

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучка О. В., Сергеев С. В., Калашников Н. В. Высокоэффективные теплоизоляционные стеклокомпозиции на основе техногенного сырья. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. – 186 с.
2. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В. А. Мелентьев [и др.]; под ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 288 с.
3. Разработка технологии производства эффективного энергосберегающего ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала / В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2015. – № 4 (185). – С. 128–132.
4. Исследование факторов, влияющих на свойства и структуру пеношлакостекла / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, Б. М. Гольцман [и др.] // Стекло и керамика. – 2014. – № 4. – С. 3–6.
5. Смолий В. А., Косарев А. С., Яценко Е. А. Зависимость реакционной и вспенивающей способности композиций органических и неорганических порообразователей ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала от их соотношения и свойств // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 4. – С. 7–12.

REFERENCES

1. Puchka O. V., Sergeev S. V., Kalachnikov N. V. *Vysokoehffektivnyye teploizolyatsionnye steklokompozity na osnove tekhnogennogo syr'ya* [Highly efficient thermal insulation fiberglass on the basis of technogenic raw materials]. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2013, 186 p (in Russian).
2. Panteleev V. G., Larina E. A., Melent'ev V. A., et al. *Sostav i svoystva zoly i shlaka TYeS: spravochnoe posobie* [The composition and properties of ash and slag TPP: handbook]. Ed. V. A. Melent'ev. L.: Energoatomisdat, Leningrad. Department, 1985, 288 p (in Russian).
3. Smoliy V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A., et al. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva ehffektivnogo ehnergosberegayushhego yacheistogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo steklomateriala* [The development of production technology of efficient energy-saving cellular heat insulating building glass flake material]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2015, no. 4 (185), pp. 128–132 (in Russian).
4. Yatsenko E. A., Zubehin A. P., Gol'tsman B. M., et al. *Issledovanie faktorov, vliyayushhikh na svoystva i strukturu penoshlakostekla* [A study of the factors influencing on properties and structure of prosectable]. *Steklo i keramika*, 2014, no. 4, pp. 3–6 (in Russian).
5. Smoliy V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A. *Zavisimost' reaktsionnoy i vspenivayushhey sposobnosti kompozitsiy organicheskikh i neorganicheskikh poroobrazovateley yacheistogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo steklomateriala ot ikh sootnosheniya i svoystv* [Dependence of the reaction and foaming ability of compositions organic and inorganic porous steam generators of cellular heat-insulating construction glass material from their ratio and properties]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 7–12 (in Russian).

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ОКСИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

**Н. А. Макаров, М. А. Вартанян, О. В. Яровая, Е. Е. Назаров,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: карбид кремния, эвтектическая добавка, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания

Key words: silicon carbide, eutectic additive, surface tension, wetting angle

Применение оксидных спекающих добавок при разработке энергоэффективных методов получения плотных керамических материалов на основе карбида кремния требует выполнения анализа совместимости оксидных компонентов с карбидом кремния до высоких температур (свыше 2000 К), в том числе – оценки их смачивающей способности.

Смачивание – поверхностное явление, проходящее на границе раздела трех несмешивающихся фаз, одна из которых является жидкостью. На границе между двумя конденсированными фазами наблюдается адгезия (межмолекулярное взаимодействие), которая характеризуется работой адгезии W_a . При решении поставленной задачи в качестве одной конденсированной фазы (твердой, индекс 1) выступает карбид кремния SiC, в качестве второй конденсированной фазы (жидкой, индекс 2) – расплав оксидов. При рассмотрении смачивания третьей фазой является газ (воздух, индекс 3), содержащий насыщенные пары оксидов, либо содержание насыщенных паров оксидов не учитывается.

Работа адгезии может быть выражена через поверхностные натяжения взаимодействующих фаз ($\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,1}$) и межфазное натяжение ($\sigma_{3,2}$) согласно уравнению Дюпре:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{3,2} \quad (1)$$

Смачивание количественно характеризуют краевым углом θ или $\cos\theta$. Краевой угол θ определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз (рис. 1).

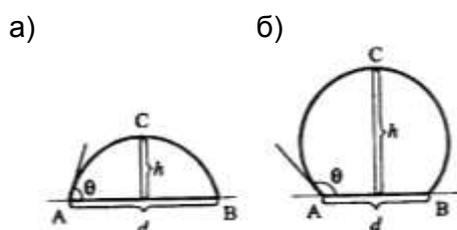


Рис. 1. Схема, поясняющая определение краевых углов: а – для углов $\theta < 90^\circ$; б – для углов $\theta > 90^\circ$

Различают равновесные и неравновесные краевые углы. Равновесные краевые углы θ определяются только значениями поверхностного натяжения на границах раздела всех трех фаз (рис. 2). Равновесию отвечает минимум энергии Гиббса системы, поэтому для каждой системы при данных внешних условиях θ имеет только одно значение.

