

УДК 544-971

**АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КАЛЬЦИЯ
В РАСПЛАВАХ CaO–Al₂O₃ И CaO–SiO₂–Al₂O₃****© 2021 г. В. Н. Невидимов^а, Ю. М. Дурина^а, С. А. Красиков^{б, *},
Е. М. Жилина^б, А. С. Быков^б**^а*Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*^б*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия***e-mail: sankr@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Выполнены расчеты термодинамической активности оксидов алюминия и кальция в системах CaO–Al₂O₃ и CaO–SiO₂–Al₂O₃ с использованием представлений полимерной модели оксидных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера. При проведении расчетов по уравнениям полимерной теории находили константы полимеризации в бинарных оксидных системах “оксид модификатора–оксид комплексообразователя”. Активность оксида алюминия рассматривали как “эффективную”, которая определялась с учетом доли алюминия, расположенного в тетраэдрических полостях между четырьмя ионами кислорода и, соответственно, образующего анионы AlO₄⁵⁻, и в октаэдрических полостях между шестью ионами кислорода с присутствием в расплаве в виде катиона Al³⁺, выполняющего функцию модификатора. В расчетах активности оксидов алюминия и кальция в системе CaO–Al₂O₃ предполагалось, что алюминий при мольной доле X оксида кальция менее 0.7 присутствует в четверной координации и проявляет кислотные свойства. При больших содержаниях CaO алюминий проявляет как кислотные, так и основные свойства. В шлаках CaO–SiO₂–Al₂O₃ согласование расчетных и экспериментальных значений активности компонентов достигалось за счет варьирования доли алюминия в четверной и шестерной координации по отношению к кислороду. Установлено, что зависимость активности оксида алюминия от мольной доли диоксида кремния носит экстремальный характер с максимумом при $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$. Выявленная тенденция объясняется тем, что с увеличением доли диоксида кремния до 0.3 растет количество Al³⁺, обладающего большими степенями свободы и характеризующего проявление основных свойств, и уменьшается присутствие алюминия в четверной координации, что влияет на проявление кислотных свойств. С повышением мольной доли SiO₂ более 0.3 алюминий в большей степени получает возможность формировать свои обособленные комплексы AlO₄⁵⁻ и, соответственно, снижается активность алюминия из-за повышения его связанности с атомами кислорода и опять преобладают кислотные свойства Al₂O₃.

Ключевые слова: полимерная модель, активность, оксидная система, четверная и шестерная координация, функциональность мономера, константа полимеризации

DOI: 10.31857/S023501062105008X

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные расплавы играют важную роль шлаков в пирометаллургических процессах производства металлов и сплавов. Качество выплавляемого металла зависит от физико-химических свойств наводимого шлака. Термодинамические свойства оксидного расплава контролируют процессы десульфурации, дефосфорации, рафинирования стали и сплавов. Одним из таких свойств является термодинамическая активность компонентов. Наиболее распространенными металлургическими шлаками являются оксидные системы на основе оксидов кальция, кремния и алюминия.

Физико-химические свойства расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяются их составом, а, следовательно, и их композиционно-зависимой структурой. Часто при описании структуры и свойств используются различные термодинамические модели упорядоченных растворов, фазовые диаграммы состояния [1–6]. Однако недостатком этого подхода является большое количество задействованных модельных параметров. Более того, по диаграммам состояния трудно оценить структурные особенности жидкого состояния.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в силикатных расплавах устойчивых структурных единиц – кремнекислородных тетраэдров SiO_4 [7–10]. Авторы [9] допускают существование либо простых, либо более сложных образований кремний-кислород в пределе блоков SiO_2 .

Большую информацию о структуре силикатов дают их колебательные спектры. Раман-спектроскопия стеклообразных силикатов обнаруживает присутствие лишь нескольких структурных единиц с 4, 3, 2, 1 и 0 концевыми атомами кислорода на один атом кремния [11].

Применение аналитического метода триметилсилилирования анионов с последующей идентификацией их триметилсилиловых производных методом газовой хроматографии показало [12], что в силикатных стеклах помимо простых кремнекислородных анионов присутствуют трудновываемые сложные образования. Их концентрация сильно возрастает с увеличением содержания SiO_2 . Эти экспериментальные данные подтверждены методом бумажной хроматографии [13].

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в силикатных расплавах наряду со сложными кремнекислородными образованиями простейших силикатных анионов: мономеров, коротких линейных цепочек, плоских колец. В кристаллических, стеклообразных и в жидких силикатах не обнаружено изомерных форм анионов, например, разветвленных цепочек.

Существующие в настоящее время полимерные модели силикатных расплавов позволяют получить уравнения для расчета основных структурных характеристик жидкой фазы. Однако, результирующие уравнения либо применимы в ограниченном интервале составов, либо требуют очень трудоемких вычислений. Это связано со сложностью учета всех возможных форм комплексных анионов [14, 15]. Такие доводы указывают на необходимость дальнейшего развития полимерной модели силикатных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера [16]. Весьма перспективным представляется рассмотрение сравнительно малоизученного поведения оксида алюминия в шлаковых расплавах.

Известно, что Al_2O_3 является амфотерным оксидом [17, 18] и поэтому в оксидных расплавах алюминий может находиться как в четверной, так и в шестерной координации по кислороду [18–27].

