

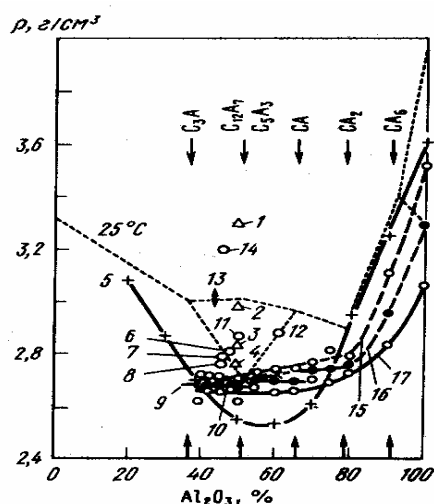
## ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИ УПОРЯДОЧЕНИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Жмойдин Г.И., Коржуев М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ) РАН,  
Российская Федерация, Москва, 119991, Ленинский просп., д. 49,  
E-mail: [zhm@istra.ru](mailto:zhm@istra.ru); [korzhuev@ultra.imet.ac.ru](mailto:korzhuev@ultra.imet.ac.ru)

Каскады множественных фазовых переходов  $f_1 \leftrightarrow f_2 \leftrightarrow \dots \leftrightarrow f_n$  (“чертова лестница”), а также системы особых точек ( $OT$ ) (сингулярностей свойств) наблюдали в большом числе твердых фаз в процессе упорядочения/разупорядочения при изменении внешних воздействий (температуры  $T$ , давления  $P$  и др.) [1]. Каскады превращений и  $OT$  связаны с наличием нескольких разрешенных симметрией системы конкурирующих фаз (конфигураций, состояний) с близкой по величине свободной энергией  $G$  и возможностью переходов между ними. Соответственно наибольшие  $n$  отмечали для рыхлых и неравновесных структур (стекол, полимеров, суперионных проводников) [1], а также расплавов [2-4]. Исчезновение дальнего порядка в расплавах включает механизм упорядочения на уровне кластеров. Структурные мотивы кластеров при этом обычно отличаются разнообразием и соотносятся со структурами твердой фазы (равновесными, метастабильными и виртуальными). Поскольку структура кластеров определяется химическими связями атомов и молекул, спектр  $OT$  расплавов (как и твердых тел) имеет дискретный (квантовый) характер. С другой стороны, возросшие флуктуации делают воспроизводимость  $OT$  в расплавах менее регулярной, чем в твердых фазах [1]. Таким образом, исследование процессов упорядочения в расплавах является основой решения проблемы множественных фазовых переходов и  $OT$  в целом.

В настоящей работе проведено прецизионное измерение плотности  $\rho$  расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемых в качестве шлаков в металлургическом производстве. Целью исследований было объяснить причину расхождений (до 27%) в значениях  $\rho$ , измеренных различными авторами с методической погрешностью 0,2 - 0,6% в области кристаллизации соединений  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{C}_5\text{A}_3$  ( $\text{CaO} - \text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{A}$ ) и в твердом состоянии (рис.1).



**Рис. 1.** Плотность  $\rho$  расплавов  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  по данным различных авторов (1- 17) [3].  
 $T$ , °C: 1 – 1450; 2, 14 – 1500; 3- 11, 15 – 1600; 12 – 1650; 13- 1500- 1600; 16 – 1800; 17 – 2000.  
Штрихи – плотность  $\rho$  кристаллов при 25 °C.

**Эксперимент.** Плотность расплавов  $\rho$  измеряли методом максимального давления в пузырьке (МДП) с погрешностью 0,2 %. Измерительный капилляр погружали в расплав с шагом  $\Delta h = 2$  мм на глубину 10 мм, а затем поднимали в изотермическом режиме. Атмосферу в печи задавали газами ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и воздухом), тиглями ( $\text{Mo}$  и  $\text{Pt}$ ) и графитовым нагревателем ( $\text{C}$ ). Использовали условия: высоковосстановительные  $B\text{VU}$  ( $\text{Mo}$  с  $\text{Ar}+\text{C}$ ,  $z = \lg P(\text{O}_2) \sim -23$ ), восстановительные  $\text{VU}$  ( $\text{Mo}$  с  $\text{CO}+\text{C}$ ,  $z = \sim -16$ ), окислительные  $\text{OU}$  ( $\text{Pt}$  с  $\text{Ar}$ ,  $z = -5$ ), особоокислительные  $\text{OOU}$  ( $\text{Pt}$  с  $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ ,  $z = 0,68$ ). Три образца состава  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  плавил в различных окислительных условиях: высоковосстановленный  $B\text{VO}$  ( $\text{Mo}$  с  $\text{Ar}+\text{C}$ , гомогенизация  $\sim 12$  ч,