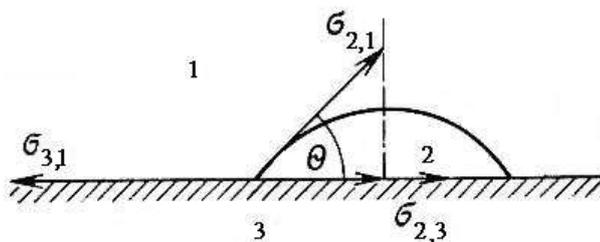


Рис. 2. Схема баланса сил, действующих по периметру смачивания

Равновесные краевые углы, рассчитанные на основе баланса сил, действующих по периметру смачивания, описываются уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{3,2}}{\sigma_{2,1}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{3,1}$ и $\sigma_{3,2}$ – значения поверхностного натяжения твердого тела на границе с газом и жидкостью, соответственно; $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом.

Если поверхностное натяжение на границе «твердое тело – газ» $\sigma_{3,1}$ больше, чем поверхностное натяжение на границе «твердое тело – жидкость» $\sigma_{3,2}$, то краевой угол $\theta < 90^\circ$ и поверхность твердого тела хорошо смачивается жидкостью. Жидкость не смачивает поверхность, если $\sigma_{3,1} < \sigma_{3,2}$ и $\theta > 90^\circ$. Условием растекания жидкости по поверхности (полное смачивание) является $W_a > W_k$, где работа когезии находится как $W_k = 2\sigma_{2,1}$.

Объединив уравнения (1) и (2), можно получить уравнение Дюпре – Юнга, которое описывает работу адгезии между твердой и жидкой фазами:

$$W_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Для оценки численного значения краевого угла необходимо знать поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ», поверхностное натяжение на границе раздела «твердое – газ» и межфазное натяжение на границе «твердое – жидкость» при заданной температуре [1, 2].

В соответствии с работой [3], поверхностное натяжение $\sigma_{3,1}$ на границе раздела «твердое – газ» (поверхностная энергия) карбида кремния кубической модификации (при температуре 1273 К) лежит в интервале от 1830 до 2856 мДж/м² в зависимости от метода определения (табл. 1). Автор работы полагает, что наиболее точным значением является 2180 Дж/м², поскольку данная величина была определена экспериментально [4]. Учитывая тот факт, что поверхностная энергия твердого тела незначительно падает с увеличением температуры, а температура плавления карбида кремния лежит около 2540–2830 °С, для расчетов при температуре 1900 °С допустимо принять поверхностную энергию карбида кремния равной 2180 мДж/м².

Т а б л и ц а 1

Поверхностная энергия кристалла 3С–SiC, рассчитанная для направлений (111) методами *ab initio* и молекулярной динамики с использованием эмпирических и полуэмпирических потенциалов (по [3])

Метод определения	Расчетные данные 3С–SiC (111), мДж/м ² , методами:			
	<i>ab initio</i>		молекулярной динамики	
	нерелаксированная	релаксированная	нерелаксированная	релаксированная
Эмпирический потенциал	2525	–	–	–
Полуэмпирический потенциал	2446	0,718	2584	1767
Теория функционала плотности (DFT)	2700	–	–	–
Приближение локальной плотности (LDA)	2856	1830	3065	2720
Эксперимент [4]	–	2180	–	–

Данные по поверхностному натяжению расплавов оксидов, в отличие от расплавов металлов, немногочисленны, часть их приведена в табл. 2 [2, 5]. Существуют разработанные подходы для достаточно точных количественных расчетов [2], но для их выполнения не хватает данных по давлению паров оксидов. Однако, следует отметить, что величины, приведенные в табл. 2, качественно согласуются с теплотами испарения оксидов и с соотношением энергии связи Me–O, вычисленных с учетом различной доли гомео- и гетерополярного взаимодействия.

Оксидные, сульфидные и солевые расплавы в большинстве своем являясь электролитами, в которых доля гетерополярного взаимодействия, оцениваемая по смещению электронной плотности к металлоиду, изменяется от 90 до 40% и менее. Поскольку каждый ион характеризуется определенным зарядом Z_e и радиусом r , то при оценке поверхностной активности в таких системах удобно пользоваться обобщенными моментами ионов Z_e/r , введенными В. К. Семенченко [6].

В типичных ионных соединениях обобщенный момент определяет энергию кулоновского взаимодействия данного иона с единичным зарядом, расположенным на расстоянии r от ядра. Поскольку доли ван-дер-ваальсового и ковалентного взаимодействия в таких системах невелики, то из пары ионов данного знака капиллярная активность в первом приближении выше у того, обобщенный момент которого меньше.

Но этот простой критерий затруднительно применять к расплавам с различными и иногда достаточно большими долями гомеополярного взаимодействия, поэтому для расплавов в качестве первого приближения при оценке капиллярной активности можно использовать энергии связи частиц в расплаве, рассчитанные с учетом различной доли гомео- и гетерополярного взаимодействия [7, 8].

