

УДК 544.344.01

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 

© 2019 г. Д. Н. Камаев\*

*Курганский государственный университет, ул. Гоголя, 25, Курган, 640669 Россия**\*e-mail: whoost@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.01.2016

После доработки 03.08.2018

Принята к публикации 23.08.2018

Выполнено моделирование диаграммы состояния  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием теорий регулярных и субрегулярных ионных растворов и полиномиальной модели Редлиха–Кистера. Расчеты с применением субрегулярной теории и модели Редлиха–Кистера удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* диаграмма состояния, термодинамическое моделирование, оксид бериллия, оксид алюминия.

DOI: 10.1134/S0235010619030071

## ВВЕДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет важное прикладное значение при производстве специальных видов керамических материалов, для получения (выращивания) синтетических профилированных монокристаллов александрита, которые применяются в качестве активных элементов перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона, и находят применение в атмосферном зондировании и медицине. Однако какие либо сведения по термодинамике данной системы в литературных источниках отсутствуют.

В работе [1] в системе  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  отмечается наличие двух химических соединений  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , отвечающее природному хризобериллу и  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом авторы исследования не смогли точно установить характер плавления,  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и привели два варианта диаграммы состояния системы, где указанное соединение плавится либо конгруэнтно, либо инконгруэнтно. В работе [2] было установлено существование соединения  $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , которое плавится инконгруэнтно при температуре  $1980^\circ\text{C}$ . Однако результаты проверочного исследования системы [3] окончательно установили конгруэнтное плавление  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и отсутствие каких-либо других соединений кроме  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . Координаты инвариантных точек в системе по данным исследования [3] представлены в табл. 1.

С учетом важности материалов получаемых на основе данной системы и в связи с отсутствием каких-либо сведений по термодинамике, а также экспериментальными трудностями, обусловленными высокими температурами, нами было выполнено термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Моделирование выполняли посредством расчета диаграммы состояния системы с использованием моделей регулярных, субрегулярных ионных растворов, полиномиальной модели Редлиха–Кистера. Справочные данные энтальпий плавления чистых компонентов были взяты из источника [4].

Таблица 1

Инвариантные точки в системе BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| № | Фазы   | Процесс   | Состав, мол. % |                                | Температура, °С              |
|---|--|-----------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
|   |  |           | BeO            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | экспериментальные данные [3] |
| 1 | BeO + расплав + BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | Эвтектика | 57.6           | 42.4                           | 1835                         |
| 2 | BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + расплав   | Плавление | 50             | 50                             | 1870                         |
| 3 | BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + расплав + BeO · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Эвтектика | 40.1           | 59.9                           | 1850                         |
| 4 | BeO · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + расплав  | Плавление | 25.1           | 74.9                           | 1910                         |
| 5 | BeO · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + расплав + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | Эвтектика | 20.1           | 79.9                           | 1890                         |

С позиций теории регулярных ионных растворов выражение химического потенциала для компонентов бинарной системы имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + (1 - x_i)^2 \cdot Q_{12},$$

где  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ого компонента в расплаве;  $Q_{12}$  – энергетический параметр смешения компонентов.

Для модели субрегулярных ионных растворов химические потенциалы компонентов бинарной системы выражаются следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + v_1 [RT \ln x_1 + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + (2 - 3x_1)x_1 x_2^2 Q_{1122} + (1 - 3x_1)x_2^3 Q_{1222}],$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + v_2 [RT \ln x_2 + (1 - 3x_2)x_1^3 Q_{1112} + (2 - 3x_2)x_2 x_1^2 Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}],$$

где  $v_i$  – число катионов металла в оксиде;  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал;  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов в расплаве;  $Q_{1112}$ ,  $Q_{1122}$ ,  $Q_{1222}$  – энергетические параметры взаимодействия (смешения) компонентов. Индекс “1” относится к BeO, индекс “2” относится Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полиномиальная модель Редлиха–Кистера описывает зависимость избыточной энергии Гиббса, и, следовательно, коэффициентов активности компонентов, от состава и температуры. С позиций данной модели выражение для молярной избыточной энергии Гиббса бинарного раствора имеет вид:

$$\Delta G = x_1 x_2 [L_0 + L_1(x_1 - x_2) + L_2(x_1 - x_2)^2 + \dots] = x_1 x_2 \sum_{j=0}^k L_j (x_1 - x_2)^j,$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов в расплаве;  $L_j$  – численные коэффициенты. При удержании первых трех слагаемых ( $j = 0, 1, 2$ ) и выполнении необходимых мате-

