

С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук, ст. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»;
О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»;
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;
Н.А. КУРЯКИН, аспирант, НТУ «ХПИ»;
Г.И. МИРОНОВА, аспирант, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ

В даній статті приведено розроблену термодинамічну модель для проведення розрахункової оцінки реакційної здатності емалевих фритт, що дозволяє проводити порівняння імовірності взаємодії фритт з обраними сполуками, які входять до складу емалевих покриттів, що формуються.

В данной статье приведена разработанная термодинамическая модель для проведения расчетной оценки реакционной способности эмалевых фритт, позволяющая проводить сравнение вероятности взаимодействия фритт с выбранными соединениями, входящими в состав формирующихся эмалевых покрытий.

Developed thermodynamic model for conducting a calculation assessment of reactivity of enamel frits is presented in this article. The model allows to compare the possibility of interaction of frits with chosen compounds which are included in the composition of formed enamel coatings.

Введение. Проектирование составов эмалевых фритт эффективно при прогнозировании реакционной способности по отношению к компонентам защищаемой подложки.

В частности, представляется практически важным получить расчетными методами решение вопроса о сравнении реакционной способности различ-

ных составов фритт к Fe_2O_3 , который образуется в процессе окисления стали до момента оплавления стекломалевого покрытия.

В технологии тугоплавких неметаллических материалов для прогнозирования реакционных взаимодействий активно применяют термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса [1].

Проведению термодинамических расчетов для расплавов стекломалевых фритт препятствует многокомпонентность их составов и существенное влияние кинетических факторов на ΔG , возникающих за счет неравновесности протекания процессов их приготовления: плавление шихты, гомогенизация расплава и его резкое охлаждение.

Даже в простейшем случае образования бинарных расплавов металлического типа возникает необходимость применения определенных приближений в расчетах, обусловленных отсутствием точных сведений о величинах термодинамических параметров смешения, о строении расплава, соответственно, о конфигурационных термодинамических параметрах и параметрах, отображающих энергию взаимобмена компонентов расплава при распределении по различным структурным позициям.

Для многокомпонентных систем наиболее разработаны приближенные методы термодинамических расчетов с использованием моделей идеальных, регулярных, квазирегулярных растворов и модель центральных атомов [2 – 4]. Эти модели можно применить к стекломалевым фриттам, дополнив их математический аппарат выражениями, учитывающими влияние кинетических факторов.

Стекломалевая фритта является охлажденным многокомпонентным расплавом, в котором аккумулируется часть тепловой энергии, затраченной на разрыв химических связей в компонентах при плавлении исходной шихты, не восстановившихся из-за быстрого нарастания ее вязкости при охлаждении расплава.

Сравнение количества дислокаций на поверхности кварцевого стекла и α -кристобалита позволило автору работы [5] оценить значение избыточной энтальпии (53,28 кДж/моль), аккумулируемой при охлаждении расплава, и составляющее около 50 % от исходного значения для α -кристобалита. Не вдаваясь в анализ точности полученного значения важно отметить, что при квазистатических режимах охлаждения значения избыточных термодинамических функций стремятся к нулю, при сверхбыстром охлаждении – стремятся к своим высокотемпературным значениям, а при промежуточных скоро-

стях охлаждения – убывают (по экспоненциальной зависимости [5]) от высокотемпературных значений до нуля. Неопределенностью от эффекта кристаллизации многокомпонентных расплавов можно пренебречь из-за значительных скоростей охлаждения при получении стекломалевого фритта, что подтверждается их проверкой на рентгеноаморфность.

Цель работы предусматривала разработку методов термодинамических расчетов, позволяющих проводить сравнение реакционной способности мало отличающихся по составам стекломалевого фритта к Fe_2O_3 в выбранном температурном интервале 900 – 1300 К.

Исходные данные, модель и методика расчетов. Изучаемые фритты (№ 1 – 10) включали в себя 97 мол. % модельной стекломатрицы состава, мол. %: 50 – SiO_2 , 15,0 – B_2O_3 , 12,0 – Na_2O , 2,0 – K_2O , 2,0 – CaO , 2,0 – BaO , 2,5 – TiO_2 , 2,5 – ZrO_2 , 1,0 – Al_2O_3 , 4,0 – CaF_2 и 3 мол. % $\sum(\text{CuO} + \text{MnO}_2 + \text{CoO})$.

При этом полагали, что отличие реальных оксидносолевых составов стекломалевого шихты от модельных не окажет значимого влияния на точность сравнительной оценки их реакционной способности в связи с тем, что расчетная характеристика (ΔG) является термодинамической функцией состояния системы и не зависит от пути перехода системы к конечному состоянию.