В случае четверной координации катионы алюминия занимают тетраэдрические полости между четырьмя ионами кислорода и образуют алюмокислородные тетраэдры, которые по сравнению с кремнекислородными имеют лишний отрицательный заряд. Этот избыточный заряд равномерно распределен по объему тетраэдра. Алюминий проявляет кислотные свойства, что позволяет рассматривать Al_2O_3 как кислый оксид.

В случае шестерной координации алюминий занимает октаэдрические полости между шестью ионами кислорода и присутствует в расплаве в виде катиона Al^{3+} , т.е. является модификатором. Здесь Al проявляет основные свойства, а оксид алюминия можно рассматривать как основной оксид.

В настоящей работе предпринята попытка описания термодинамической активности оксидов алюминия и кальция в системах $CaO-Al_2O_3$ и $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ с помощью представлений полимерной модели оксидных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера [28–30].

ПОДРОБНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Вплоть до настоящего времени имеющиеся в литературе данные об активности оксида алюминия в системах $CaO-Al_2O_3$ и $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ [21, 30] были ограниченными и не учитывали амфотерность алюминия. В настоящей работе мы предприняли попытку устранить этот недостаток.

В рамках полимерной модели были получены уравнения, позволяющие сравнительно просто рассчитывать основные структурные характеристики алюмосиликатных расплавов и активности компонентов во всем диапазоне составов жидкой фазы. В частности, оказалось возможным рассчитывать активность оксида алюминия, принимая, что алюминий находится только в четверной или шестерной координации по отношению к кислороду. Например, расчет активности оксида алюминия в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ при четверной координации металла можно выполнить по уравнениям [19]:

$$\ln a_{AlO_{1.5}} = \ln \left(\frac{K_p^2 \cdot X_{SiO_4^{4-}} \cdot X_{AlO_{1.5}}}{X_{O^{2-}}^2 \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} + \frac{1 - \alpha}{(X_{CaO} + X_{MgO}) \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} \cdot q \right),$$

где

$$q = X_{CaO} \cdot \ln \left[\left(\frac{K_{p(CaO-AlO_{1.5})}}{K_{p(CaO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right] + X_{MgO} \cdot \ln \left[\left(\frac{K_{p(MgO-AlO_{1.5})}}{K_{p(MgO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right],$$

a – активность компонента, X_i – мольная доля i -го компонента, K_p – константы полимеризации в бинарных силикатных и алюминатных системах [18], α – степень полимеризации.

Для определения активности оксида алюминия в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ при шестерной координации Al можно применить соотношение [20]:

$$\ln a_{Al_2O_3} = \ln (X_{O^{2-}} \cdot X_{Al^{3+}}) + \frac{1 - \alpha}{(X_{CaO} - X_{Al_2O_3})^2} \cdot X_{CaO} \cdot \ln \left[\left(\frac{K_{p(Al_2O_3-SiO_2)}}{K_{p(CaO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right].$$

Структурные характеристики оксидных расплавов – степень полимеризации α , ионную долю “свободного кислорода” $X_{O^{2-}}$, среднелогарифмическую константу полимеризации \bar{K}_p – рассчитывали по алгоритму, взятому из [17].

Константу полимеризации \bar{K}_p рассчитывали по уравнению:

$$\bar{K}_p = \frac{\alpha \cdot (1 - 3 \cdot X_{SA} + 2 \cdot \alpha \cdot X_{SA})}{\left(1 - \sum_{q=1}^k X_q \right) \cdot (1 - \alpha)^2}, \quad (1)$$

где X_{SA} – сумма мольных долей оксидов кремния и алюминия, X_q – мольная доля q -го комплексобразующего оксида.

Для определения α уравнение (1) приводили к виду:

$$A \cdot \alpha^2 + B \cdot \alpha + C = 0,$$

где $A = X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA}$, $B = 3 \cdot X_{SA} - 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 1$, $C = X_{SA} \cdot \bar{K}_p$.

$$\alpha_{1,2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A},$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{1 + 3 \cdot X_{SA} + 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p \pm \sqrt{(3 \cdot X_{SA} - 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 1)^2 - 4 \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA}) \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p)}}{2 \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA})}.$$

Уравнение для нахождения ионной доли “свободного кислорода” $X_{O^{2-}}$ имеет вид:

$$X_{O^{2-}} = \frac{1 - 3 \cdot X_{SA} + \alpha \cdot 2 \cdot X_{SA}}{1 - 2 \cdot X_{SA} + \alpha \cdot X_{SA}}.$$

Для системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ среднелогарифмическую константу полимеризации можно выразить как

$$\ln \bar{K}_p = \frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3}} \cdot \ln K_{p(CaO-Al_2O_3)} + \frac{X_{Al_2O_3}}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3}} \cdot \ln K_{p(CaO-Al_2O_3)}.$$

Расчет активностей компонентов по уравнениям полимерной модели предполагает использование констант полимеризации в бинарных оксидных системах “оксид–модификатор–оксид–комплексобразователь”. Однако, величины K_p в бинарных системах CaO–Al₂O₃ и Al₂O₃–SiO₂ неизвестны.

Константу полимеризации в бинарной системе CaO–Al₂O₃ устанавливали по известным экспериментальным данным об активностях Al₂O₃ и CaO в данной системе [30].

Экспериментальные данные об активностях в системе Al₂O₃–SiO₂, где алюминий проявляет основные свойства, отсутствуют. Поэтому в работе использован подход, учитывающий взаимосвязь электроотрицательности x и оптической основности λ компонентов. Первая из них количественно характеризует силу притяжения электронов и, соответственно, степень ионности ковалентной связи, а вторая определяет отношение атомов кислорода, находящихся в кремнекислородных тетраэдрах, к атомам кислорода, не входящим в эти образования.