матических преобразований выражения для коэффициентов активности компонентов бинарного раствора принимают вид [5]:

$$RT \ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 [L_0 + L_1(4x_1 - 1) + L_2(12x_1^2 - 8x_1 + 1)],$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 [L_0 + L_1(4x_1 - 3) + L_2(12x_1^2 - 16x_1 + 5)],$$

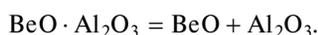
где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности 1-ого и 2-ого компонентов;  $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  – числовые коэффициенты.

В таком случае выражения для химических потенциалов компонентов расплава можно записать как:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 [L_0 + L_1(4x_1 - 1) + L_2(12x_1^2 - 8x_1 + 1)],$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2 [L_0 + L_1(4x_1 - 3) + L_2(12x_1^2 - 16x_1 + 5)].$$

Плавление соединения BeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> описывается уравнением:



Выражение для константы равновесия данного процесса имеет вид:

$$K = a_{\text{BeO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Зависимость константы равновесия от температуры определяли выражением

$$\ln K = -\frac{A}{T} + B,$$

где  $K$  – константа равновесия,  $A$  и  $B$  – численные коэффициенты,  $T$  – температура, и с учетом общепринятой формулы

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a,$$

выражали с использованием выбранных моделей. Аналогично отражали зависимость для константы плавления для соединения BeO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более подробная методика моделирования излагается в работах [5, 6].

Для расчетов по каждой из моделей записывали уравнения для равновесий в реперных точках, в качестве которых были выбраны инвариантные точки равновесий и точка конгруэнтного плавления BeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После записи всех возможных равновесий решали полученные системы уравнений и находили энергетические параметры смешения компонентов, а также значения коэффициентов  $A$  и  $B$  для констант плавления химических соединений. Зная все необходимые параметры, рассчитывали линию ликвидус, как функцию температуры от состава.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина параметра энергетического смешения для теории регулярных растворов составила следующее значение:  $Q_{12} = -71\,190$  Дж/моль.

Значения параметров взаимодействия для субрегулярной теории соответственно равны  $Q_{1112} = -82\,330$  Дж/моль,  $Q_{1122} = 72\,110$  Дж/моль,  $Q_{1222} = -1699$  Дж/моль.

Размеры числовых коэффициентов в модели Редлиха–Кистера составляют  $L_0 = -23\,920$ ,  $L_1 = -21\,540$ ,  $L_2 = -51\,330$ .

Значения численных коэффициентов  $A$  и  $B$  для констант плавления химических соединений для каждой из моделей представлены в табл. 2.

Рассчитанные координаты инвариантных точек в сравнении с экспериментальными данными показаны в табл. 3.

Моделирование по теории регулярных растворов (рис. 1) неудовлетворительно согласуется с данными эксперимента. Координаты обеих точек эвтектики не согласуются

