

Е.А.БУКЕНГОЛЬЦ, канд.техн.наук
(БТИ)**АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $V_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$
С ЦЕЛЬЮ НАХОЖДЕНИЯ ОБЛАСТИ СОСТАВОВ,
НАИМЕНЕЕ СКЛОННЫХ К ФАЗОВОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ**

Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу системы $V_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ для нахождения определенных зависимостей, указывающих на склонность отдельных областей трехкомпонентной системы к фазовому разделению. Данное исследование преследует цель выработки методики нахождения оптимальных составов при необходимости синтеза прозрачных однородных стекол и покрытий. Известно, что разделение стекловидного покрытия на фазы ведет к его глушению. Введение мельничных добавок в состав шликера усиливало склонность глазурных стекол к фазовому разделению. Поэтому теоретическое определение границ составов, наименее склонных к разделению на фазы, будет способствовать значительному сокращению объема исследований, позволит предсказать влияние отдельных оксидов на структурные изменения в указанной системе.

Систему $V_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ориентировочно изучали Р.Гилиссе и У.Фостер [1] (рис. 1). На их диаграмме приближенно указаны поля кристаллизации Al_2O_3 ; $3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$ и SiO_2 . Тройных соединений в системе не обнаружено. Область составов, намеченная нами для исследования (см. рис.1), располагается вблизи пограничной линии, примыкающей к стороне

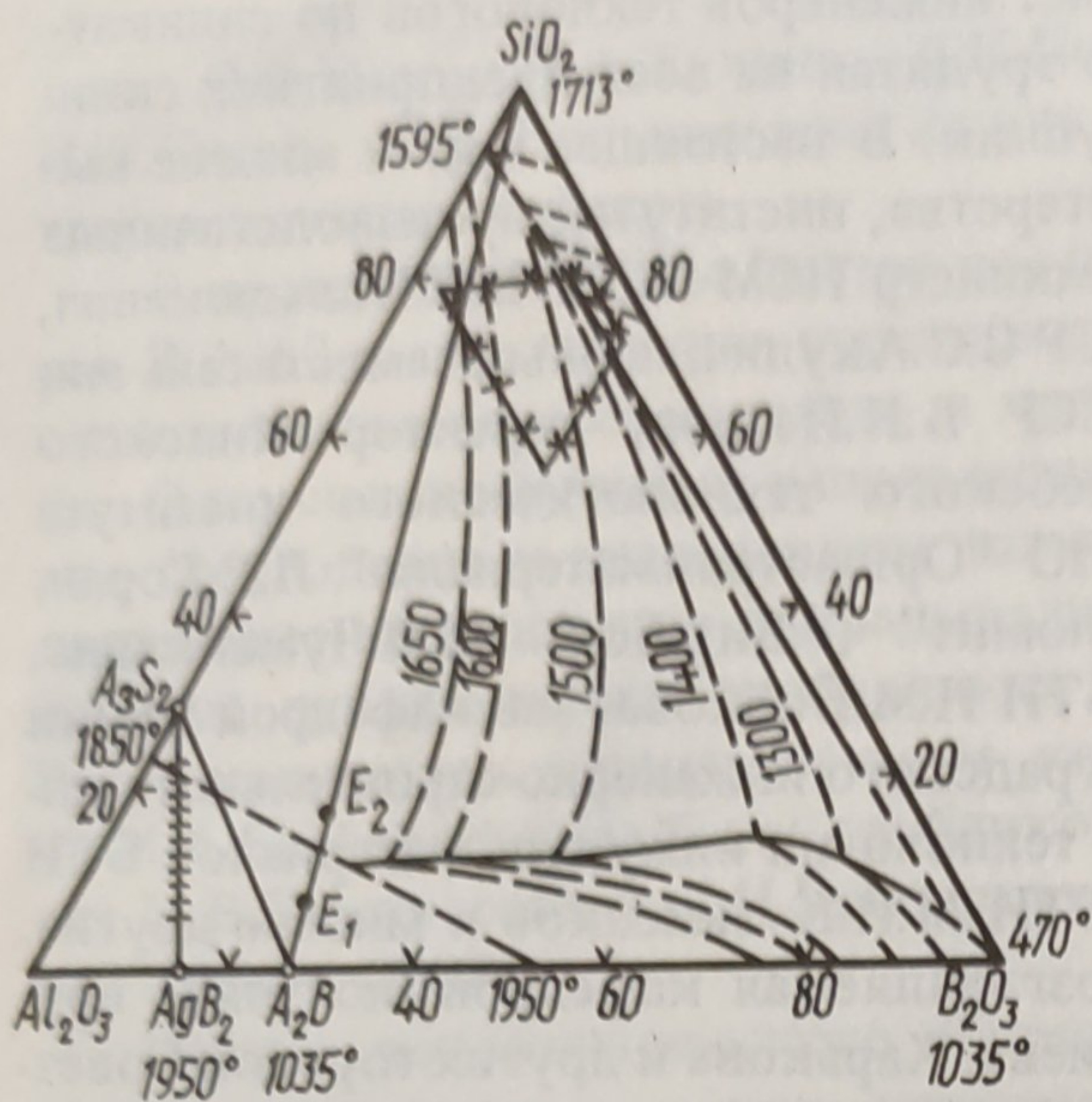


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ по Р.Гилиссе и У.Фостеру [1]:
 - x - x - исследуемая в данной работе область составов.

