

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Городничева И.В.,
Бражник Д.А., Семченко Г.Д.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Наиболее общие, феноменологические закономерности образования и путей термической эволюции фаз определены термодинамическими тенденциями к установлению равновесных состояний между компонентами синтезирующегося или находящегося в условиях эксплуатации материала. Поэтому максимальную информацию для достоверного прогнозирования процессов изменения фазового состава и свойств материалов предоставляет для технологов термодинамический анализ возможных взаимодействий в определенной физико-химической системе с компонентами, входящими в состав материала. Актуальность термодинамических исследований дополняется огромной практической значимостью и востребованностью различными отраслями промышленности материалов системы Z-M-A-S (здесь и далее приняты сокращения: Z - ZrO_2 , M - MgO , A - Al_2O_3 , S - SiO_2), охватывающей составы наиболее ответственных огнеупоров массового производства, технической керамики, специальных ситаллов.

Цель работы заключалась в проведении точных термодинамических расчетов для реакций между стехиометрическими оксидными соединениями системы Z-M-A-S, их анализа с выявлением закономерностей и особенностей установления равновесных состояний во всех возможных фазовых комбинациях системы, а также в сравнении результатов с исследованиями, выполненными ранее другими авторами.

Исходные термодинамические данные сведены в табл.1. Для выполнения расчетов нами использовался метод [4] определения изменения энергии Гиббса (ΔG) при реперных температурах в интервале значений 983-1700K с применением для участвующих соединений стандартных значений энтропии (S°_{298}), изменения энтальпии (ΔH°_{298}) и учитывающий соответствующие интегральные вклады за счет изменения теплоемкости соединений (C_p) в зависимости от температуры. При расчетах учитывался моноклинно-тетрагональный фазовый переход в диоксиде циркония при 1448K с энтальпией 5,94128 кДж/моль [2]. Степень точности выполнения расчетов ограничивалась последними значимыми цифрами в исходных термодинамических данных (табл.1), а полученные результаты округлялись до величин, удобных для анализа и представления данных расчетов в табличной форме (табл.2). Все расчеты выполнены для нормального давления.

По результатам расчетов в субсолидусной области диаграммы состояния Z-M-A-S следует ожидать изменения ее тетраэдрации, связанной с перестройкой коннод в подсистеме M-A-S [6] и установленной обратимостью твердофазных реакций №4-7 (табл.2). Оценка температуры обратимости реакции №4 дает

значение 1615К, т.е. возможность сосуществования муллита с диоксидом циркония реализуется выше 1615К, что следует учитывать в технологии электроплавленных бадделеитокорундовых огнеупоров, при получении композитов «муллит – диоксид циркония» и в специфике синтеза технической муллито-циркониевой керамики из золь-гель прекурсоров. Наличие природных ассоциаций корунда с цирконом лишь подтверждает обратимость реакции №4 и, скорее всего, обусловлено возможностями длительного охлаждения вулканических образований соответствующего состава.

Таблица 1 Исходные термодинамические данные

Обозначение соединения, название	-ΔН° ₂₉₈ , кДж/моль	Источ-ник	S° ₂₉₈ , Дж/моль·К	Источ-ник	Cp= a+b·10 ⁻³ ·T-c·10 ⁵ T ⁻² , Дж/моль·К			
					a	b	c	Ис-точ-ник
А, корунд	1676,0577	[1]	50,92	[1]	115,02	11,8	35,06	[1]
МА, шпинель	2300,7816	[3]	80,58384	[2]	153,9712	26,7776	40,91952	[2]
MS, клино-энстатит	1548,9	[1]	67,86	[1]	102,7172	19,83216	26,27552	[4]
M ₂ S, форстерит	2171,9144	[3]	95,14	[1]	149,83	27,36	35,65	[1]
A ₃ S ₂ , муллит	6816,9912	[5]	269,57512	[5]	454,29872	66,1072	125,3108	[5]
M ₂ A ₂ S ₅ , кордиерит	9158,3576	[3]	407,1032	[5]	601,78472	107,9472	161,5024	[5]
M ₄ A ₄ S ₂ , сапфирин	11107,497	[6]	390,34172	[6]	654,23205	117,35512	175,57781	[6]
M, периклаз	601,2408	[2]	26,94496	[2]	48,99464	3,138	11,7152	[2]
Z (моноклинный)	1100,8104	[2]	50,71008	[2]	69,62176	7,5312	14,05824	[2]
Z(тетрагональный)	-	[2]	-	[2]	74,4752	-	-	[2]
ZS, циркон	2035,0976	[2]	84,5168	[2]	131,71232	16,40128	33,80672	[2]

Таблица 2. Результаты расчетов

№	Реакции	ΔG _T , кДж/моль при температуре T, К:						
		1000	1200	1287	1400	1448	1500	1700
1	2MS+Z=M ₂ S+ZS	-3,291	-2,780	-2,583	-2,343	-2,246	-2,395	-3,088
2	MS+Z=M+ZS	19,591	20,653	21,087	21,705	21,975	21,992	22,022
3	M ₂ S+Z=2M+ZS	42,473	44,070	44,752	45,753	46,195	46,380	47,133
4	3A+2ZS=A ₃ S ₂ +2Z	29,590	19,551	15,166	9,446	7,006	4,809	-3,533
5	2ZS+4MA=2Z+M ₄ A ₄ S ₂	1,640	22,276	32,848	46,021	52,137	59,489	89,466
6	5ZS+2MA=5Z+M ₂ A ₂ S ₅	38,423	23,777	17,444	9,241	5,761	2,462	-9,721
7	8ZS+M ₄ A ₄ S ₂ =8Z+2M ₂ A ₂ S ₅	75,206	25,279	2,641	-17,236	-40,614	-55,000	-118,766