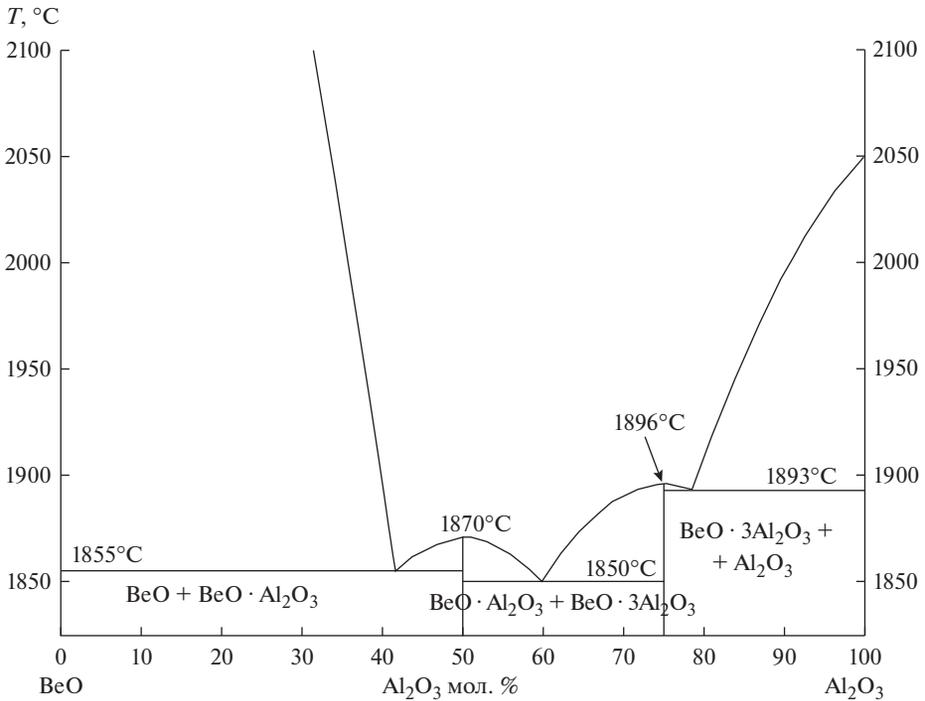


Рис. 1. Диаграмма состояния системы BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: расчет по теории регулярных растворов.

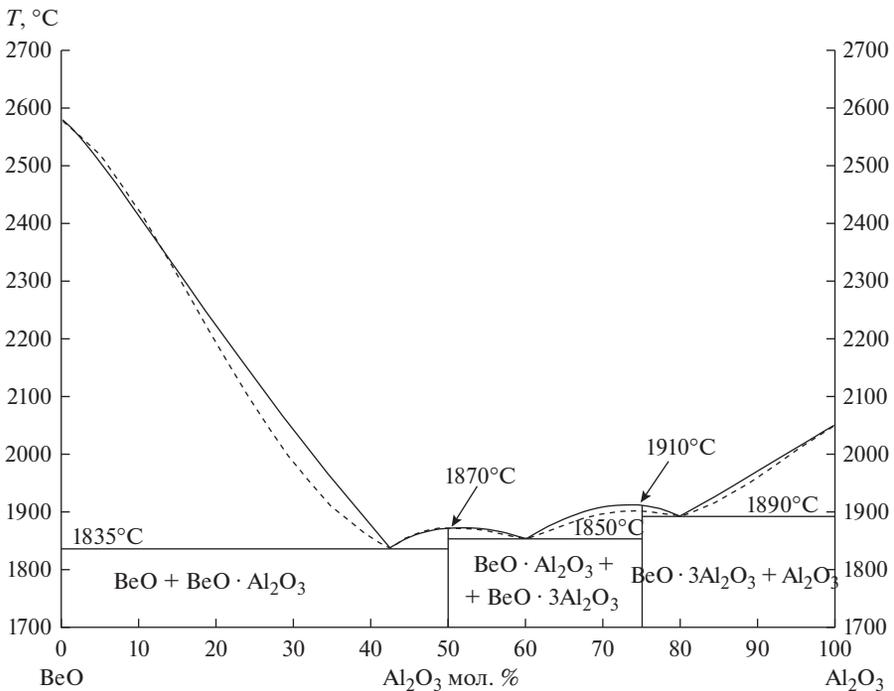


Рис. 2. Диаграмма состояния системы BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: экспериментальные данные (сплошная линия), расчет по теории субрегулярных растворов (пунктир).

Таблица 2

Значения коэффициентов *A* и *B* для константы плавления соединений в системе BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Расчетная модель       | Химическое соединение                |          |                                       |          |
|------------------------|--------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
|                        | BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          | BeO · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          |
|                        | <i>A</i>                             | <i>B</i> | <i>A</i>                              | <i>B</i> |
| Регулярные растворы    | 31360                                | 11.251   | 6777                                  | 1.583    |
| Субрегулярные растворы | 64010                                | 24.307   | –23510                                | –13.389  |
| Модель Редлиха–Кистера | 2987                                 | –0.664   | 9567                                  | 1.043    |

ся с данными эксперимента, температура плавления BeO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже экспериментальной.