1500-1800<sup>0</sup>C), восстановленный BO (Mo с Ar+C, гомогенизация ~ 1 час, 1500<sup>0</sup>C) и особоокисленный OOO (Pt на воздухе, гомогенизация ~ 1 час, 1500<sup>0</sup>C). Применяли 4 режима измерений: 1) квазиравновесный – расплавы BBO и BO в условиях BBU (серии I-IV), 2) постепенное “окисление” расплава BO в условиях BBU→BV→OV→OOV (серии V), 3) постепенное “восстановление” расплава OOO в условиях OOV→OV→BV→BU (серии VI), 4) резкая смена атмосферы расплава in situ (серии V-O<sub>2</sub>, VI-N<sub>2</sub>) и при плавлении образца OOO (серии VI-Ar, VI-CO).

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** При измерениях ρ в равновесных условиях III (BBO в BBU) воспроизводимость измерений совпала с методической погрешностью установки (Δρ = 0,0045 г/см<sup>3</sup>). При измерениях в квазиравновесных условиях I- III (BO в BBU) появились выбросы Δρ до 0.043 г/см<sup>3</sup>, в окислительных сериях VI - до 0.38 г/см<sup>3</sup>, а в серии VI- N<sub>2</sub> – более 1.1 г/см<sup>3</sup>. При плавлении образца OOO в сериях VI-Ar и VI-CO расплав бурно “вскипал” с получением ранее не наблюдавшихся “сверхплотных” значений 3.5 г/см<sup>3</sup> (точки 1, 14, рис.1). Зависимости плотности ρ расплава C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> от времени выдержки в различных атмосферах и глубины погружения измерительного капилляра в расплав h приведены на рис.2 и 3.

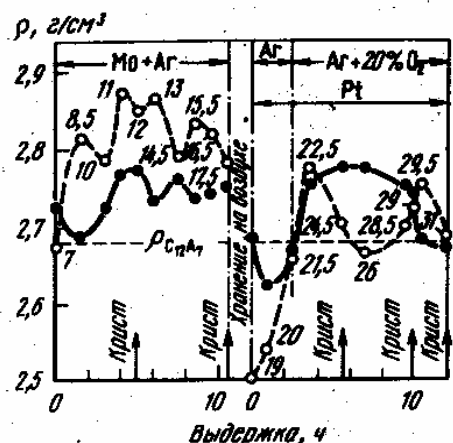


Рис.2. Изменение плотности ρ расплава C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> в зависимости от времени выдержки в поверхностном слое 0- 4 мм (штрихи) и в глубинном слое 4- 10 мм при смене восстановительной атмосферы (Mo + Ar) на окислительную (Pt + Ar + 20% O<sub>2</sub>).  
→ - процессы промежуточной кристаллизации образцов.

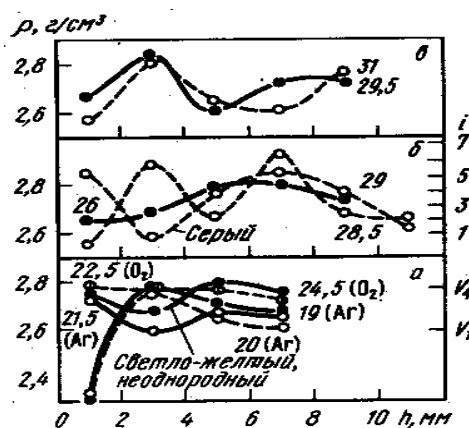


Рис.3. Изменение плотности ρ C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – C<sub>5</sub>A<sub>3</sub> в зависимости от глубины h погружения измерительного капилляра в расплав. а - смена атмосферы Ag на O<sub>2</sub>; б и и - выдержка в атмосфере O<sub>2</sub>. Цифры у точек – суммарное время выдержки расплава, ч.

Наблюдали вариации плотности ρ по глубине с периодом 2-5 мм (рис.2, 3). После смены “равновесного” этапа на “окислительный” (замена Mo на Pt и подача O<sub>2</sub>) на каждой из 10-ти изохронных градиентных кривых получено по несколько экстремальных (сингулярных) значений плотности ρ с разницей Δρ, почти на два порядка превышающей методическую погрешность измерений. Так на кривой 28,5 ч (рис.3) зафиксированы 5 экстремумов: 2,55-2,88-2,67-2,92-2,68 г/см<sup>3</sup> с шагом Δρ ~ 0,33-0,21-0,25-0,24 г/см<sup>3</sup>. Путем статистической обработки (таксономии [5]) 51 сингулярных значений ρ, полученных в различных экспериментах, в интервале плотностей ρ= 2,601- 3,445 г/см<sup>3</sup> выделено 11 дискретных групп данных ρ<sub>i</sub> (i=1- 11) с шагом 0,84±0,032 г/см<sup>3</sup> и дисперсией внутри группы 0,015±0,004 г/см<sup>3</sup>.