Поверхностное натяжение оксидов по [2, 5]

Оксид	Температура, К	Поверхностное натяжение, мДж/м ²	Метод определения
P ₂ O ₅	373	60	неподвижной капли
B ₂ O ₃	1373	90	отрыва кольца
K ₂ O	1673	156	максимального давления
GeO ₂	1423	250	неподвижной капли
SiO ₂	2023	400	– " –
	2063	390	– " –
Al ₂ O ₃	2323	690	– " –
	3103	350	– " –
	Тпл*	680	висящей капли
	Тпл	670	веса капель
FeO	1673	590	максимального давления
	1673	630	– " –
MnO	2123	620	максимального давления и неподвижной капли
TiO ₂	Тпл	380	висящей капли
		360	веса капель
Ta ₂ O ₅	Тпл	280	висящей капли
		260	веса капель
Fe ₃ O ₄	Тпл	400	висящей капли
		360	веса капель
WO ₃	Тпл	100	висящей капли
		90	веса капель
MoO ₃	Тпл	70	висящей капли
		65	веса капель
V ₂ O ₅	Тпл	94	максимального давления
		90	висящей капли
		95	веса капель
	1273	86	максимального давления
Nb ₂ O ₃	1773	220	– " –

* Тпл – температура плавления.

Долю гетерополярной связи X можно оценить по разности электроотрицательностей атомов [9], из которых формируются соседние ионы в расплаве. Энергия электростатического взаимодействия ионов составляет:

$$U_e = (XZ_1Z_2e^2)/(r_1 + r_2), \quad (4)$$

где Z_1 и Z_2 – валентности ионов; r_1 и r_2 – радиусы ионов; e – элементарный заряд.

Энергия ковалентного взаимодействия U_k определяется из условия аддитивности энергии, найденной по теплотам испарения, по теплотам диссоциации молекул O₂, S₂, Cl₂, F₂ или другими способами. Энергия связи, например, Me–O в первом приближении равна:

$$E_{MeO} = U_e + (1 - X)U_k. \quad (5)$$

Эта энергия, отнесенная к одному молю анионов кислорода, серы или другого металлоида, точнее характеризует поверхностную активность компонентов, чем определенные выше обобщенные моменты. Такой подход является приближенным, поскольку в нем не учитываются эффекты смешения и энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия, вносящая существенный вклад в поверхностное натяжение ионных расплавов.

Во многих расчетах для оценочного расчета поверхностного натяжения расплава смеси оксидов используют подход, детально изложенный Аппеном [5]. Следует отметить, что он справедлив только для оксидов, не образующих дискретных комплексных анионов, но отличающихся сравнительно высокой энергией координационной связи Me–O в координационных полиэдрах [MeO_n] (от 400 до 800 кДж в расчете на число Авогадро).

Было установлено, что для расплавов этих оксидов поверхностное натяжение находится в простой, приблизительно аддитивной, зависимости от состава, и может быть рассчитано с точностью ± 2% по формуле [5]:

$$\sigma_{2,1} = \sum \bar{\sigma}_i x_i \quad (6)$$

где $\bar{\sigma}_i$ – коэффициент, учитывающий влияние данного оксида на поверхностное натяжение, эрг/см²; x_i – содержание оксида, мол. %.

В табл. 3 приведены среднестатистические значения $\bar{\sigma}_i$ для некоторых оксидов, при температуре 900 °С [10] и 1300 °С [5].

Т а б л и ц а 3

Расчетные факторы для определения поверхностного натяжения оксидных расплавов

Оксид	Усредненные числовые факторы $\bar{\sigma}_i$, эрг/см ² , при температуре:	
	900 °С	1300 °С
CaO	480	510
MgO	660	520
SrO	–	490
TiO ₂	–	250
Y ₂ O ₃	–	900
Sc ₂ O ₃	–	650
Al ₂ O ₃	620	580
Er ₂ O ₃	–	900
ZrO ₂	410	350

В соответствии с [5], температурный коэффициент для этих расплавов колеблется в пределах от -0,02 до -0,06 эрг/см², т. е. при повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение уменьшается на 1,0–1,5%.

Значение межфазного натяжения на границе раздела «твердая фаза – жидкость» может быть получено в соответствии с подходом, разработанным В. В. Павловым, О. А. Есиным и С. И. Попелем [2]. Преимуществом данного подхода является то, что он справедлив для расчета межфазного натяжения для многокомпонентных систем.