Расчеты по субрегулярной теории и по модели Редлиха–Кистера можно считать удовлетворительными, несмотря на то, что линия равновесия чистого оксида берил-

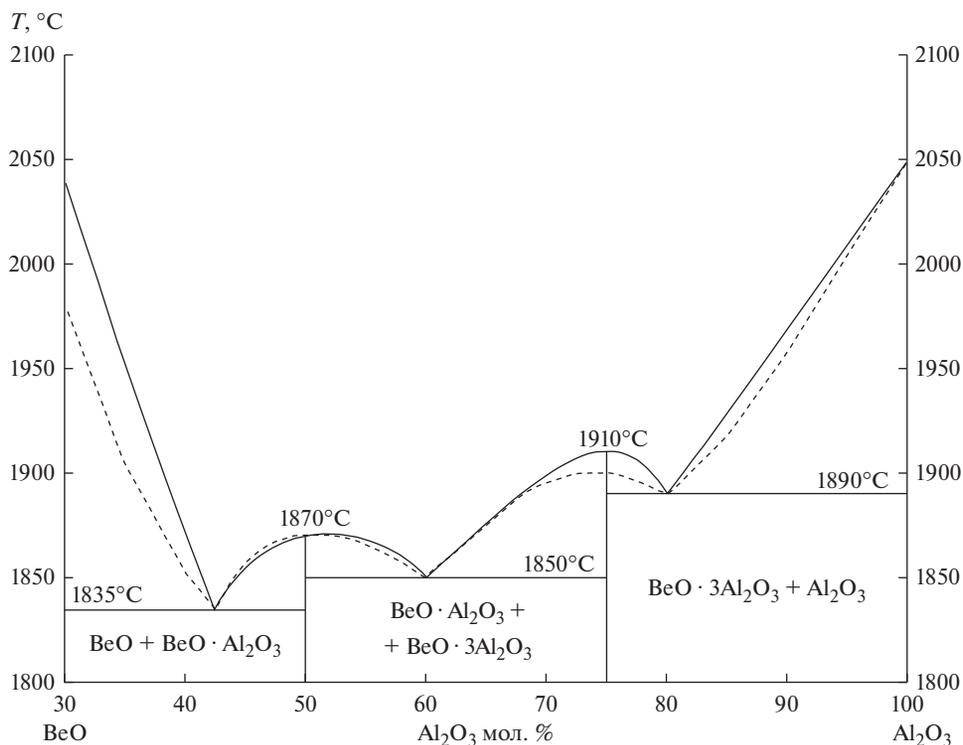
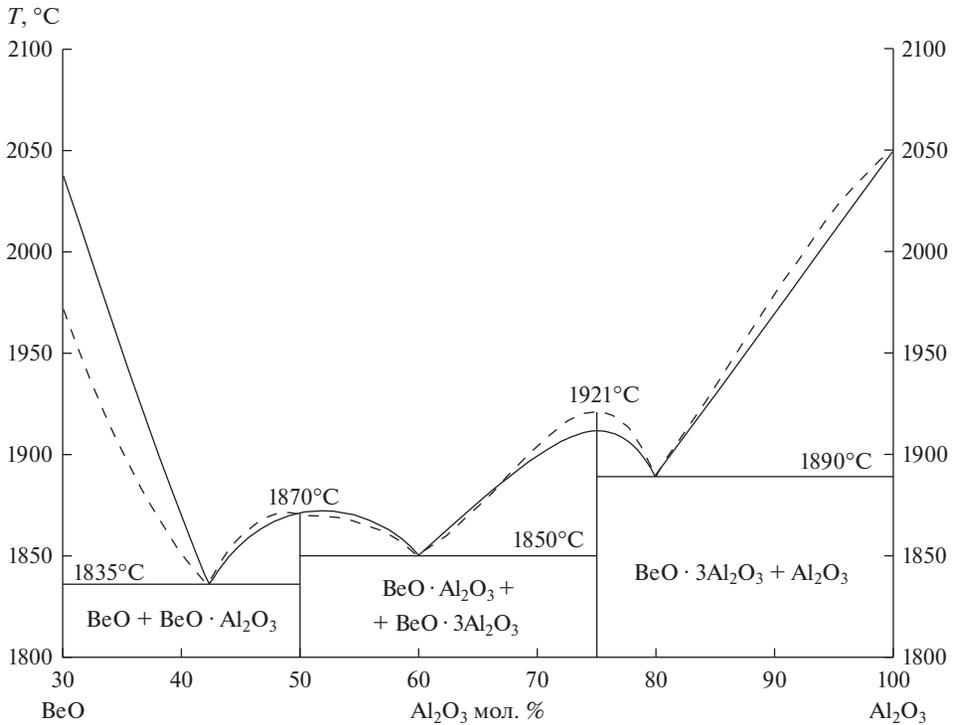


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояния системы BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: экспериментальные данные (сплошная линия), расчет по теории субрегулярных растворов (пунктир).