Переход от плотности  $\rho_i$  к грамм-атомному объему расплава  $V_i = M_i / n\rho_i = 42/\rho_i$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}$  (где  $M=1386$  и  $n=33$  – молекулярный вес и число атомов кислорода в молекуле  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) позволил выразить полученные данные в виде линейных зависимостей

$$V_i = V_0 - q \cdot i, \quad (1)$$

где  $V_0 = 16,47 \text{ см}^3$  и  $q = 0,330 \text{ см}^3/\text{моль}$  – для рыхлых структур с  $i = 1-7$ , и  $V_0 = 17,60 \text{ см}^3$  и  $q = 0,495 \text{ см}^3/\text{моль}$  – для плотных структур с  $i = 7- 11$ . На экспериментальных кривых обычно присутствовали не все состояния (1), а лишь некоторые из них с  $\Delta i = 1- 5$  (рис.2 и 3).

Существование  $OT$   $\rho$  (1) отражают процессы упорядочения/разупорядочения структуры кластеров в процессе химических реакций в расплаве. На существование набора дискретных структурных образований расплава указывают также данные по энергии активации вязкого течения [3]. Различие в значениях  $V_0$  и  $q$  для рыхлых и плотных структур может быть связано с возможностью существования двух типов упаковки в кластерах расплава кислорода (ионный радиус  $1,36 \text{ \AA}$ ) – плотнейшей и кубической. В первой из них существуют октаэдрические и тетраэдрические полости для катионов Ca и Al (ионные радиусы  $1,04$  и  $0,57 \text{ \AA}$ ), а во второй – только кубические полости, допускающие 8-координационное размещение Ca. Анализ шаровых упаковок показал, что именно в этом случае в расплаве могут возникать сверхплотные структуры, наблюдавшиеся в эксперименте (точки 1, 14, рис.1) [3].

Была изучена связь  $OT$   $\rho$  расплава со структурами твердых фаз. Исходя из близких значений плотности  $\rho$ , сопоставляли экстремальные состояния расплава с  $i = 2$  и  $4$  и кристаллические фазы  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $\rho = 2,68 \text{ г/см}^3$ ) и  $\text{C}_5\text{A}_4$  ( $\rho = 3,04 \text{ г/см}^3$ ). Закалка расплавов из областей  $OT$   $\rho$  (рис.2 и 3) показала, однако, что плотность расплава не является параметром, однозначно определяющим плотность кристаллизующейся из него фазы, что связано с выделением из образцов при охлаждении растворенных газов, в первую очередь структурного кислорода.

**Заключение.** Таким образом, в работе показано, что плотность расплава  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , а следовательно и его структура, зависят от окислительного потенциала атмосферы. С найденной зависимостью связываются расхождения (до 27%) в значениях  $\rho$ , измеренных различными авторами в неравновесных условиях в различных атмосферах (рис.1). В интервале изменения плотности расплава  $\rho = 2,601- 3,445 \text{ г/см}^3$  обнаружена система особых точек ( $OT$ ) с экстремальными значениями плотности  $\rho_i$  ( $i=1- 11$ ). Существование системы  $OT$  связано с упорядочением/разупорядочением структуры кластеров в процессе химических реакций в расплаве. Характерные размеры кластеров составляют  $\sim 10^{-5} \text{ см}$  [3,4], их структура определяется химическими связями атомов и молекул, соответственно спектр  $OT$   $\rho$  расплавов имеет дискретный (квантовый) характер. Большое количество  $OT$  в системе ( $i=1- 11$ ) связано с наличием соответствующего числа структурных состояний кластеров и возможностью переходов между ними при отжиге. В то же время,  $OT$   $\rho$  расплавов не определяют непосредственно особенностей  $\rho$  в твердом состоянии, что связано со сложными физико- химическими процессами, сопровождающими кристаллизацию в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Список литературы

- [1] Шелег А.У.,Новиков В.П., Зарецкий В.В.; Луцкейкин Г.А.; Коржуев М.А. В сб.: Системы особых температурных точек твердых тел. М.: Наука. 1986. С.: 10- 31; 68- 82; 87- 90.
- [2] Коржуев М.А., Жмойдин Г.И. Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск: БГУ. 2003. С.119.
- [3] Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К. Шлаки для рафинирования металла. М.: Металлургия. 1986. 295 с.
- [4] Павлов В.В. О “кризисе” кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: УГГА. 1997. 392 с.
- [5] Жмойдин Г.И., Тогобицкая Д.Н. Расплавы, **3**, 77 (1987).