Согласно данному подходу, межфазное натяжение равно сумме двух членов, каждый из которых обусловлен избытком свободной энергии в пограничном слое соответствующей фазы [2]:

$$\sigma_{1,2} = \sigma' + \sigma'',$$

$$\sigma' = \left[-\frac{RT}{\omega'} \right] \ln \sum_{i=1}^k x_i' \left(\frac{c_i'}{c_i} \right)^{\alpha_i'}, \quad \sigma'' = \left[-\frac{RT}{\omega''} \right] \ln \sum_{i=1}^k x_i'' \left(\frac{c_i''}{c_i} \right)^{\alpha_i'}. \quad (7)$$

Первое слагаемое σ' определяется работой выхода компонентов Δ'_i во внешний слой данной фазы, парциально-молярными поверхностями ω'_i и молярными объемами глубинного (V') и поверхностного (V'') растворов из уравнения:

$$\sum_{i=1}^k x_i' \exp\{(\sigma' \omega'_i - \Delta'_i)/(RT)\} = V'/(V^w)'. \quad (8)$$

По параметрам второй фазы находим значение σ'' :

$$\sum_{i=1}^k x_i'' \exp\{(\sigma'' \omega''_i - \Delta''_i)/(RT)\} = V''/(V^w)''. \quad (9)$$

Величины ω'_i , V , V^ω с соответствующими индексами, как и значения σ' и σ'' , определяются так же, как и при расчете поверхностного натяжения растворов [2]. Только работа выхода компонентов Δ'_i и Δ''_i из глубины каждой жидкости на межфазную границу отличается от работы выхода на поверхность с насыщенным паром. Рассмотрим ее определение для простейшего случая. Допустим, что в пограничном слое первой фазы средняя доля связей каждой частицы α'_i замыкается на вторую фазу, а остальная часть $(1 - \alpha'_i)$ – на первую. Тогда химический потенциал взаимодействия в поверхностном слое первой фазы:

$$(\mu_{\text{вз}(i)}^\omega)' = \alpha'_i \mu_{\text{вз}(i)}'' + (1 - \alpha'_i) \mu_{\text{вз}(i)}', \quad (10)$$

а работа выхода моля вещества в ее пограничный слой:

$$\Delta'_i = (\mu_{\text{вз}(i)}^\omega)' - \mu_{\text{вз}(i)}' = \alpha'_i (\mu_{\text{вз}(i)}'' - \mu_{\text{вз}(i)}'). \quad (11)$$

Расчленив химический потенциал μ_i на потенциал взаимодействия $\mu_{\text{вз}(i)}$ и потенциал идеальной системы $\mu_{\text{ид}(i)}$:

$$\mu_i = \mu_{\text{вз}(i)} - \mu_{\text{ид}(i)}, \quad (12)$$

и учитывая, что при равновесии $\mu'_i = \mu''_i$, можем записать:

$$\mu_{\text{вз}(i)}'' - \mu_{\text{вз}(i)}' = \mu_{\text{ид}(i)}' - \mu_{\text{ид}(i)}'' = RT \ln(c'_i/c''_i); \quad (13)$$

$$\Delta'_i = \alpha'_i RT \ln(c'_i/c''_i) = RT \ln(c'_i/c''_i)^{\alpha'_i} \quad (14)$$

Аналогично определяется работа выхода моля i -го компонента из глубины второй фазы в ее пограничный слой:

$$\Delta''_i = RT \ln(c''_i/c'_i)^{\alpha''_i}. \quad (15)$$

Работа выхода любого компонента из глубины раствора на межфазную границу определяется коэффициентом его распределения между равновесными фазами, в котором концентрации c_i выражены числом молей в единице объема. Чем сильнее равновесная концентрация компонента в данной фазе превышает его концентрацию в другой, тем больше и работа выхода. Когда коэффициент $c'_i/c''_i = 1$, работа выхода $\Delta'_i = 0$, а при $c'_i/c''_i < 1$ она отрицательна. С учетом сделанных преобразований:

$$\sum_{i=1}^k x'_i (c''_i/c'_i)^{\alpha''_i} \exp[(\sigma' \omega'_i)/(RT)] = V'/(V^\omega)'; \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^k x''_i (c'_i/c''_i)^{\alpha''_i} \exp[(\sigma'' \omega''_i)/(RT)] = V''/(V^\omega)''. \quad (17)$$

Показатели степени α_i в первом приближении могут быть приняты такими же, как и для границы с газом. В частном случае, когда растворы близки к идеальным, уравнение для расчета $\sigma_{1,2}$ упрощается. Парциально-молярные объемы V_i всех компонентов в каждой фазе равны и не зависят от состава, то же относится и к парциально-молярным поверхностям ω_i , тогда $V = V^\omega$. Отсюда

$$\sigma_{3,2} = \sigma' + \sigma'' = [-(RT)/\omega'] \ln \sum_{i=1}^k x'_i (c''_i/c'_i)^{\alpha''_i} - [-(RT)/\omega''] \ln \sum_{i=1}^k x''_i (c'_i/c''_i)^{\alpha''_i}. \quad (18)$$

Если какой-либо компонент не растворим в одной из фаз, то его вклад в межфазное натяжение со стороны этой фазы равен нулю. Для взаимно малорастворимых фаз, пренебрегая малыми слагаемыми, было получено выражение [2], которое в данном случае может использоваться для приблизительной оценки:

$$\sigma_{3,2} = \sigma_{\text{Т-Ж}} = \alpha^T ((RT)/\omega^T) \ln(V_M^T/V_M^K) - \alpha^K ((RT)/\omega^K) \ln(V_M^K/V_M^T). \quad (19)$$