В табл. 1 содержатся данные об электроотрицательностях x [31] и оптических основностях λ , которые связаны между собой уравнением:

$$\lambda = \frac{1}{1.36 \cdot (x - 0.26)}.$$

Константу полимеризации системы Al₂O₃–SiO₂ определяли по известной оптической основности Mn (табл. 1). Принимая во внимание равенство величин электроотрицательностей алюминия и марганца, допустили возможность равных значений констант полимеризации $K_{p(MnO-SiO_2)} = K_{p(Al_2O_3-SiO_2)} = 0.19$.

Для определения активности алюминия в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃, где алюминий может проявлять как основные, так и кислотные свойства, предложена так называемая “эффективная” активность. Величина “эффективной” активности выражается как сумма двух членов, относящихся соответственно к четверной и шестерной коор-

Таблица 1. Исходные данные для расчета констант полимеризации (Me = Ca, Mg, Al, Mn)

Оксид Me	x [31]	λ	MeO–SiO ₂		MeO–Al ₂ O ₃	
			K_p	$\ln K_p$	K_p	$\ln K_p$
CaO	1.0	0.99	0.0016	–6.44	0.11	–4.82
MgO	1.2	0.78	0.025	–3.69	0.055	–2.90
Al ₂ O ₃	1.5	0.59	0.19	–1.66	0.3	–1.20
MnO	1.5	0.59	0.19	–1.66	0.3	–1.20

Таблица 2. Составы шлака и мольные доли ионов в системе CaO–Al₂O₃ при 1550°C

№ состава	X_{CaO}	$X_{Al_2O_3}$	$X_{Al^{3+}}$	$X_{AlO_4^{5-}}$
1	0.50	0.50	0.00	0.50
2	0.55	0.45	0.00	0.45
3	0.60	0.40	0.00	0.40
4	0.65	0.35	0.00	0.35
5	0.70	0.30	0.10	0.20

динации алюминия. Каждое слагаемое является произведением двух величин – активности и мольной доли алюминия – взятых для указанных координаций:

$$\bar{a}_{Al_2O_3} = a_{Al^{3+}} \cdot X_{Al^{3+}} + a_{AlO_4^{5-}} \cdot X_{AlO_4^{5-}},$$

где $a_{Al^{3+}}$ – активность алюминия в шестерной координации, $a_{AlO_4^{5-}}$ – активность алюминия в четверной координации, $X_{Al^{3+}}$ and $X_{AlO_4^{5-}}$ – мольные доли алюминия в шестерной и четверной координациях, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Активности оксидов в бинарной системе CaO–Al₂O₃ (рис. 1) рассчитывали для составов, представленных в табл. 2. Было установлено, что расчетные величины активностей равны их экспериментальным значениям при $K_{p(CaO-Al_2O_3)} = 0.11$. Для составов № 1–4 допускали, что Al проявляет кислотные свойства. При рассмотрении состава № 5 сделали предположение, что после увеличения содержания оксида кальция до $X_{CaO} = 0.7$ алюминий начинает проявлять как основные, так и кислотные свойства. Полученные нами данные не входят в существенное противоречие с результатами других авторов [30]. Как видно из табл. 3 и рис. 1, различие значений по активностям оксидов кальция и алюминия составляют 20–70%.

По данным [30] выбраны составы расплавов системы CaO–SiO₂–Al₂O₃. Они перечислены в табл. 4 и 5.

При рассмотрении активностей в тройной системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ изменяли долю Al₂O₃ с алюминием, находящимся как в четверной, так и в шестерной координации. Как видно из табл. 4 и 5, имеется удовлетворительное согласие полученных нами значений активностей оксидов кремния, кальция и алюминия с данными [30].

Из реакции образования ортоалюминатного аниона



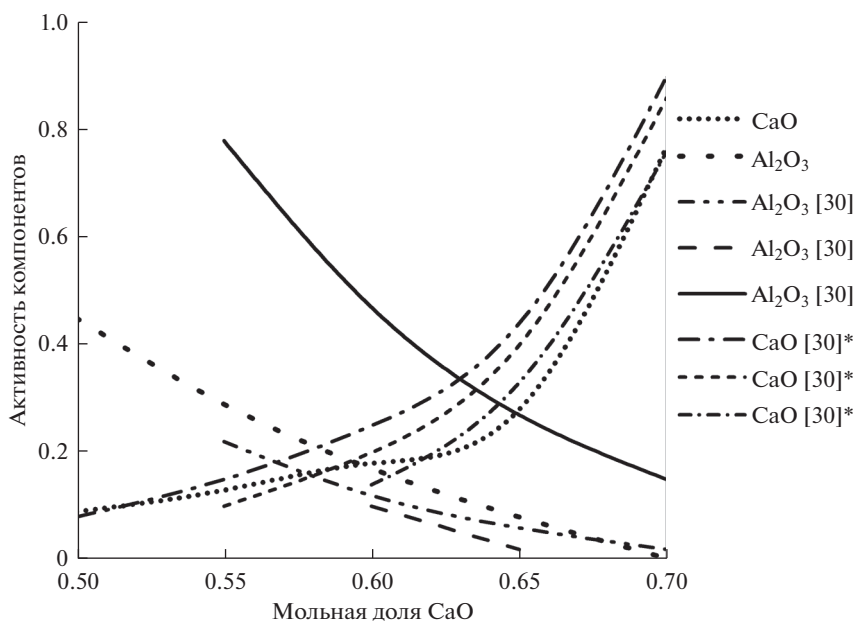


Рис. 1. Зависимости активности компонентов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ от X_{CaO} при температуре 1550°C . * — Величины одних и тех же параметров, полученные разными авторами и собранные вместе в справочнике [30] в целях сравнения.