Реакция №5 обратима при 983К, и выше этой температуры диоксид циркония перестает сосуществовать с сапфирином, а стабильной становится комбинация фаз циркон-шпинель. Расчетная температура обратимости реакции №7 соответствует 1297К, выше которой диоксид циркония должен сосуществовать с кордиеритом. Однако, установлению стабильности такой комбинации фаз препятствует более высокая термодинамическая предпочтительность сосуществования циркона со шпинелью до расчетной температуры 1538 К по реакции №6, которая по сути является суммарной по отношению к реакциям №5 и №7. Ситуация с анализом термодинамической стабильности двухкомпонентных комбинаций представляется очевидной, если графически отобразить зависимости ΔG (рис.1). Как видно из рис.1 до 1213 К (отрезок ab) наиболее термодинамически выгодно сосуществование циркона с сапфирином, устанавливаемое по реакции обратной №7 (на рис.1 обратные реакции отмечены знаком минус). От 1213 до 1538 К (отрезок bc) по реакции обратной №5 наиболее стабильна комбинация циркон-шпинель, а выше 1538 К (отрезок cd) становится предпочтительно сосуществование диоксида циркония с кордиеритом. Рассмотренная ситуация нарушается при учете термодинамической предпочтительности сосуществования трехфазных комбинаций требуется учесть результаты ранее выполненного анализа фазовых взаимоотношений в субсолидусно области системы М-А-S [6]. Из статьи [6] учтены реакции с соответствующими номерами (для отличия от реакций в табл. 2 они отмечены звездочками), для которых значения ΔG по модулю максимальные и которые суммарно с реакцией №7 составляют трехфазные комбинации. Как видно из рис.2, температура возможного сосуществования кордиерита с диоксидом циркония сдвигается от 1538 к 1265 К в соответствии со стабильностью трехфазной комбинации диоксид циркония-форстерит-кордиерит, следующей из графика суммарных реакций №7 и №2* (сравни точку с рис.1 и точку e рис.2), но еще больше (примерно до 1200 К, точка f рис.2) – в соответствии со стабильностью трехфазной комбинации диоксид циркония-корунд-кордиерит, следующей из графика суммарных реакций №7 и №5*. Таким образом, в субсолидусном строении системы Z-M-A-S должны быть выделены четыре температурных интервала, отличных термодинамически стабильными комбинациями фаз: до 1200 К сосуществует циркон с сапфирином, от 1200 до 1615 К изменяется триангуляция подсистемы М-А-S и устанавливается стабильная комбинация диоксида циркония с кордиеритом; от 1615 до 1659 К изменяется триангуляция подсистемы Z-A-S из-за установления стабильности комбинации фаз диоксида циркония-муллит; от 1659 до 1733 К вновь изменяется триангуляция в подсистеме М-А-S. От 1733 К до температуры плавления кордиерита (1738К) интервал составляет всего 5К и может отжельно не выделяться.

Сравнивая установленные результаты фазовых взаимоотношений с ранее известными сведениями по субсолидусному строению диаграммы состояния Z-M-A-S следует отметить отсутствие в них противоречий. В частности, обжигом композиций циркон-корунд при 1670К при 1670К устанавливалась их реакционная способность и стабильность комбинации диоксид циркония-муллит

[7]. В соответствии с реакцией №4 настоящих исследований уточняется температура сосуществования диоксида циркония с муллитом не с 1670К, а с 1538К. Стабильность комбинаций фаз диоксид циркония- кордиерит а [7] также была установлена обжигом при 1670К образцов из композиции шпинель-циркон, а в соответствии с данными рис.2 и их анализом (см.выше по тексту) – кордиерит может сосуществовать с диоксидом циркония выше 1200 К. По расчетным оценкам [5] реакция №4 (табл.2) обратима при 1556 К и сопровождается объемными изменениями +11,8%. По нашим расчетам температура обратимости реакции №4 уточнена и отвечает 1615К.

Библиографический список

- 1.Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции.- М.:Химия, 1978.- 360с.
- 2.Кубашевский О.Г., Оллокк С.Б. Металлургическая термехимия.- М.:Металлургия, 1982.- 392с.
- 3.Термические константы веществ./Справ. Под науч. Рук. В.П.Глушко.- М.:АН СССР, 1979, вып. IX .- 574с.
- 4.Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов.- М.:Стройиздат, 1986.- 406с.
- 5.Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов.- Киев:Наукова думка, 1970.- 544с.
- 6.Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ //Огнеупоры и техническая керамика, 2001.- №12.- С.9-15.
7. Кордюк Р.А., Гулько Н.В. К вопросу о тетраэдрации системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ //ДАН СССР.- 1964.- т.154.- №5.- С.1183 – 1184.
8. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов.- М.:Металлургия, 1996.- 608с.
- 9.Ondik H.M., McMurdie. Phase diagrams for zirconium + Zirconia Systems.- The American Ceramic Society.- 1998.- 525p.