При определении смачивания карбида кремния оксидными расплавами, с учетом теоретических и экспериментальных данных об особенностях их взаимодействия, полученных выше, рассматривали оксиды CaO, MgO, SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃ и оксиды группы Ln₂O₃ (на примере Er₂O₃). Анализ литературных данных о свойствах чистых оксидов и фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем на их основе [11–13] свидетельствует о том, что как чистые оксиды, так и эвтектики в двойных системах на их основе имеют температуры плавления заметно выше 2000 °С (CaO – 2570 °С, MgO – 2800 °С, SrO – 2430 °С, Y₂O₃ – 2415 °С,

Sc₂O₃ – 2300 °С, Al₂O₃ – 2050 °С, Er₂O₃ – 2380 °С), и потому не могут быть использованы как спекающие добавки в технологии жидкофазного спекания карбида кремния. Данные об инвариантных точках тройных оксидных систем ограничены [12, 13], тем не менее, в качестве добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, могут быть предложены эвтектики систем CaO–Al₂O₃–Y₂O₃ (T_{эвт} = 1675 °С) и MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ (T_{эвт} = 1775 °С). Диаграммы состояния этих систем показаны на рис. 3 и 4.

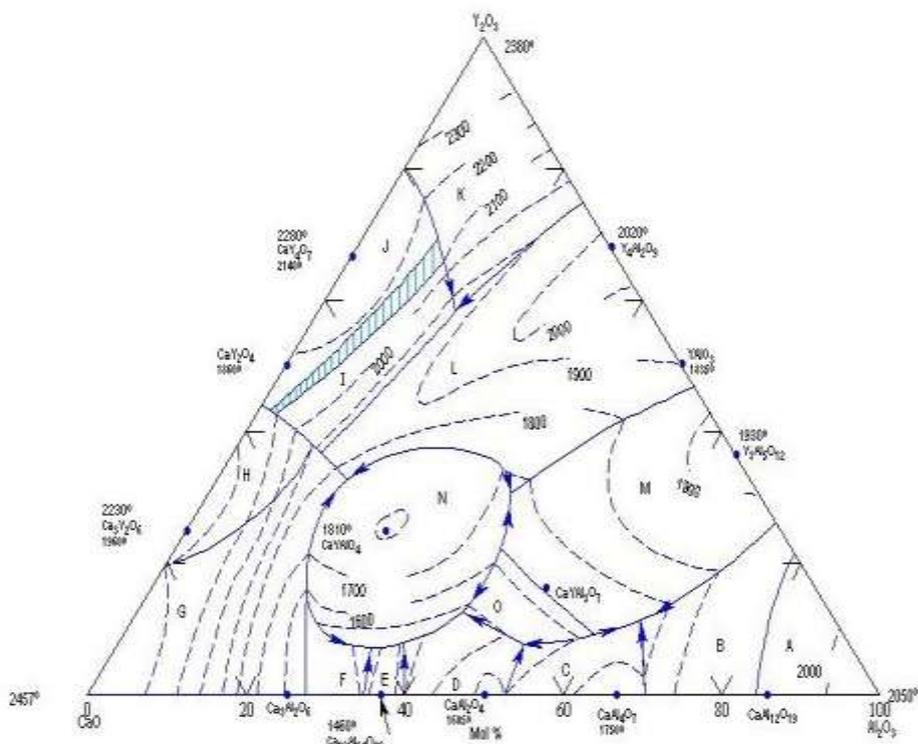


Рис. 3. Диаграмма состояния системы CaO–Al₂O₃–Y₂O₃ [13]

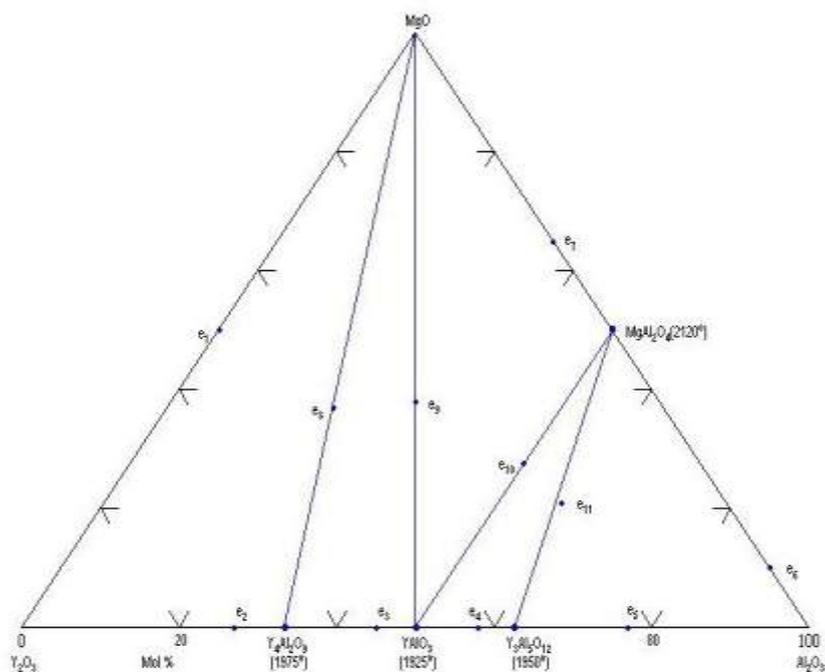


Рис. 4. Диаграмма состояния системы MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ [13]