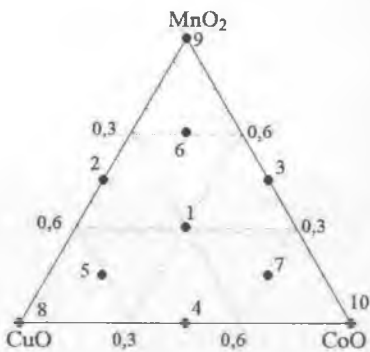


Рис. 1 Диаграмма вариации количества оксидов CuO , MnO_2 и CoO в исходных составах фритт № 1 – 10

В сравниваемых составах содержание итеративно варьировалось в пределах 3 мол. % CuO , MnO_2 и CoO .

Количество варьлируемых оксидов в конкретных составах отображает рис. 1.

Сравнение реакционной способности фритта (Φ) осуществляли по соответствующим значениям изменений энергии Гиббса от температуры ($\Delta G = f(T)$) для квазихимических взаимодействий с Fe_2O_3 до образования стекломалевого покрытия (Ξ):



где p – стехиометрический коэффициент, определяющий содержание Fe_2O_3 в образующемся стекломалевом покрытии.

Для конкретизации расчетов значение p принято равным 0,1, что не про-

тиворечит реальным количественным соотношениям между составами исходных фритт и получаемыми стекломалевыми покрытиями.

Изменение энергии Гиббса для фритт рассчитывали в приближении аддитивности вкладов от соответствующих компонентов ($\Delta G_{\text{ком}}$) с использованием модели идеальных растворов. Расчеты $\Delta G = f(T)$ для каждого компонента фритт выполняли с учетом интегральных вкладов температурных зависимостей теплоемкости в изменение энтальпии и энтропии в соответствии с известными методиками [3 – 7]. Избыточный вклад в суммарное значение ΔG , возникающий за счет смешения компонентов в 1 моль идеального раствора ($\Delta G_{\text{см}}$), рассчитывали по формуле (2):

$$\Delta G_{\text{см}} = R \cdot T (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B + \dots), \quad (2)$$

где $R = 8,31441$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; X_A, X_B, \dots – мольные доли компонентов в растворе (расплаве).

При идентичных условиях варки и охлаждения фритт предполагалась аналогичность значений коэффициентов аккумулярования (K_a), определяющих влияние кинетических факторов на ΔG в интервале значений от 0 до значения изменения энергии Гиббса при конечной температуре варки фритт (для конкретизации расчетов принята 1700 К):

$$\Delta G = K_a(\Delta G_{\text{ком при 1700К}} + \Delta G_{\text{см при 1700К}}). \quad (3)$$

Недостаточная определенность значений K_a не препятствует проведению сравнений реакционной способности анализируемых фритт при фиксации K_a на одинаковом уровне значений. В наших расчетах принято достаточно корректное значение $K_a = 0,2$, т.к. оно в определенной мере учитывает и компенсирующую роль изменений ΔG при дальнейшем формировании покрытия от аддитивных вкладов компонентов и эффекта смешения, происходящих в условиях скоростных температурных режимов формирования эмали.

Соответственно, не требовался учет кинетических факторов при расчете изменений энергии Гиббса стекломалевых покрытий, которые определялись суммой текущих значений:

$$\Delta G_3 = \Delta G_{\text{ком}} + \Delta G_{\text{см}}. \quad (4)$$

Исходные термодинамические данные для расчетов представлены в

табл. 1. В расчетах учитывали только те модификационные превращения, для которых в табл. 1 приведены температуры и энтальпии фазовых переходов ($T_{ф.п}$ и $\Delta H_{ф.п}$), а соответствующие значения для плавления отмечены «*». Данное ограничение точности расчетов определено недостаточной достоверностью или значительной погрешностью значений характеристик фазовых переходов по отношению к известным [9].

