

Я. Д. РАЙХБАУМ, А. Ф. ПОСЕВА, А. И. АЛЬМУХАМЕДОВ,
М. А. ЛУЖНОВА, В. Н. ТЮМЕНЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 5 IX 1975)

Существует несколько методов изучения термодинамических свойств расплавов, в основу которых положено исследование кинетики перехода компонентов в газовую фазу. По сравнению с другими способами, например, электрохимическими, методы испарения являются прямыми и наиболее точными. Распространение получили варианты Кнудсена, Ленгмюра, струи и их комбинации ⁽¹⁾. В то же время, для бинарных систем с соизмеримой летучестью компонентов и многокомпонентных систем наиболее сложным является определение состава равновесного пара и расчет скоростей испарения.

Нами ^(2, 3) разработан метод определения относительных скоростей испарения для случая открытой поверхности (разновидность метода струи) с помощью оптического спектрального анализа. Были исследованы возможности двух вариантов: испарение малых (1–5 мг) навесок в канале угольного электрода (кинетический вариант) и испарение больших масс расплава (до 1 г) в ячейках с автономными нагревателями (квазиравновесный вариант). Применимость их к определению активностей компонентов в расплавах проверена на термодинамически изученных системах PbO — SiO₂ ⁽⁴⁾ и Al — Si ⁽⁵⁾. Обе системы характеризуются конгруэнтным испарением.

Ниже приводятся краткое описание методов и результаты исследования. Для случая небольших капель расплава сферической формы уравнение скорости потери массы для стационарной стадии испарения при постоянной температуре имеет вид ⁽⁶⁾

$$I_i = -dm_i/dt = 4\pi r D_i p_i^0 N_i \gamma_i, \quad (1)$$

где D_i — коэффициент диффузии компонента, p_i^0 — давление насыщенных паров чистого компонента, N_i — мольная доля компонента в расплаве, γ_i — коэффициент активности.

Стационарное испарение небольших капель описывается правилом Срезневского ⁽⁶⁾, согласно которому уменьшение поверхности происходит с постоянной скоростью и потеря массы расплава во времени пропорциональна радиусу капли. Правило Срезневского справедливо и при испарении в канале электрода ⁽⁷⁾. В этом случае возможно применить относительное измерение скоростей испарения, и активность компонентов определять по уравнению

$$a_i = I_i r_i^0 / I_i^0 r_i, \quad (2)$$

где I_i и I_i^0 — скорость испарения компонентов из исследуемого и выбранного в качестве стандартного расплава, r_i и r_i^0 — радиусы капель расплава в канале электрода в момент времени t .

Для случая испарения из канала угольного электрода стационарные участки испарения рассчитывались по методике, разработанной ранее ⁽⁸⁾, на основе кривых потери массы во времени (рис. 1); радиус капель расплава фиксировался с помощью синхронной теневой рентгенографии и методом закладки; температура зоны испарения стабилизировалась формой канала

электрода и оценивалась по известным зависимостям скоростей испарения чистых веществ от температуры, в нашем случае по скоростям испарения металлического свинца.

Результаты определения a_{PbO} в системе PbO—SiO_2 с помощью кинетического варианта при температуре зоны парообразования 1000°C приведены на рис. 2. Поскольку система PbO—SiO_2

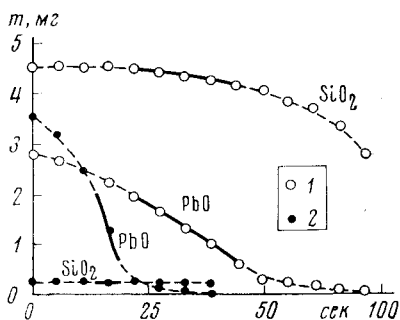


Рис. 1. Изменение массы компонентов системы PbO—SiO_2 во времени при испарении в канале угольного электрода. 1 — исходный состав $N_{\text{PbO}}=0,4$; 2 — $N_{\text{PbO}}=0,8$. Сплошные линии соответствуют стационарной стадии испарения ⁽⁸⁾

приближается к системе с одним летучим компонентом, за время нестационарного испарения состав расплава при малых навесках существенно меняется в сторону увеличения содержания окиси кремния (рис. 1). Поэтому в данном случае не удастся получить результаты зависимости $a_{\text{PbO}}—N_{\text{PbO}}$ для всей области существования расплава при 1000° . В то же время полученные результаты для высокремниевой части системы удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе ⁽⁴⁾.

Воспроизводимость кинетического варианта спектроскопического метода оценивается по десяти определениям в одной точке коэффициентом вариации 16 %.

$$a_i = J_i S_i^0 / J_i^0 S_i, \quad (3)$$

где J_i и J_i^0 — спектральная интенсивность компонента в паре над исследуемым и стандартным расплавом, S_i и S_i^0 — соответственно эффективные площади испарения. Применение уравнения (3) возможно для случая, когда коэффициент диффузии компонента в расплаве достаточно высок, вследствие чего в поверхностном слое расплава не наблюдается обеднение более летучим компонентом. Для выбранных систем указанное условие соблюдается, что подтверждено предварительными исследованиями, показавшими неизменность спектральной интенсивности компонентов пара за время проведения опытов (15–25 мин.). В определенной мере это достигается испарением больших масс расплава при относительно малой площади испарения, т. е. буферированием системы по массе летучего компонента.