**Рис. 4.** Фрагмент диаграммы состояния системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ : экспериментальные данные (сплошная линия), расчет по модели Редлиха–Кистера (пунктир).

лия с расплавом несколько расходится с данными эксперимента, а температура плавления  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  в первом случае ниже на  $10^\circ\text{C}$ , а во втором выше на  $11^\circ\text{C}$ . Расчеты диаграммы по данным моделям представлены на рис. 2, 3 и 4 соответственно.

Таблица 3

**Расчитанные координаты инвариантных точек системы  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с экспериментальными данными**

| № | Процесс   | Эксперимент [3]               |                     | Регулярные растворы           |                     | Субрегулярные растворы        |                     | Модель Редлиха–Кистера        |                     |
|---|---|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
|   |   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ мол % | $T, ^\circ\text{C}$ |
| 1 | Эвтектика   | 42.4                          | 1835                | 41.6                          | 1855                | 42.4                          | 1835                | 42.4                          | 1835                |
| 2 | Плавление $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  | 50                            | 1870                | 50                            | 1870                | 50                            | 1870                | 50                            | 1870                |
| 3 | Эвтектика   | 59.9                          | 1850                | 59.9                          | 1850                | 59.9                          | 1850                | 59.9                          | 1850                |
| 4 | Плавление $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ | 75                            | 1910                | 75                            | 1896                | 75                            | 1900                | 75                            | 1921                |
| 5 | Эвтектика   | 79.9                          | 1890                | 78.5                          | 1893                | 79.9                          | 1890                | 79.9                          | 1890                |

## ВЫВОДЫ

Выполнено моделирование диаграммы состояния системы BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием теорий регулярных, субрегулярных растворов и модели Редлиха–Кистера. Модель регулярных ионных растворов неудовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными, в то время как применение теории субрегулярных ионных растворов и модели Редлиха–Кистера, соответствуют данным эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foster W.R., Royal H.F. An intermediate compound in the system BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chrysoberyl)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) // J. Amer. Ceram. Soc. 1949. **32**. № 1. P. 26–34.
2. Галахов Ф. Я. Диаграммы. Состояние силикатных систем // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. № 9. С. 1032.
3. Lang S.M., Fillmore C.L., Maxwell L.H. The system beryllia–alumina–titania: phase relations and general physical properties of three-component porcelains // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1952. **48**. № 4. P. 298–312.
4. Термические константы веществ (электронный ресурс) / URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html> (дата обращения 19.10.2015).
5. Михайлов Г. Г., Леонович Б. И., Кузнецов Ю. С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. Дом МИСиС. 2009. 520 с.
6. Камаев Д. Н. Термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы NaCl–BeCl<sub>2</sub> // Расплавы. 2010. № 2. С. 44–48.

**Modelling of the Phase Equilibriums in the System BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*D. N. Kamaev*

*Kurgan state university, Gogol st., 25, Kurgan, 640669 Russia*

Modelling of the phase equilibriums in the system BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been carried out with using regular, subregular theories and Redlich–Kister polynomials. Calculation with using subregular theory and Redlich–Kister polynomials correspond to the experimental data.

*Keywords:* phase diagram, thermodynamic modeling, beryllium oxide, aluminum oxide

## REFERENCES

1. Foster W.R., Royal H.F. An intermediate compound in the system BeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chrysoberyl)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1949. **32**. № 1. P. 26–34.
2. Galahov F.Y. Diagrams. State of silicate systems [*Diagrammy. Sostoyaniye silikatnykh sistem*] // Izvestia AN USSR. 1957. № 9. P. 1032. [In Rus.].
3. Lang S.M., Fillmore C.L., Maxwell L.H. The system beryllia–alumina–titania: phase relations and general physical properties of three-component porcelains // Journ. Res. Nat. Bur. Stand. 1952. **48**. № 4. P. 298–312.
4. Thermal constants of the substances. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html> (accessed 19.10.2015).
5. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Y.S. Thermodynamics in the metallurgical processes and systems [*Termodinamica metallurgicheskikh processov i sistem*]. Moscow, MISA Publ. 2009. 520 p. [In Rus.].
6. Kamaev D.N. Thermodynamics modeling of the phase equilibriums in the system NaCl–BeCl<sub>2</sub> [*Termodinamicheskoe modelirovanie diagrammi sostoyania sistemi NaCl–BeCl<sub>2</sub>*] // Melts [*Rasplavy*]. 2010. № 2. P. 44–48. [In Rus.].