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

№	Формула, название	$-\Delta H_{298,15}^0$, кДж/моль	$S_{298,15}^0$, Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$T_{ф.п.}$, К	Источник
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
1	SiO ₂ , β-кварц	910,4384	41,46344	43,89016	1,00416	6,02496	0,7322	847	[6]
2	SiO ₂ , α-кварц	-	-	58,91072	10,0416	-	2,5104	1079	[6]
3	SiO ₂ , α-тридимит	-	-	57,06976	11,04576	-	-	-	[6]
4	α-Al ₂ O ₃	1653,5	59,8	115,02	11,80	35,06	-	-	[7]
5	B ₂ O ₃	1272,9	53,56	36,53	106,27	5,48	22,1752*	723*	[7]
		-	-	127,61	-	-	-	-	[7]
6	BaO	548,02	70,42	49,33	7,87	3,68	-	-	[7]
7	α-CaF ₂	1225,9	68,58	59,83	30,46	-1,97	-	-	[7]
8	CaO	635,1	38,20	49,62	4,52	6,94	-	-	[7]
9	CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67	-	-	[7]
10	CuO	157,03	42,63	43,832	16,761	5,883	-	-	[7]
11	Fe ₂ O ₃ (l)	822,2	87,4	98,28	77,82	14,85	0,669	953	[7]
		-	-	150,67	-	-	-	-	[7]
12	K ₂ O	363,2	94,1	72,17	41,84	-	27,2*	1013*	[7]
13	MnO ₂	521,49	53,1	69,45	10,21	16,23	-	-	[7]
14	Na ₂ O	415,05	75,06	55,48	70,21	4,142	-	-	[6]
		-	-	82,30	12,76	-	1,76	1023	[6]
		-	-	84,85	10,71	-	11,92	1243	[6]
		-	-	104,6	-	-	47,70*	1405*	[6]
15	TiO ₂ , рутил	943,9	50,33	75,19	1,17	18,20	-	-	[7]
16	ZrO ₂	1100,81	50,71	69,62	7,53	14,06	5,94	1448	[6]
		-	-	74,48	-	-	-	-	[6]

В табл. 1 указаны термодинамические данные с точностью по последнему знаку, которые использовали при проведении расчетов, а полученные результаты округляли до 1 кДж/моль.

Результаты расчетов и обсуждение. Рассчитанные значения ΔG для реакции (3) с участием всех анализируемых составов фритт при реперных температурах 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 К представлены в табл. 2

Таблица 2

Значения ΔG в реакции (3)

№	– ΔG , кДж/моль при T, К				
	900	1000	1100	1200	1300
1	680,285	686,762	693,780	700,289	706,705
2	680,942	687,602	694,624	699,786	707,357
3	681,896	688,564	695,590	700,759	708,354
4	677,799	684,425	691,404	696,526	704,071
5	678,560	685,198	692,193	697,155	704,891
6	682,657	689,337	696,379	701,814	709,175
7	679,514	686,159	693,916	698,303	705,870
8	676,720	683,324	690,353	695,386	702,913
9	684,913	691,604	698,657	703,853	711,478
10	678,630	685,247	692,218	691,332	704,870

Предваряя непосредственный анализ итоговых результатов расчетов, отметим, что изменения энергии Гиббса за счет эффектов смешения в исследуемых составах фритт в интервале температур 900 – 1300К находились в диапазоне от –12,822 до 18,877 кДж/моль.

Прямые корреляции значений ΔG для всех исследуемых составов фритт и эмалевых покрытий с аддитивным вкладом от соответствующих варьируемых компонентов определяют синбатность зависимостей $\Delta G = f(T)$ в реакции (3) с диапазоном изменений до 9 кДж/моль во всем температурном интервале (табл. 2). Во всех случаях отмечается повышение реакционной способности фритт с ростом содержания MnO_2 – компонента с наибольшим значением ΔG . С ростом температуры наблюдается увеличение термодинамической вероятности протекания квазихимической реакции (3), отображающей взаимодействие исследуемых составов с Fe_2O_3 при формировании стеклоэмалевого покрытия (табл. 2). Для всех исследованных составов фритт максимальную реакционную способность к Fe_2O_3 имеет состав № 9, в котором из варьируемых компонентов присутствует лишь MnO_2 (CuO и CoO способны обеспечить меньший вклад в ΔG) и для которого достаточно высокое влияние оказывает $\Delta G_{см}$ (18,521 кДж/моль при 1300К). Эта тенденция сохраняется с ростом температуры. Противоположная тенденция наблюдается для состава № 8, в котором содержится лишь CuO (обеспечивает минимальный вклад в

ΔG по сравнению с MnO_2 и CoO), хотя $\Delta G_{см}$ находится на одинаковом уровне с составом № 9. Приоритет в развитии реакционного взаимодействия меняется лишь для составов № 1; 2; 7 и 10 при температурах выше 1100 К.

Данное обстоятельство отображено на рис. 2 и рис. 3.

