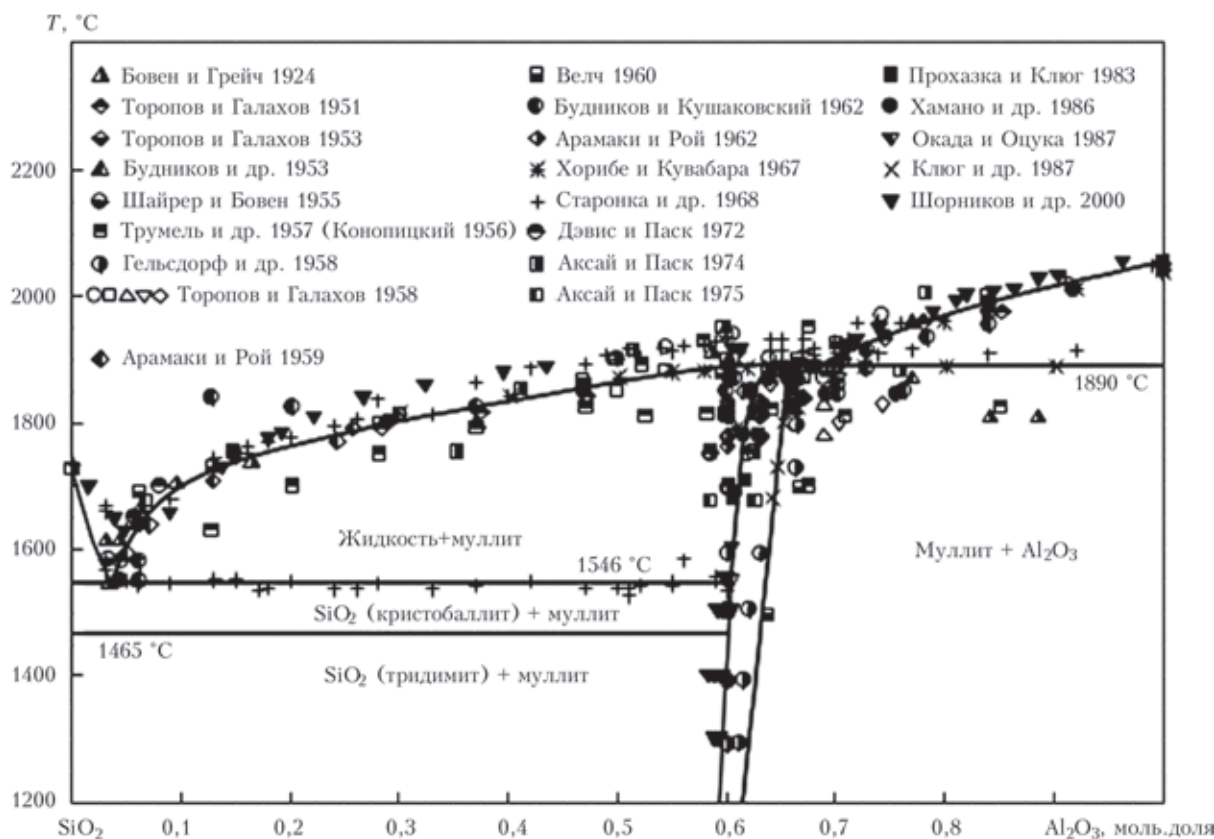


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> по данным разных авторов

учил активности оксида кремния в двухфазной области муллит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1200 и 1480 °С, используя чистый SiO<sub>2</sub> как стандартное состояние. Не учитывая влияния температуры, установлено, что активность  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,56$ .

С.И. Шорников с соавторами [17] этим же методом исследовали парциальные давления различных частиц над муллитовым раствором и получили  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  0,37 при 1550 °С и 0,18 между 1660 и 1760 °С.

В работе [18] методом дифференциальной КЭМС определены  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  в расплавах системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при 1600 и 1700, 1800 °С с погрешностью ± 20 %. Учитывая, что исходные образцы были неравновесны и имели высокую вязкость, это препятствовало установлению равновесия во время опытов. В связи с изложенным выше, эти результаты нельзя считать достоверными. Кроме того, установленные  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  показывают очень большие отрицательные отклонения от закона Рауля, что нехарактерно для систем со слабым межчастичным взаимодействием, к которым относится рассматриваемая система.

Методом КЭМС изучены активности диоксида кремния в расплавах этой системы при 1927, 2027 и 2127 °С [19]. Из рис. 2 видно, что полученные в работе [19] значения  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  имеют знакопеременные отклонения от идеальных растворов и незначительную температурную зависимость.