В табл. 4 приведены данные, использованные для расчета поверхностного натяжения расплавов эвтектических расплавов систем CaO–Al₂O₃–Y₂O₃ и MgO–Al₂O₃–Y₂O₃.

Характеристика эвтектических композиций

Свойство	Оксиды			
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Молярное содержание компонентов x_i , %, при температуре эвтектики:				
1775 °C	–	18,8	52,5	28,7
1675 °C	53,3	–	33,9	12,8
Значение $\bar{\sigma}_i$ при температуре 1300 °C, Дж/м ²	0,51	0,52	0,58	0,90

Отсюда $\sigma_{2,1} = \sum \bar{\sigma}_i x_i$ составит 0,583 и 0,661 Дж/м² для эвтектики системы CaO–Al₂O₃–Y₂O₃ и MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ соответственно.

В табл. 5 и 6 приведены численные параметры, необходимые для расчета межфазного натяжения на границе карбид кремния – эвтектический расплав. Согласно работе [14], температурный коэффициент плотности невелик, и для расплавов различной степени связности составляет от $-(4-5) \cdot 10^{-5}$ до $-(6-7) \cdot 10^{-4}$ 1/град. Эти данные подтверждаются и представлены в работе [15], где указано, при повышении температуры на каждые 100 °C плотность расплавов в среднем уменьшается на 0,015 г/см³. С учетом этих данных плотность карбида кремния при 1900 °C составит 2,93 г/см³.

Таблица 5

Расчетные данные для системы CaO–Al₂O₃–Y₂O₃ (T_{эвт} = 1675 °C)

Свойство	Твердая фаза SiC	Жидкая фаза (эвтектический расплав)		
		CaO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Молярная масса, г/моль	40,1	56	101,9	225,9
Состав:				
в мас. %	100	32	37	31
в мол. %	100	53,3	33,9	12,8
Плотность, г/см ³				
при 20 °C	3,21	3,58	3,99	5,05
при 1900 °C	2,93	–	3,75	–
Расчетный мольный объем при 1900 °C, см ³ /моль	13,6	–	24,8	–
Структурный коэффициент α	0,316	–	0,179	–

Таблица 6

Расчетные данные для системы MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ (T_{эвт} = 1775 °C)

Свойство	Твердая фаза SiC	Жидкая фаза (эвтектический расплав)		
		MgO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Молярная масса, г/моль	40,1	40,3	101,9	225,9
Состав:				
в мас. %	100	6,1	43,0	50,9
в мол. %	100	18,8	52,5	28,7
Плотность, г/см ³ :				
при 20 °C	3,21	3,58	3,99	5,05
при 1900 °C	2,93	–	4,17	–
Расчетный мольный объем при 1900 °C, см ³ /моль	13,6	–	30,2	–
Структурный коэффициент α	0,316	–	0,179	–

Мольный объем для жидкой фазы рассчитывали по следующему алгоритму. Согласно правилу аддитивности, молярная масса смеси может быть рассчитана по уравнению:

$$M_{\text{см}} = \sum x_i M_i, \quad (20)$$

где x_i – мольная доля компонента; и составит 93,3 и 125,9 г/моль для эвтектики системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ соответственно.

Плотность многокомпонентной системы может быть рассчитана по уравнению:

$$1/d = \sum (x_i^m / d_i), \quad (21)$$

где x_i^m – массовая доля компонента; и при температуре 20 °С составит 4,02 и 4,43 г/см³ для эвтектики системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ соответственно. При повышении температуры до 1900 °С плотность расплавов снизится до 3,75 и 4,17 г/см³ соответственно.

С учетом рассчитанных данных, мольные объемы эвтектических расплавов систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ составят около 24,8 и 30,2 см³/моль. Следует отметить, что расчеты, основанные на аддитивности непосредственно мольного объема и проведенные по данным [5], для системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ показали величину 31,4 см³/моль.

Структурный коэффициент α^1 для карбида кремния приняли равным 0,316, предполагая полную упаковку с координационным числом $K = 12$, для эвтектических расплавов, с учетом представлений о квазикристаллическом строении жидкости, предположили простую кубическую упаковку, что дает $\alpha^{\text{ж}} = 0,179$.