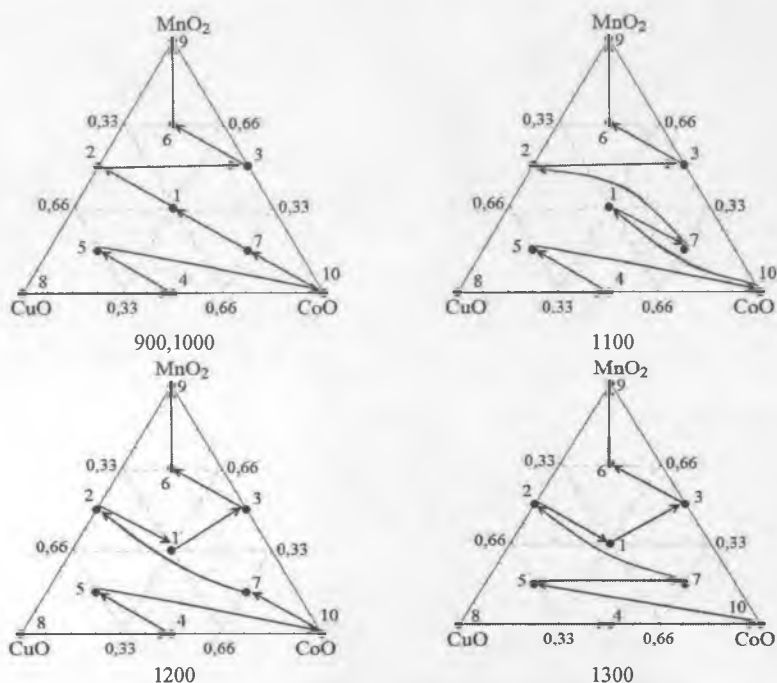


Рис. 2. Тенденции роста реакционной способности к Fe_2O_3 составов фритт №1 – 10 для различных температур

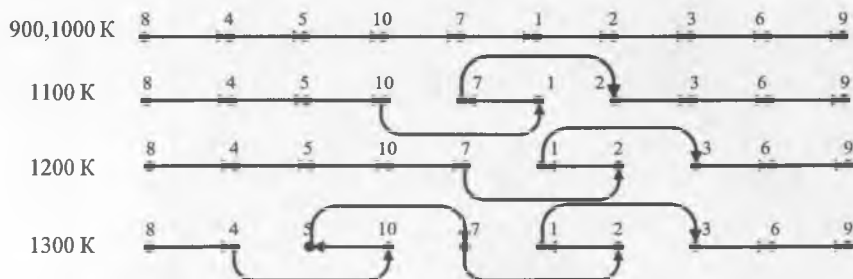


Рис. 3. Рост реакционной способности к Fe_2O_3 составов фритт №1 – 10 для различных температур

Составы № 5 и 10 имеют фактически равноценную реакционную способность к Fe_2O_3 для всех исследованных температур.

Выводы.

Разработана термодинамическая модель для проведения расчетной оценки реакционной способности эмалевых фритт, позволяющая проводить сравнение вероятности взаимодействия фритт с выбранными соединениями, входящими в состав формирующихся эмалевых покрытий.

Модель учитывает вклад в изменения энергии Гиббса от эффекта смешения в приближении идеальных растворов и включает параметры, косвенно отображающие влияние на реакционную способность фритт кинетических факторов в ходе протекания неравновесных процессов варки фритт и формирования стеклоэмалевых покрытий.

Расчеты для 10 составов фритт, отличающихся по содержанию реакционных компонентов MnO_2 , CuO и CoO , позволили установить приоритеты в их реакционной способности по отношению к Fe_2O_3 , что даст возможность более эффективно спланировать проверочные эксперименты и рационально прогнозировать синтез стеклофритт для эмалирования малоуглеродистых сталей.

Список литературы: 1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов / *А.С. Бережной* // – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 2. *Козаков А.И.* Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / [*А.И. Козаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко, Л. Хитова*]; под ред. *В.Н. Романенко*. – М.: Металлургия, 1987. – 136 с. 3. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов / *К. Люпис*; [пер. с англ. под ред. *Н.А. Ватолина и А.Я. Стомахина*]. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с. 4. *Морачковский А.Г.* Термодинамические расчеты в металлургии / *А.Г. Морачковский, И.Б. Сладков*. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 5. *Щиталов Ю.К.* Термодинамический анализ процессов плавления, стеклования и кристаллизации в стекле SiO_2 / *Ю.К. Щиталов* // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 7 – 9. 6. *Кубашевский О.* Металлургическая термохимия / *О. Кубашевский, С.Б.Олкокк*. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с. 7. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции / *Ю.Д. Третьяков*. – М.: Химия, 1978. – 360 с. 8. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы / *А.С. Бережной*. – К.: Наукова думка, 1988. – 200 с. 9. *JANAF Thermochemical Tables* // *J. Phys-Chem. Data*. – 1985. – Vol. 14, Suppl.1.

Поступила в редколлегию 17.05.12