$SiO_2-B_2O_3$, и пересекается линией $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3-SiO_2$. Для выявления закономерностей влияния оксидов, составляющих тройную систему, на устойчивость фазового состава проведен расчет кривой ликвидуса для бинарной системы $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3-SiO_2$ с последующей оценкой склонности ее к ликвации с помощью закона предельно разбавленных растворов (расплавов).

Расчет проводился по уравнениям Шредера-Ле Шателье (1) и Эпштейна-Хауленда (2) на ЭВМ "Мир-2":

$$T = \frac{T_{пл}^{(i)}}{1 - \frac{R}{\Delta S_{пл}^{(i)}} \cdot \ln x_{(i)}}; \quad (1)$$

$$T = \frac{T_{пл}^{(i)}}{1 - N_{(i)}^{-1} \cdot \ln x_{(i)}} \quad (2)$$

при условии $x_1 + x_2 = 1, i = 1; 2$, где $T_{(i)}$ - текущая температура ликвидуса; $T_{пл}^{(i)}$ - температура плавления i -го компонента; $x_{(i)}$ - его мольная доля; R - универсальная газовая постоянная.

Графическое изображение кривых ликвидуса, построенных по формулам (1) и (2), приведено на рис. 2. Как видно из полученных результатов, расхождение между данными, рассчитанными по уравнениям Шредера-Ле Шателье и Эпштейна-Хауленда, составляет: по температуре $\sim 10^\circ C$; по составу ~ 12 мол.дол., %. Это, очевидно, объясняется недостаточной точностью исходных термодинамических величин, вводимых в уравнения (1) и (2).

В результате установлено расчетное положение точек эвтектического состава по уравнению (1) - E_1 и по уравнению (2) - E_2 . Как видно из рис. 1, исследуемая область не включает в себя эвтектических составов. Следовательно, составы стекол в изучаемой области, лежащие на прямой $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3-SiO_2$, должны отличаться большей склонностью к разделению на фазы, чем состав E_1 (E_2). Однако область эвтектики отличается очень высоким содержанием