Для расчета молярной поверхности было введено допущение о толщине поверхностного слоя в один монослой, согласно которому:

$$\omega = N_A^{1/3} V_M^{1/3}. \quad (22)$$

При перегреве над температурой ликвидуса расположение атомов обычно приближается к случайной упаковке сфер, поэтому для более точных расчетов следует использовать значения координационных чисел и потенциал межчастичного взаимодействия в жидкостях. Поскольку подобные данные для смеси оксидов металлов ограничены, то был проведен оценочный расчет. С учетом того, что у каждой жидкости имеется своя доля мест, не заполненных в поверхности атомами, то в уравнение необходимо вводить коэффициент упаковки f , который обычно изменяется от 1,05 до 1,20. В настоящей работе коэффициент f принимали равным 1,1. Также при расчетах молярной поверхности в уравнение вводили множитель a , соответствующий числу частиц в одном моле соединения и равный 2 для карбида кремния, оксидов кальция и магния, 5 – для оксидов алюминия и иттрия. Тогда молярная поверхность карбида кремния составит:

$$\omega_{\text{SiC}} = f N_A^{1/3} 2^{1/3} V_M^{1/3} = 1,1 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})^{1/3} \cdot 2^{1/3} \cdot 13,6^{1/3} = 2,8 \cdot 10^8 \text{ см}^2. \quad (23)$$

Аналогичным образом, $\omega_{\text{расплав}} = f N_A^{1/3} V_M^{1/3} \sum x_i a$, что составит $5,6 \cdot 10^8$ и $4,7 \cdot 10^8$ см² для эвтектик систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ соответственно.

Тогда, с учетом предложенного выше выражения для величины межфазного натяжения на границе «твердое тело – жидкость» при условии взаимной нерастворимости фаз, получим значение $\sigma_{\text{т-ж}} = 0,084$ Дж/м² в присутствии расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, и 0,103 Дж/м² в присутствии расплава системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Оценочный расчет значения косинуса равновесного краевого угла по уравнению Юнга дает величину $\cos\theta = 0,5$ в присутствии расплава системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и 0,56 в присутствии расплава системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Таким образом, равновесные краевые углы составят порядка 55,9 и 60°. Полученные результаты позволяют предположить, что при температуре 1900 °С поверхность карбида кремния будет хорошо смачиваться рассматриваемыми эвтектическими расплавами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания, соглашение № 11.2056.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

2. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Metallurgiya, 1994. – 440 с.
3. Нагорнов Ю. С. Термодинамика зародышеобразования карбида кремния в процессе карбонизации нанопористого кремния // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, вып. 5. – С. 71–80.
4. Oshcherin B. N. On Surface Energies of $A^N B^{8-N}$ Semiconducting Compounds // Phys. Stat. Sol. A. – 1976. – Vol. 34. – P. K181–K186.
5. Аппен А. А. Химия стекла. – М.–Л.: Химия, 1970. – 352 с.
6. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 491 с.
7. Попель С. И., Есин О. А. Поверхностное натяжение расплавленных силикатов // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2, № 3. – С. 632–641.
8. Попель С. И. Поверхностное натяжение шлаков. – В кн.: Metallургические шлаки и их применение в строительстве. – М.: Стройиздат, 1962. – С. 97–127.
9. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.–Л.: Госхимиздат, 1947. – 438 с.
10. Скидан Б. С., Андрианов Н. Т., Сычев В. Н. Методические указания к расчету свойств и корректировки шихтового состава глазурей. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978. – 48 с.
11. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
12. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.] – Л.: Наука, 1972. – 448 с.
13. Phase Equilibria Diagram Database 3.1.0 [сайт]. URL: <http://www.ceramics.org/phase3reg>.
14. Лямкина Н. С. Определение вязкости оксидных расплавов методом оседающего шарика по результатам цифровой обработки рентгенотелевизионных изображений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2008. – 20 с.
15. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