следует, что увеличение содержания ионов свободного кислорода в шлаке должно приводить к смещению равновесия в сторону ортоалюминатного аниона. В то же время, согласно данным табл. 4 и рис. 2, с увеличением ионной доли “свободного” кислорода увеличивается доля алюминия в тетраэдрической координации и уменьшается доля алюминия в октаэдрической координации. Это свидетельствует о допустимости такого предположения и соответствии подобранных долей алюминия равновесию из уравнения (2).

В рассмотренных выше данных при расчете активностей оксидов кальция и алюминия для системы $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ мольная доля оксида алюминия не превышала 0.26 (рис. 2). Для установления применимости предложенного подхода (допускающего сосуществование алюминия в четверной и шестерной координации для оксидной систе-

Таблица 3. Активности компонентов оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ при 1550°C

№ состава	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	a_{CaO}	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	a_{CaO} [30]*	a_{CaO} [30]*	a_{CaO} [30]*
1	0.45	0.09	0.48	—	—	0.08	—	—
2	0.29	0.13	0.22	—	0.78	0.15	0.10	—
3	0.17	0.18	0.12	0.10	0.47	0.25	0.20	0.14
4	0.08	0.28	0.06	0.02	0.27	0.44	0.40	0.33
5	0.003	0.77	0.02	—	0.15	0.90	0.86	0.76

* Величины одних и тех же параметров, полученные разными авторами и собранные вместе в справочнике [30] в целях сравнения.

Таблица 4. Составы шлака и активность SiO_2 в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1600°C

№ состава	X_{CaO}	X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{Al}^{3+}}$	$X_{\text{AlO}_4^{5-}}$	$X_{\text{O}^{2-}}$	a_{SiO_2}	a_{SiO_2} [30]
1	0.30	0.47	0.23	0.23	0.00	0.01589	0.29	0.20
2	0.33	0.42	0.25	0.25	0.00	0.02612	0.14	0.10
3	0.36	0.37	0.27	0.26	0.01	0.04148	0.05	0.05
4	0.39	0.33	0.28	0.23	0.05	0.02781	0.05	0.05
5	0.40	0.31	0.29	0.24	0.05	0.04382	0.02	0.02
6	0.43	0.27	0.30	0.22	0.08	0.04929	0.01	0.01
7	0.46	0.22	0.32	0.20	0.12	0.06517	$0.04 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-1}$
8	0.47	0.20	0.33	0.18	0.15	0.04316	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-1}$
9	0.50	0.16	0.34	0.16	0.18	0.06842	$0.02 \cdot 10^{-1}$	$0.02 \cdot 10^{-1}$
10	0.52	0.12	0.36	0.15	0.21	0.10953	$0.07 \cdot 10^{-2}$	$0.05 \cdot 10^{-2}$
11	0.53	0.11	0.36	0.13	0.23	0.08245	$0.01 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-1}$
12	0.55	0.08	0.37	0.12	0.25	0.12865	$0.04 \cdot 10^{-2}$	$0.03 \cdot 10^{-2}$
13	0.56	0.06	0.38	0.12	0.26	0.17779	$0.02 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-2}$

Таблица 5. Составы шлака и активность CaO и Al_2O_3 в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низкой (<0.3) мольной долей Al_2O_3 при 1600°C

№ состава	X_{CaO}	X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{Al}^{3+}}$	$X_{\text{AlO}_4^{5-}}$	$X_{\text{O}^{2-}}$	a_{CaO}	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	a_{CaO} [30]	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]
1	0.06	0.86	0.08	0.06	0.02	0.00115	$0.04 \cdot 10^{-2}$	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-2}$	0.01
2	0.21	0.72	0.07	0.06	0.01	0.00105	$0.06 \cdot 10^{-2}$	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.01 \cdot 10^{-1}$	0.001
3	0.19	0.62	0.19	0.00	0.19	0.00057	$0.06 \cdot 10^{-2}$	0.30	$0.05 \cdot 10^{-2}$	0.40
4	0.28	0.60	0.12	0.12	0.00	0.00333	$0.16 \cdot 10^{-2}$	0.02	$0.02 \cdot 10^{-1}$	0.03
5	0.40	0.50	0.10	0.09	0.01	0.00360	$0.02 \cdot 10^{-1}$	0.02	0.01	0.01
6	0.35	0.43	0.22	0.19	0.03	0.01050	$0.56 \cdot 10^{-2}$	0.03	$0.05 \cdot 10^{-1}$	0.40
7	0.45	0.39	0.16	0.14	0.02	0.01235	$0.08 \cdot 10^{-1}$	0.05	0.02	0.05
8	0.47	0.29	0.24	0.19	0.05	0.07314	$0.54 \cdot 10^{-1}$	0.10	0.03	0.20
9	0.60	0.15	0.25	0.15	0.10	0.50404	0.40	$0.55 \cdot 10^{-1}$	0.30	0.05
10	0.60	0.14	0.26	0.00	0.26	0.06216	0.06	0.20	0.08	0.40

мы с повышенным содержанием оксида алюминия) рассмотрены составы алюмокальций-силикатных расплавов с изменением мольной доли оксида алюминия в интервале 0.29–0.48.