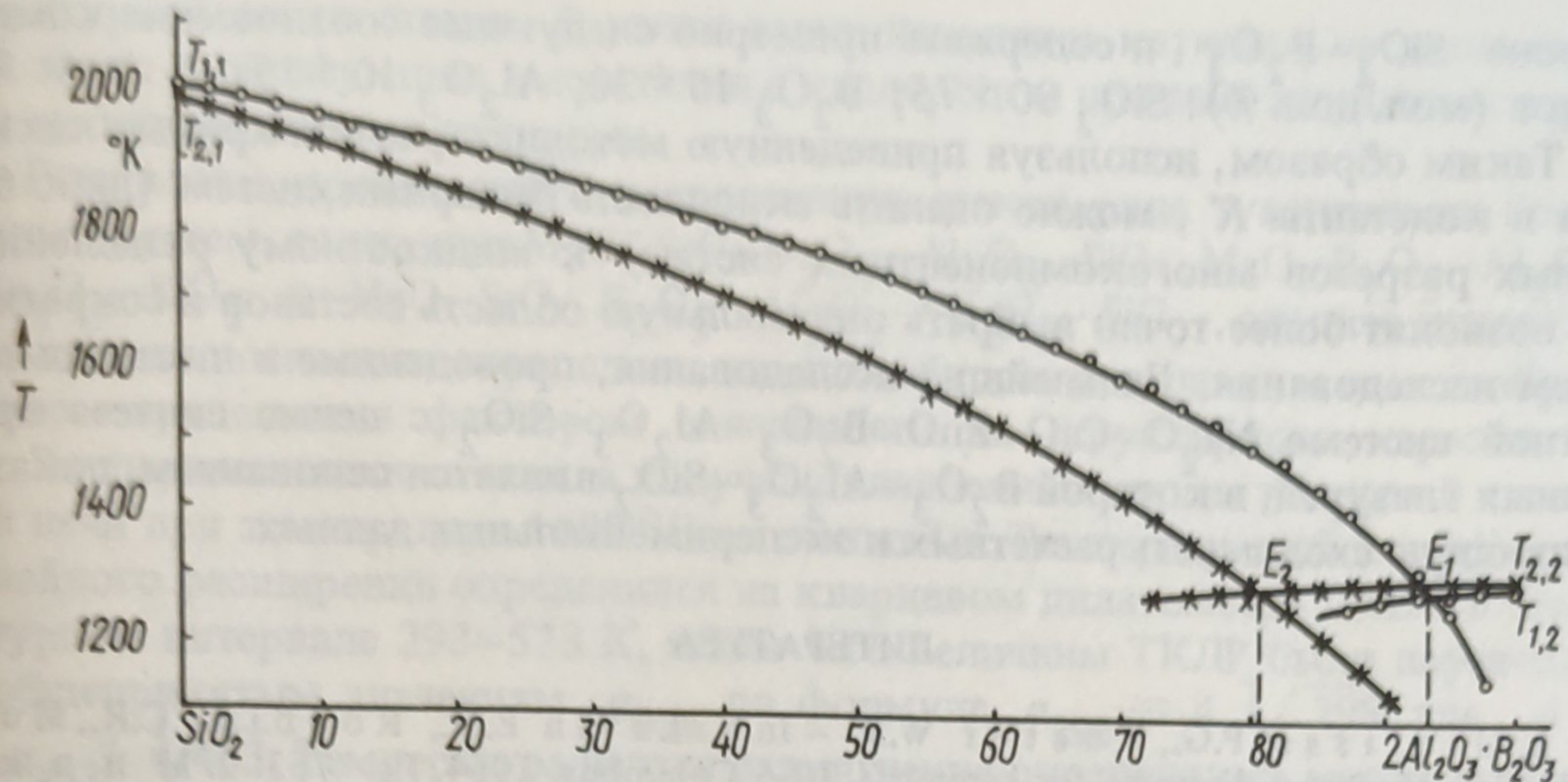


Рис. 2. Расчетные кривые ликвидуса системы $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$:
 о — расчет по формуле Шредера—Ле Шателье; х — расчет по формуле Эпштейна—Хауленда.

Al_2O_3 (свыше 60 %), что делает практически невозможным синтез глазурных стекол на их основе.

На базе данных расчета кривой ликвидуса была проведена оценка склонности бинарной системы $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ к ликвации по методу Е.М.Миллюкова и Г.Т.Петровского [2], который позволяет количественно связать склонность бинарных систем эвтектического типа к ликвации с формой и положением кривой ликвидуса. Склонность системы к ликвации оценивалась величиной усредненного "молекулярного" понижения температуры плавления кремнезема (K). При $K \leq 10$ в системе должна наблюдаться стабильная ликвация; $K \approx 10-50$ — метастабильная; при $K > 50$ — ликвация отсутствует. Полученные при расчете данные показывают, что в системе $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ следует ожидать появления метастабильной ликвации (табл. 1).

Анализ результатов позволяет предположить, что увеличение содержания Al_2O_3 , т.е. смещение составов от пограничной линии, примыкающей к грани $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, к линии $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, вызовет усиление склонности составов системы к разделению на фазы. На основании расчетных данных можно предположить, что область составов с пониженной склонностью к фазовому разделению будет располагаться вдоль пограничной кривой, примыкающей к

Таблица 1

Значения усредненного "молекулярного" понижения температуры плавления кремнезема

Показатели	$t = (t_c - t_3),$ °C	C_3 мол.дол. %	$K = \frac{\Delta t}{C_3}$	Вид ликвации
Данные расчета по уравнению (1)	1290	33	13,87	Следует ожидать метастабильную ликвацию
Данные расчета по уравнению (2)	1282	82	15,63	

стороне $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, и содержать примерно следующее соотношение компонентов (мол. дол. %): SiO_2 $80 \div 75$; B_2O_3 $15 \div 20$; Al_2O_3 $10 \div 15$.

Таким образом, используя приведенную методику расчета кривых ликвидуса и константы K , можно оценить склонность бинарных систем (либо бинарных разрезов многокомпонентных систем) к жидкостному разделению. Это позволит более точно выбрать оптимальную область составов и сократить объем исследования. Дальнейшие исследования, проведенные в шестикомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O-CaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с целью синтеза прозрачных глазурей, в которой $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является основанием, показали хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gielisse P.G., Foster W.R. — In b.: Levin E.M., Robbins C.R., Murdil H.F. McPhase diagrams for ceramists. USA Columbus, 1964, fig. 763.
2. М и л ю к о в Е.М.; П е т р о в с к и й Г.Т. О применимости закона предельно разбавленных растворов (расплавов) к анализу диаграмм состояния бинарных систем, склонных к ликвации. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 1, с. 53–57.