При исследовании системы PbO—SiO_2 испарение расплава проводилось из алуновых тиглей в ячейке с платиновым нагревателем. Температура поддерживалась и измерялась с помощью регулятора ВРТ-3 и термопары ПР30/6, помещенной под дно тигля. Пары подавались в зону возбуждения гелием в.ч., скорость потока которого контролировалась ротаметром и была эквивалентна в условиях опытов избыточному давлению 80–100 мм вод. столба. Спектральные интенсивности свинца рассчитывались как средние из 7–10 определений в изотермических условиях. Площадь испарения измерялась после опыта.

Сопоставление полученных нами результатов (рис. 2) с имеющимися в литературе данными по определению a_{PbO} электрохимическим методом ⁽⁴⁾ показало хорошую согласованность для всей области составов при 1000°C .

Испарение расплавов системы Al—Si проводилось в тиглях из стекло-графита, которые являлись одновременно короткозамкнутыми нагревательными элементами. Температура стабилизировалась подаваемым напряжением и контролировалась оптическим пирометром. Как и в случае системы PbO—SiO₂, образующиеся пары подавались в плазму дугового разряда то-

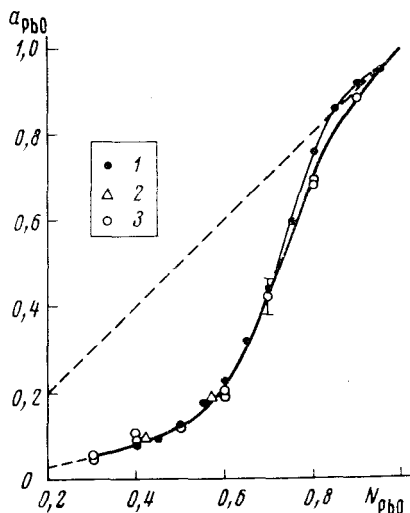


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость активности PbO в системе PbO—SiO₂ от состава расплава при температуре 1000°. 1 — электрохимический метод, данные (4); 2 — спектроскопический метод, кинетический вариант; 3 — то же, квазиравновесный вариант

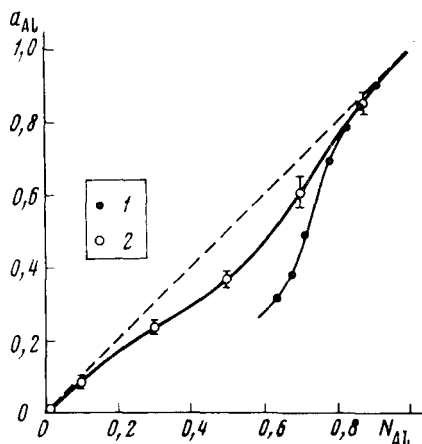


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость активности алюминия в системе Al—Si от состава расплава. 1 — температура 1000°, метод э.д.с. (5); 2 — температура 1900°, спектроскопический метод, квазиравновесный вариант

ком инертного газа через питающее сопло диаметром 3 мм. Результаты определения активности алюминия в системе Al—Si при 1900° приведены на рис. 3 в сопоставлении с результатами измерений, проведенных при 1000° методом э.д.с. (5). Наши результаты подтверждают отрицательное отклонение системы от закона Рауля и согласуются с известной тенденцией приближения расплавов к идеальным с увеличением температуры.

Воспроизводимость результатов в случае квазиравновесного варианта метода для обеих изученных систем оценивается коэффициентом вариации 10—15%.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения спектроскопических методов изучения термодинамических свойств расплавов как силикатных, так и металлических систем. Их главными преимуществами по сравнению с существующими методами являются отсутствие ограниченности по компонентности систем и экспрессность при удовлетворительной точности.

Иркутский государственный университет

Поступило
21 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Голубцов, Сб.: Современные проблемы физической химии, т. 6, М., Изд. МГУ, 1972, стр. 343.
- ² Я. Д. Райхбаум, А. Ф. Лосева, М. А. Лужнова, Ежегодник-1971 СибГЕОХИ, Новосибирск, «Наука», 1972, стр. 421.
- ³ А. И. Альмухамедов, А. Ф. Лосева и др., Ежегодник-1972 СибГЕОХИ, Иркутск, «Наука», 1973, стр. 367.
- ⁴ G. G. Charette, S. N. Elengas, Canad. Metall. Quart., v. 7, 4, 191 (1968).
- ⁵ H. Mitani, N. Nagai, J. Japan Inst. Metals, v. 31, 11, 1296 (1967).
- ⁶ Н. А. Фукс, Испарение и рост капель в газообразной среде, М., Изд-во АН СССР, 1958.
- ⁷ М. А. Лужнова, Канд. дисс., Иркутск, 1969.
- ⁸ Я. Д. Райхбаум, А. Ф. Лосева, М. А. Лужнова, Журн. прикл. спектроскоп., т. 16, 4, 571 (1971).