Этим же методом в работе [20] определены  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  при 1748 и 1877 °С в расплавах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с SiO<sub>2</sub> до концентрации оксида алюминия ≤ 0,6. Эти данные обнаруживают небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля.

В работе [21] методом КЭМС в более широком интервале составов при 1577 и 1677 °С определены  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Установлено, что в области жидких растворов, обогащенных SiO<sub>2</sub>, активность  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  обнаруживает небольшие отрицательные, а при  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,3$  — положительные отклонения от закона Рауля. При попадании в гетерогенную область при  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,6$  активности SiO<sub>2</sub>, как и следовало ожидать, приобретают постоянные значения.

Моделирование  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  смесей системы во всем интервале составов выполнено [22, 23] с использованием пакета прикладных программ Thermo-calc и Factsage, соответственно. Определенные в этих работах активности SiO<sub>2</sub> приведены на рис. 2. Ясно, что они коррелируют с данными одной из последних работ [21].

Учитывая большой разброс в установленных экспериментально  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , (рис. 2), мы рассчитали  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  из координат линии ликвидуса в области составов  $0,7 < x_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$  по разработанной нами методике [24]. Оказалось, что  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  демонстрируют значения, близкие к идеальным растворам. Это неудивительно, поскольку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> имеют близкие свойства и поэтому энергии взаимо-

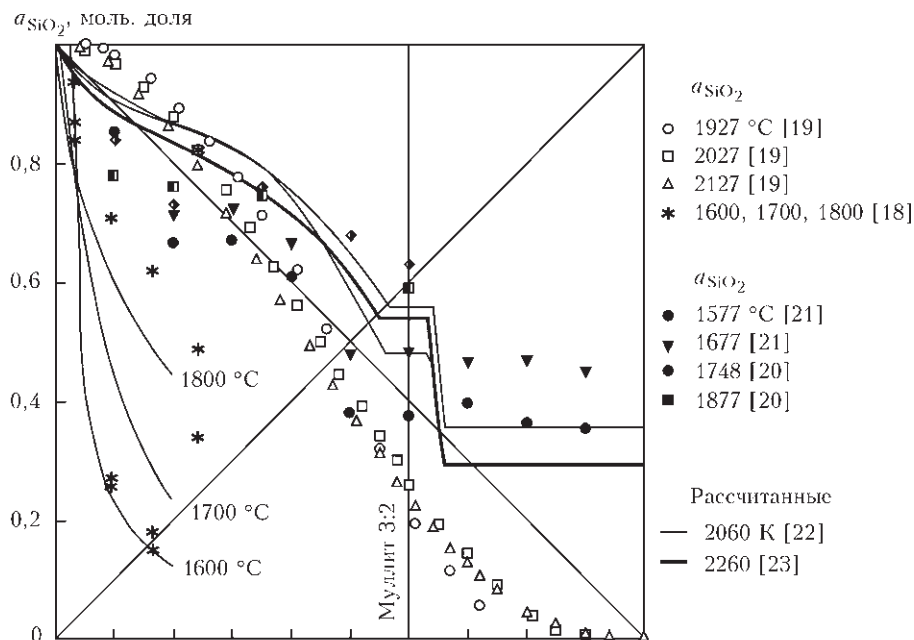


Рис. 2. Активности компонентов расплавов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

действия между ними как в твердом, так и в жидком состоянии, не могут быть сильными. Кроме того, мы фиксируем, что в эвтектическом расплаве активность  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  начинает проявлять небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов. Считая, что при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  они будут оставаться такими же небольшими, мы проэкстраполировали их на всю область составов (рис. 3).

Из полученных таким образом  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема рассчитали  $a_{\text{SiO}_2}$  (рис. 3). Как и следовало ожидать,  $a_{\text{SiO}_2}$  также проявляют небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов, т.е. обнаруживают аналогичную зависимость.

Все известные экспериментальные результаты по активностям компонентов расплавов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  характеризуются большими погреш-

ностями, которые обусловлены тем, что, во-первых, изученные сплавы часто были неравновесными; во-вторых, все они характеризуются очень большой вязкостью, из-за которой состав сплава может изменяться в процессе исследования при высоких температурах в связи с преимущественным испарением одного из компонентов. Поэтому после опытов необходимо было проводить химический анализ образцов и тогда полученные результаты были бы более адекватными.

Сплавы этой системы не могут проявлять больших отрицательных отклонений от идеальных растворов, как было получено в работе [18]. Результаты работы [17] также не очень достоверны, так как они проявляют значительные температурные зависимости в небольшом интервале последних, поэтому мы считаем, что полученные нами данные наиболее правильно отражают истинную природу взаимодействия в жидком состоянии (при небольших перегревах выше линии ликвидуса).