Как видно из табл. 6, рис. 3 и 4, результаты расчета активностей оксидов кальция и алюминия для составов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, где $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0.3$, удовлетворительно согласуются с данными [21] при допущении о том, что 70–80 мас. % от общего количества алюминия находятся в четверной координации. Этот результат в принципе не противоречит работе [22], авторы которой отмечают, что в шлаках с содержанием Al_2O_3 более 30 мас. % оксид алюминия ведет себя как кислотный оксид при любой соотношении CaO , SiO_2 и Al_2O_3 .

Зависимость активности оксида алюминия от мольной доли оксида кремния (рис. 4) является экстремальной с максимумом при $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$. Наличие максимума можно

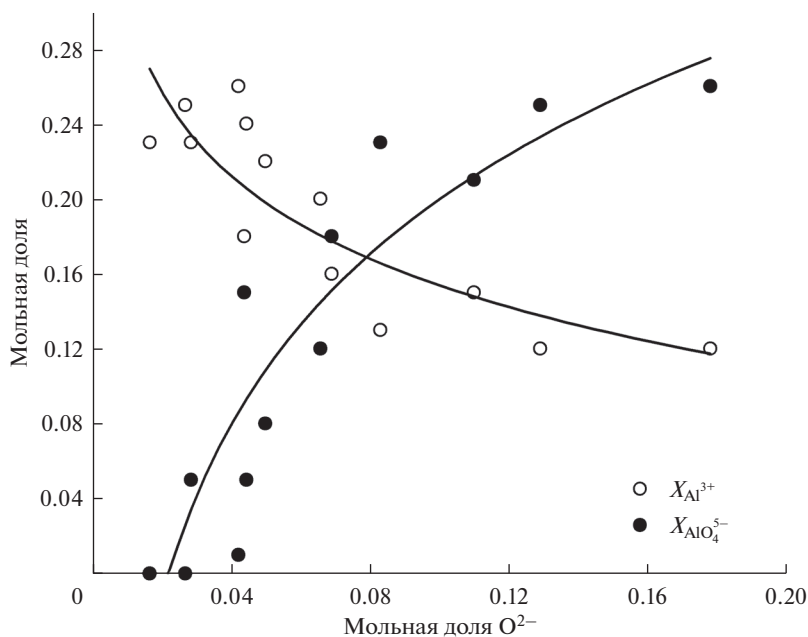


Рис. 2. Зависимости $X_{Al^{3+}}$ и $X_{AlO_4^{5-}}$ от $X_{O^{2-}}$ в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ при 1600°С. Сплошные линии – аппроксимация светлых и темных точек с помощью логарифмического закона для выявления общих тенденций.

объяснить тем фактом, что активность Al₂O₃, как и любого оксида, определяется одновременно величинами коэффициента активности и мольной доли. По-видимому, при росте мольной доли оксида кремния до 0.3 определяющим фактором является рост коэффициента активности Al₂O₃ вследствие возможности протекания реакции [32]

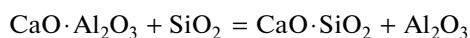


Таблица 6. Составы шлака и активность CaO и Al₂O₃ в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ с высокой (≥0.29) мольной долей Al₂O₃ при 1600°С

№ состава	X_{CaO}	X_{SiO_2}	$X_{Al_2O_3}$	$X_{Al^{3+}}$	$X_{AlO_4^{5-}}$	$X_{O^{2-}}$	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$	a_{CaO} [21]	$a_{Al_2O_3}$ [21]
1	0.52	0.00	0.48	0.13	0.35	0.06802	0.23	0.01	0.36	0.058
2	0.49	0.05	0.46	0.16	0.30	0.04459	0.15	0.06	0.25	0.08
3	0.46	0.10	0.44	0.11	0.33	0.01449	0.03	0.10	0.21	0.11
4	0.44	0.15	0.41	0.10	0.31	0.01037	0.02	0.15	0.15	0.15
5	0.41	0.20	0.39	0.09	0.30	0.00706	0.01	0.22	0.08	0.23
6	0.39	0.25	0.36	0.07	0.29	0.00560	0.01	0.31	0.03	0.30
7	0.36	0.30	0.34	0.06	0.28	0.00409	0.005	0.36	0.015	0.35
8	0.34	0.35	0.32	0.06	0.26	0.00265	0.003	0.35	0.012	0.33
9	0.31	0.40	0.29	0.06	0.23	0.00238	0.003	0.30	0.01	0.29

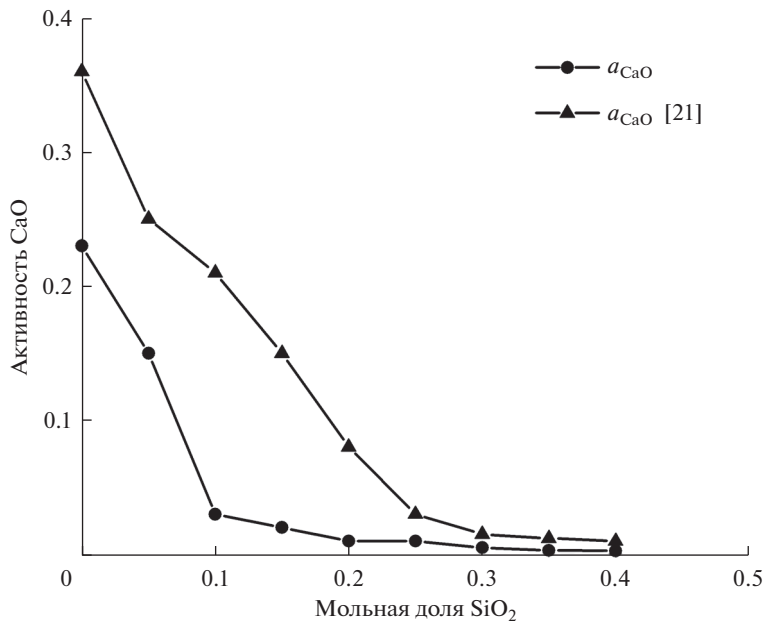


Рис. 3. Зависимость активности CaO от мольной доли SiO₂ в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ с отношением $X_{\text{CaO}}/X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.04\text{--}1.08$ при 1600°C.