REFERENCES

1. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. M.: Chemistry, 1982, 400 p (in Russian).
2. Popel' S. I. *Poverkhnostnye yavleniya v rasplavakh* [Surface phenomena in melts]. M.: Metallurgiya, 1994, 440 p (in Russian).
3. Nagornov Yu. S. Termodinamika zarodysheobrazovaniya karbida kremniya v protsesse karbonizatsii nanoporistogo kremniya [Thermodynamics of nucleation of silicon carbide in the process of carbonization of nanoporous silicon]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2015, vol. 85, no. 5, pp. 71–80 (in Russian).
4. Oshcherin B. N. On Surface Energies of $A^N B^{8-N}$ Semiconducting Compounds // Phys. Stat. Sol. A., 1976, vol. 34, pp. K181–K186.
5. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Glass Chemistry]. M.–L.: Chemistry, 1970, 352 p (in Russian).
6. Semenchenko V. K. *Poverkhnostnye yavleniya v metallakh i splavakh* [Surface phenomena in metals and alloys]. M.: Metallurgizdat, 1957, 491 p (in Russian).
7. Popiel' S. I., Esin O. A. Poverkhnostnoe natyazhenie rasplavlennykh silikatov [Surface tension of molten silicates]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1957, vol. 2, no. 3, pp. 632–641 (in Russian).
8. Popel' S. I. *Poverkhnostnoe natyazhenie shlakov. V kn. Metallurgicheskie shlaki i ikh primeneniye v stroitel'stve*. [Surface tension of slags. Metallurgicheski toxins and their use in construction]. M.: Stroyizdat, 1962, pp. 97–127 (in Russian).
9. Pauling L. *Priroda khimicheskoy syazi*. [Nature of the chemical bond]. Moscow–Leningrad: Goskhimizd, 1947, 438 p (in Russian).
10. Skidan B. S., Andrianov N. T., Sychev V. N. *Metodicheskie ukazaniya k raschetu svoystv i korrektyrovki shikhtovogo sostava glazuey* [Methodical instructions for calculation of properties and adjusting the charge composition of glazes]. M.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, 48 p (in Russian).
11. Toropov N. A., Barzakovsky V. P., Lapin V. V., et al. *Digrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vypusk pervyy. Dvoynye sistemy* [State Diagrams of silicate systems. Reference. First edition. Double system]. L.: Nauka, 1969, 822 p (in Russian).
12. Toropov N. A., Barzakovsky V. P., Lapin V. V., et al. *Digrammy sostojaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vypusk chetvertyu. Troynye okisnye sistemy* [State Diagrams of silicate systems. Reference. The release of the fourth. Triple-oxide system]. L.: Nauka, 1972, 448 p (in Russian).
13. Phase Equilibria Diagram Database 3.1.0 [сайт]. URL: <http://www.ceramics.org/phase3reg>.

14. Lyamkina N. S. *Opređenje vjazkosti oksidnyh rasplavov metodom osedajushhego sharika po rezul'tatam cifrovoj obrabotki rentgenotelevizionnyh izobrazhenij* [Determination of viscosity of oxide melts by a method of a settling ball by results of digital processing of x-ray images]. Abstract. dis. ... Ph. D, Ekaterinburg, 2008, 20 p (in Russian).
15. Pavlushkin N. M. *Himicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1983, 432 p (in Russian).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2

**Ю. Е. Лебедева¹, Н. В. Попович², Л. А. Орлова²,
А. С. Чайникова¹, М. Л. Ваганова¹, А. А. Качаев¹**

**¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов», г. Москва, Россия**

²РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: силикаты иттрия, карбид кремния, фазообразование, золь-гель
Key words: yttrium silicates, silicon carbide, phase formation, sol-gel method

Необходимая основа для разработки технологии производства новых материалов – изучение диаграмм состояния соответствующих систем, установление закономерностей синтеза и классификации новых неорганических соединений, исследование формирования фазового состава и микроструктур материалов, получение их физико-химических, кристаллохимических, структурных и других характеристик [1].

Все чаще подобные исследования проводят для редкоземельных элементов (РЗЭ). Соединения на их основе приобретают определенное научное и практическое значение (например, силикаты и алюминаты РЗЭ). Благодаря богатству кристаллографических форм и ряду уникальных свойств эти соединения особенно ценны для специалистов, работающих в области изучения твердого тела.

Иттрий, скандий, лантан и лантаноиды составляют группу РЗЭ, совместно встречающиеся в природе. Иттрий применяется для легирования и рафинирования сплавов, в виде Y_2O_3 – в производстве цветных люминофоров, специального оптического стекла, катализаторов, огнеупоров, тиглей для плавки металлов, железойттриевых и алюмоиттриевых гранатов, оксидных катодов. Иттриевые гранаты применяют в радиоэлектронике, как лазерные материалы [2, 3].

Кроме того, иттрий и другие оксиды РЗЭ используются для получения перспективных керамических материалов, главным образом на основе Si_3N_4 и SiC. После высокотемпературной термообработки силикаты иттрия формируются на границах зерна, что при кристаллизации улучшает механические свойства материала и температуроустойчивость, поскольку силикаты иттрия имеют высокие температуры плавления и прочностные характеристики. Силикаты иттрия имеют несколько полиморфных модификаций, способных при определенных температурах переходить друг в друга [4, 5].

Материалы, получаемые на основе иттрийалюмосиликатной системы, находят все более широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам. Синтез таких соединений целесообразно проводить с применением золь-гель метода, который позволяет осуществлять получение высокотемпературных материалов при более низких по сравнению с традиционными керамическими технологиями температурах, наносить покрытия на большую поверхность подложки, синтезировать многослойные покрытия. Кроме того, этот метод, основанный на процессах гидролиза элементоорганических прекурсоров, позволяет регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза [1, 6–9].

Основными объектами исследования были выбраны составы в иттрийалюмосиликатной системе с содержанием Y_2O_3 в пределах от 8,6 до 30 мол. %, Al_2O_3 – от 8,6 до 30 мол. % (табл. 1).