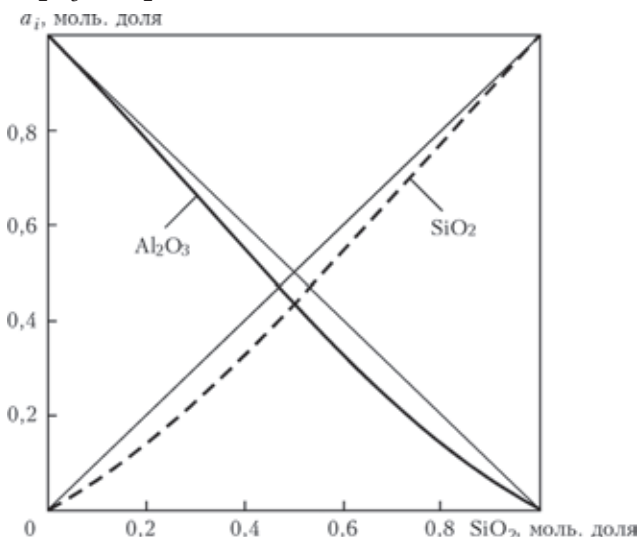


Рис. 3. Активности компонентов расплавов системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , рассчитанные из координат линии ликвидуса при 2160 К

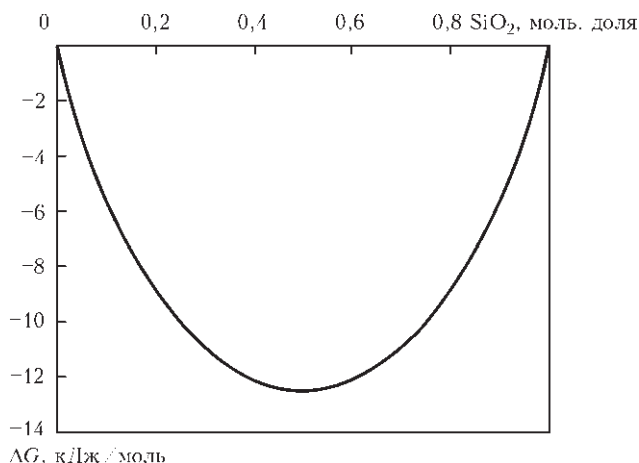


Рис. 4. Энергия смешения Гиббса расплавов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при 2160 К

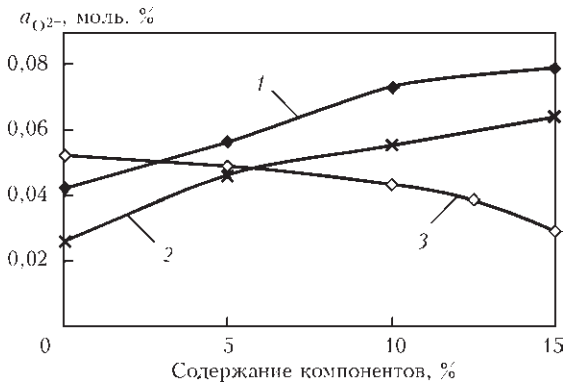


Рис. 5. Зависимость активности кислорода в шлаковом расплаве системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2$  от содержания в шихте агломерированного флюса кварцевого песка (1), глинозема (2) и дистенсиллиманитового концентрата  $Al_2SiO_5$  (3)

Преимущество нашего метода состоит в том, что при наличии надежных экспериментальных данных по фазовым равновесиям он всегда позволяет получить активности компонентов, близкие к установленным точными экспериментальными методами.

Из полученных активностей компонентов мы рассчитали энергию смешения Гиббса (рис. 4).

Как и следовало ожидать, она характеризуется небольшими значениями по абсолютной величине. Тем не менее, при введении оксидов и фторидов щелочноземельных металлов может наблюдаться сильное взаимодействие последних как с  $SiO_2$ , так и с  $Al_2O_3$ , что следует из данных для расплавов двойных систем  $CaO-SiO_2(Al_2O_3)$  [25]. Поэтому влияние рассмотренной системы на характер взаимодействия в сложных многокомпонентных флюсах может быть значительным.

Таким образом, наличие сильного взаимодействия, обусловленного этими факторами, должно учитываться при изучении и применении реальных оксидно-фторидных расплавов.