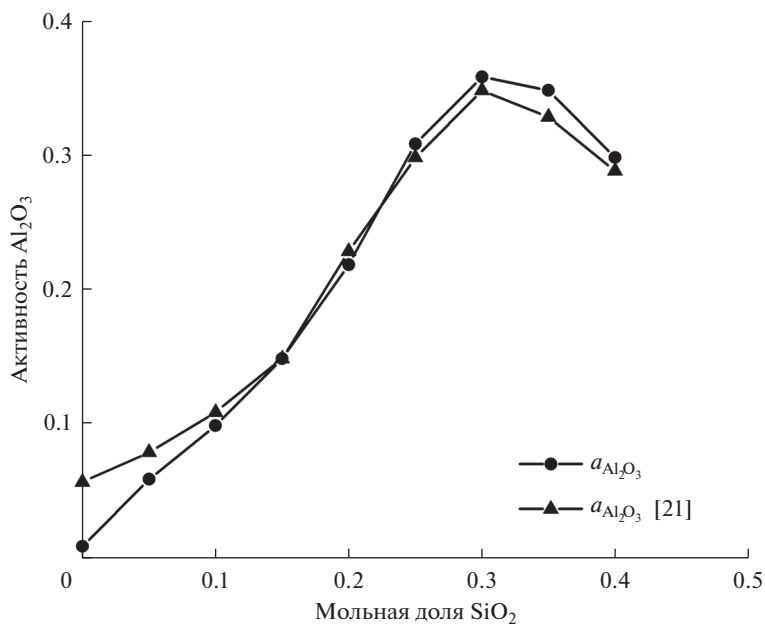


Рис. 4. Зависимость активности Al₂O₃ от мольной доли SiO₂ в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ с отношением $X_{\text{CaO}}/X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.04\text{--}1.08$ при 1600°C.

в прямом направлении. Катионы Al^{3+} обладают большими степенями свободы и отвечают за проявление основных свойств, тогда как присутствие алюминия в четверной координации вызывает развитие кислых свойств. Когда мольная доля оксида кремния увеличивается до 0.3, но еще не превосходит эту величину, содержание Al^{3+} возрастает, а содержание алюминия в четверной координации уменьшается, обеспечивая тем самым преобладание основных свойств. С увеличением мольной доли SiO_2 свыше 0.3 алюминий получает больше возможностей формировать свои обособленные комплексы AlO_4^{5-} . Активность алюминия соответственно снижается из-за повышения его связанности с атомами кислорода и превалируют кислотные свойства Al_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием представлений полимерной модели, учитывающей переменное координационное состояние алюминия, выполнен расчет активностей оксидов алюминия и кальция в системах $CaO-Al_2O_3$ и $CaO-SiO_2-Al_2O_3$. Найденные данные по величинам активности удовлетворительно согласуются с известной литературной информацией. Полученные результаты подтверждают применимость описанной модели для оценки термодинамической активности оксидов алюминия и кальция.

Работа выполнена по государственному заданию для Института металлургии УрО РАН и Уральского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jak E., Degterov S., Hayes P.C., Pelton A.D. // *Fuel*. 1998. **77**. P. 77–84.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00137-3)
2. Kim W.-Y., Yang X., Yan L., Pelton A.D., Decterov S.A. // *Calphad*. 2011. **35**. P. 542–550.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.09.005>
3. Eriksson G., Wu P., Pelton A.D. // *Calphad*. 1993. **17**. P. 189–205.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90019-8)
4. Kang Y.-B., Pelton A.D., Lee H.-G. // *Calphad*. 2015. **51**. P. 346–347.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.012>
5. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the $CaO-MgO-SiO_2$ system. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. **25**. P. 313–333.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.012>
6. Blander M., Pelton A.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. **51**. P. 85–95.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90009-3)
7. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
8. Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*. New-York: McGraw-Hill International book Co., 1980.
9. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Баталин Г.И. и др. Некоторые закономерности строения расплавов бинарных силикатных систем, составляющих основу сварочных шлаков // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1986. **3**. С. 4–9.
10. Takagi Y., Ohno H., Igarashi K., Toratani H., Nakamura T., Furukawa K., Mochinaga J., Izumitani T. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1985. **26**. P. 451–461.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26.451>
11. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials // *Am. Mineral.* 1982. **67**. P. 686–695.
12. Smart R.M., Glasser F.P. Silicate anion constitution of lead silicate glasses and crystals // *Phys. Chem. Glasses*. 1978. **19**. № 5. P. 95–102.
13. Wieker W., Hoebbel D., Götz J. Die anionenverteilung in silikatgläsern und ihre bedeutung für die glasbildung // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-nat.wiss. Reihe*. 1979. **28**. P. 277–285.
14. Заломов Н.И., Бороненков В.Н., Шалимов М.П. Расчет ионного состава и активностей компонентов в расплавах $CaO-Al_2O_3$ на основе полимерной теории // *Расплавы*. 1992. № 1. С. 49–55.
15. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Zinigrad M.I., Shanchurov S.M. // *Glass Phys. Chem.*, 2007. **33**. P. 455–458.
<https://doi.org/10.1134/S1087659607050033>

16. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов // *Расплавы*. 1987. № 6. С. 21–33.
17. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006.
18. Истомин С.А., Пастухов Э.А., Денисов В.М. Физико-химические свойства оксидно-фторидных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2009.
19. Невидимов В.Н. Расчет активности оксида алюминия в алюмосиликатных расплавах // В сб.: *Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I международной интерактивной научно-практической конференции*. Екатеринбург. 2012. С. 200–203.
20. Новиков В.К., Невидимов В.Н., Топорищев Г.А. Сравнение моделей шлаковых расплавов на примере расчета активности оксидов в многокомпонентной алюмосиликатной системе // *Расплавы*. 1991. № 1. С. 3–9.
21. Koroušič V. Predicting oxide activities in CaO–Al₂O₃–SiO₂ system by computer model // *Kov. Zlit. Tehnol.* 1993. 27. P. 313–318.
22. Некрасов И.В., Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Михеенков М.А. О координации катионов алюминия в оксидных расплавах // В сб.: *Строение и свойства металлургических и шлаковых расплавов: труды XIV Российской конференции*. Екатеринбург: УрО РАН. 2015. С. 200.
23. Han S.-M., Park J.-G., Sohn I. // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2011. 357. P. 2868–2875. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.023>
24. Wallenberger F.T., Hicks R.J., Bierhals A.T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. 349. P. 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215>
25. Rajavaram R., Kim H., Park J., Lee C.-H., Cho W.-S., Lee J. // *Ceram. Int.* 2019. 45. P. 19409–19414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.194>
26. Wang Z., Wen G., Liu Q., Huang S., Tang P., Yu L. // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2020. 531. P. 119851. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119851>
27. Yu Z.-G., Leng H.-Y., Wang L.-J., Chou K.-C. // *Ceram. Int.* 2019. 45. P. 7180–7187. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.225>
28. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. // *Russian Metallurgy*. 2016. № 7. P. 752–755. <https://doi.org/10.1134/S0036029516080140>
29. Zhilina E.M., Krasikov S.A. // *Russian Metallurgy*. 2017. № 6. P. 642–643. <https://doi.org/10.1134/S0036029517080146>
30. Атлас шлаков. Справочное издание. М.: Металлургия, 1985.
31. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
32. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.

ACTIVITY OF ALUMINUM AND CALCIUM OXIDES IN CaO–Al₂O₃ AND CaO–SiO₂–Al₂O₃ MELTS

V. N. Nevidimov¹, Yu. M. Durina¹, S. A. Krasikov², E. M. Zhilina², A. S. Bykov²

¹*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

²*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Calculations of the thermodynamic activity of aluminum and calcium oxides in the CaO–Al₂O₃ and CaO–SiO₂–Al₂O₃ systems have been performed using the representations of the polymer model of oxide melts, taking into account the variable functionality of the monomer. When carrying out calculations using the equations of the polymer theory, the polymerization constants were found in binary oxide systems “modifier oxide–complexing agent oxide”. The activity of aluminum oxide was considered as “effective”, which was determined taking into account the fraction of aluminum located in the tetrahedral cavities between the four oxygen ions and, accordingly, forming the AlO₄^{5–} anions, and in the octahedral cavities between the six oxygen ions, which are present in the melt in the form of the Al³⁺ cation, acting as a modifier. In the calculations of the activity of aluminum and calcium oxides in the CaO–Al₂O₃ system, it was assumed that aluminum with a molar fraction X of calcium oxide less than 0.7 is present in quadruple coordination and exhibits acidic properties. At high CaO contents, aluminum exhibits both acidic and basic properties. In the CaO–SiO₂–Al₂O₃ slags, agreement between the calculated and experimental values of the

activity of the components was achieved by varying the proportion of aluminum in the quaternary and sixfold coordination with respect to oxygen. It was found that the dependence of the activity of aluminum oxide on the molar fraction of silicon dioxide has an extreme character with a maximum at $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$. The revealed tendency is explained by the fact that with an increase in the proportion of silicon dioxide to 0.3, the amount of Al^{3+} , which has large degrees of freedom and characterizes the manifestation of basic properties, increases, and the presence of aluminum in fourfold coordination decreases, which affects the manifestation of acidic properties. With an increase in the molar fraction of SiO_2 to more than 0.3, aluminum becomes more able to form its own isolated complexes AlO_4^{5-} and, accordingly, the activity of aluminum decreases due to an increase in its bonding with oxygen atoms, and again the acidic properties of Al_2O_3 prevail.

Keywords: polymer model, activity, oxide system, quaternary and sixfold coordination, monomer functionality, polymerization constant

REFERENCES

1. Jak E., Degterov S., Hayes P.C., Pelton A.D. // *Fuel*. 1998. **77**. P. 77–84. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00137-3).
2. Kim W.-Y., Yang X., Yan L., Pelton A.D., Dechterov S.A. // *Calphad*. 2011. **35**. P. 542–550. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.09.005>.
3. Eriksson G., Wu P., Pelton A.D. // *Calphad*. 1993. **17**. P. 189–205. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90019-8).
4. Kang Y.-B., Pelton A.D., Lee H.-G. // *Calphad*. 2015. **51**. P. 346–347. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.012>.
5. Jung I.-H., Dechterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO-MgO-SiO_2 system. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. **25**. P. 313–333. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.012>.
6. Blander M., Pelton A.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. **51**. P. 85–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90009-3).
7. Vatolin N.A., Pastukhov E.A. Difraktsionnyye issledovaniya stroyeniya vysokotemperaturnykh rasplavov [Diffraction studies of the structure of high-temperature melts]. M.: Nauka, 1980. [In Russian].
8. Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*. New-York: McGraw-Hill International book Co., 1980.
9. Sokolsky V.E., Kazimirov V.P., Batalin G.I. Nekotoryye zakonomernosti stroyeniya rasplavov binarnykh silikatnykh sistem, sostavlyayushchikh osnovu svarochnykh shlakov [Some regularities in the structure of melts of binary silicate systems that form the basis of welding slag] // *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1986. **3**. P. 4–9. [In Russian].
10. Takagi Y., Ohno H., Igarashi K., Toratani H., Nakamura T., Furukawa K., Mochinaga J., Izumitani T. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1985. **26**. P. 451–461. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26.451>
11. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials // *Am. Mineral.* 1982. **67**. P. 686–695.
12. Smart R.M., Glasser F.P. Silicate anion constitution of lead silicate glasses and crystals // *Phys. Chem. Glasses*. 1978. **19**. № 5. P. 95–102.
13. Wieker W., Hoebbel D., Götz J. Die anionenverteilung in silikatgläsern und ihre bedeutung für die glasbildung // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-nat.wiss. Reihe*. 1979. **28**. P. 277–285.
14. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Shalimov M.P. [Calculation of the ionic composition and activities of components in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ melts based on polymer theory] // *Rasplavy*. 1992. № 1. P. 49–55. [In Russian].
15. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Zinigrad M.I., Shanchurov S.M. // *Glass Phys. Chem.* 2007. **33**. P. 455–458. <https://doi.org/10.1134/S1087659607050033>.
16. Novikov V.K. Razvitiye polimernoy modeli silikatnykh rasplavov [Development of a polymer model of silicate melts] // *Rasplavy*. 1987. № 6. P. 21–33. [In Russian].
17. Novikov V.K., Nevidimov V.N. Polimernaya priroda rasplavlennykh shlakov [The polymeric nature of molten slags]. Yekaterinburg: GOU VPO UGTU–UPI, 2006. [In Russian].
18. Istomin S.A., Pastukhov E.A., Denisov V.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva oksidno-ftoridnykh rasplavov [Physicochemical properties of oxide-fluoride melts]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2009. 2009. [In Russian].

19. Nevidimov V.N. Raschet aktivnosti oksida alyuminiya v alyumosilikatnykh rasplavakh [Calculation of the activity of aluminum oxide in aluminosilicate melts] // V sb.: Innovatsii v materialovedenii i metallurgii: materialy I mezhdunarodnoy interaktivnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Yekaterinburg. 2012. P. 200–203. [In Russian].
20. Novikov V.K., Nevidimov V.N., Toporishchev G.A. Sravneniye modeley shlakovykh rasplavov na primere rascheta aktivnosti oksidov v mnogokomponentnoy alyumosilikatnoy sisteme [Comparison of models of slag melts on the example of calculating the activity of oxides in a multicomponent aluminosilicate system] // Rasplavy. 1991. № 1. P. 3–9. [In Russian].
21. Koroušič B. Predicting oxide activities in CaO–Al₂O₃–SiO₂ system by computer model // Kov. Zlit. Tehnol. 1993. 27. P. 313–318.
22. Nekrasov I.V., Sheshukov O.Yu., Egiazaryan D.K., Mikheenkov M.A. O koordinatsii kationov alyuminiya v oksidnykh rasplavakh [On the coordination of aluminum cations in oxide melts] // V sb.: Stroyeniye i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov: trudy XIV Rossiyskoy konferentsii. Yekaterinburg: UrO RAN. 2015. P. 200. [In Russian].
23. Han S.-M., Park J.-G., Sohn I. // J. of Non-Cryst. Solids. 2011. 357. P. 2868–2875.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.023>.
24. Wallenberger F.T., Hicks R.J., Bierhals A.T. // J. of Non-Cryst. Solids. 2004. 349. P. 377–387.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215>.
25. Rajavaram R., Kim H., Park J., Lee C.-H., Cho W.-S., Lee J. // Ceram. Int. 2019. 45. P. 19409–19414.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.194>.
26. Wang Z., Wen G., Liu Q., Huang S., Tang P., Yu L. // J. of Non-Cryst. Solids. 2020. 531. P. 119851.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119851>.
27. Yu Z.-G., Leng H.-Y., Wang L.-J., Chou K.-C. // Ceram. Int. 2019. 45. P. 7180–7187.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.225>.
28. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. // Russian Metallurgy. 2016. № 7. P. 752–755.
<https://doi.org/10.1134/S0036029516080140>.
29. Zhilina E.M., Krasikov S.A. // Russian Metallurgy. 2017. № 6. P. 642–643.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517080146>.
30. Atlas shlakov [Atlas of slags]. Reference edition. M.: Metallurgy, 1985. [In Russian].
31. Pauling L. Obshchaya khimiya [General chemistry]. M.: Mir, 1974. [In Russian].
32. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.