Проведенный анализ термодинамических свойств расплавов системы  $Al_2O_3-SiO_2$  позволил сделать предположение, что введение в многокомпонентные шлаковые расплавы термодинамически стабильных химических соединений на основе оксидов кремния и алюминия позволит снизить

окислительную способность шлакового расплава по отношению к расплавленному металлу, уменьшить потери легирующих элементов при сварке и ЭШП, предупредить протекание нежелательного с точки зрения металлургии, сварки и ЭШП высокопрочных сталей кремнийвосстановительного процесса в металле шва и слитка.

Для проверки этого предположения методом ЭДС проведено исследование активности кислорода в расплавах агломерированных флюсов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2$ . Шлаки имели приблизительно одинаковый химический состав и отличались лишь способом введения оксидов кремния и алюминия в шихту агломерированных флюсов. В одном случае вводили глинозем и кварцевый песок, во втором – дистенсиллиманитовый концентрат, в котором эти оксиды связаны в комплексное соединение  $Al_2SiO_5$ .

На рис. 5 показана зависимость активности кислорода в шлаковых расплавах от содержания этих компонентов в шихте шлаковых расплавов. Установлено, что введение глинозема и кварцевого песка приводит к росту активности кислорода в шлаковом расплаве. При их замене дистенсиллиманитовым концентратом активность кислорода в шлаковом расплаве заметно снижается. Это можно объяснить высокой термической устойчивостью и незначительной диссоциацией соединения  $Al_2SiO_5$  и за счет разбавления расплава инертным веществом.

Мы также определили содержание  $[Si]$ ,  $[Mn]$  в наплавленном металле при сварке под флюсами на основе дистенсиллиманитового концентрата (701), а также на основе кварцевого песка и глинозема (705) (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что замена кварцевого песка и глинозема термодинамически стабильным дистенсиллиманитовым концентратом приводит к снижению потерь марганца в металле шва, существенному предупреждению протекания кремнийвосстановительного процесса.

Таким образом, очевидна перспективность использования дистенсиллиманитового концентрата

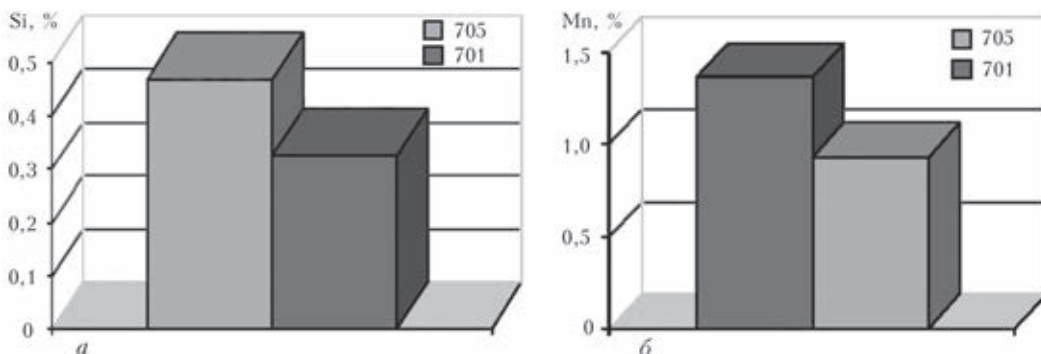


Рис. 6. Содержание кремния (а) и марганца (б) в наплавленном металле при сварке под флюсами на основе дистенсиллиманитового концентрата (701), а также на основе кварцевого песка и глинозема (705) проволокой марки Св-08Г1НМА



та в производстве агломерированных сварочных флюсов.

### Выводы

1. Проведенный анализ литературных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов системы  $Al_2O_3-SiO_2$  позволил установить, что диаграмма состояния корректна, а активности компонентов этих расплавов характеризуются большим разбросом.

2. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы  $Al_2O_3-SiO_2$ , определенных разными авторами, рассчитаны активности  $a_{Al_2O_3}$  при  $0,7 < x_{Al_2O_3} < 1$ . Установлено, что они начинают проявлять небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов в эвтектическом расплаве ( $x_{Al_2O_3} = 0,74$ ).

3. Из рассчитанных нами  $a_{Al_2O_3}$ , интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема, оценены активности оксида кремния. Установлено, что они проявляют небольшие отрицательные отклонения от идеальных растворов.

4. Влияние расплавов системы  $Al_2O_3-SiO_2$  на характер взаимодействия в сложных многокомпонентных растворах может быть значительным.

5. Введение в многокомпонентные шлаковые расплавы термодинамически стабильных химических соединений (например, силлиманита) приводит к снижению их окислительной способности. Замена кварцевого песка и глинозема дистенсиллиманитовым концентратом в шихте агломерированных флюсов приводит к снижению термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве, тормозит протекание кремнийвосстановительного процесса и снижает потери марганца при сварке.

1. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахназов Е.Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 344 с.
2. Shepherd E.S., Rankin G. A., Wright F. E., The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia // Am. J. Sci. – 1909. – Vol. 28. – P. 293–298.
3. Bowen N.L., Greig J.W. The system alumina-silica // J. Am. Ceram. Soc. – 1924. – № 7. – P. 238–254.
4. Bowen N.L., Greig J.W., Zies E.G. Mullite, a silicate of alumina // J. of the Washington Academy of Sciences. – 1924. – Vol. 14. – P. 183–191.
5. Chaudhuri S.P. Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? I. Phase equilibria of the system alumina-silica // Ceram. Int.. – 1987. – 13, № 3. – P. 167–175.
6. Chaudhuri S.P. Melting/decomposition of mullite: incongruent or congruent? II. Responsible factors for dual nature of mullite // Ibid. – 1987. – 13, № 3. – P. 177–181.

7. Gao Z. Review of studies and controversy on the phase diagram of the alumina-silica system // Ibid. – 1981. – 9, № 2. – P. 197–217.
8. Mueller-Hesse H. The development of investigations and present-day knowledge of the system  $Al_2O_3-SiO_2$  // Ber. Deut. Keram. Ges. – 1963. – 40, № 5. – P. 281–285.
9. Pask J.A. Critical review of phase equilibria in the alumina-silica system, Ceram. Trans. [Mullite Mullite Matrix Compos.]. – 1990. – № 6. – P. 1–13.
10. Roy R. The alumina-silica phase diagram: metastability and order-disorder // Ibid. – 1990. – № 45–50. – 132 p.
11. The silica alumina system. Part 1. Later stage spinodal decomposition and metastable immiscibility / C.M.Jantzen, D.Schwahn, J.Schelten, H.Herman // Phys. Chem. Glasses. – 1981. – 22. – № 5. – P. 122–137.
12. Шорников С.И., Арчаков И.Ю. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  // Журн. физ. химии. – 2000. – 74, № 5. – С. 775–782.
13. Aksay I. A., Pask J. A. Stable and metastable equilibria in the system silica-alumina // J. Am. Ceram. Soc. – 1975. – 58, № 11–12. – P. 507–512.
14. Staronka A., Pham H., Rolin M. Cooling curve study on the silica-alumina system // Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires. – 1968. – 5, № 2. – P. 111–115.
15. Aramaki S., Roy R. Revised phase diagram for the system  $Al_2O_3-SiO_2$  // Ibid. – 1962. – 45. – P. 229–242.
16. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства мullита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  // Неорган. материалы. – 1995. – 31, № 6. – С. 768–772.
17. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of  $3Al_2O_3-2SiO_2$  // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1994. – 8, № 6. – P. 478–480.
18. Dhima A., Stafa B., Allibert M. Activity measurements in steelmaking-related oxide melts by differential mass spectrometry // High Temperature Sci. – 1986. – 21, № 3. – P. 143–159.
19. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемякова Т.Ю. Масс-спектрометрическое исследование термодинамические свойства расплавов  $Al_2O_3-SiO_2$  // Журн. физ. химии. – 2000. – 74, № 5. – С. 783–788.
20. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of  $Al_2O_3-SiO_2$  melts using a Knudsen cell // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2001. – 15, № 10. – P. 836–842.
21. Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства систем  $Al_2O_3-SiO_2$  при высоких температурах // Неорганические материалы. – 2005. – 41, № 4. – С. 362–369.
22. Mao H., Seleby M., Sundman Bo. Phase equilibria and thermodynamics in the  $Al_2O_3-SiO_2$  system-modeling of mullite and liquid // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – 88, № 9. – P. 2544–2551.
23. Thermodynamic modeling of the  $Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-PbO-SiO_2-ZnO$  system with addition of K and Na with metallurgical applications / E.Jak, P.C.Hayes, A.D.Pelton, S.A.Decterov // VIII Intern. conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts – MOLTEN 2009 / Eds M. Sánchez, R. Parra, G. Riveros, C. Díaz. Gecamin Ltd., Santiago, Chile. – 2009. – P. 473–490.
24. Судавацова 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. – Киев: Логос, 2005. – 216 с.
25. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы  $CaO-Al_2O_3$  / И.А.Гончаров, В.И.Галинич, Д.Д.Мищенко, В.С.Судавацова // Автомат. сварка. – 2014. – № 4. – С. 33–36.

Поступила в редакцию 30.10.2014