

УДК 669.046.586.6 : 54.03/04 : 669.295 : 28

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ ШЛАКОВ

© 2013 г. О.А. Ситникова, А.А. Пономаренко, С.А. Красиков

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Исследовано влияние оксидов титана и молибдена на поверхностное натяжение и плотность расплава $Al_2O_3-CaO-CaF_2$. Установлено, что добавление к нему 4–25 мол.% TiO_2 и 2,8 мол.% MoO_3 при температурах 1773–1923 К способствует снижению поверхностного натяжения и повышению плотности. В исследованных оксидно-фторидных шлаках выявлено проявление титаном и молибденом комплексообразующих свойств и определены размеры и характер строения структурных единиц.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, плотность, оксиды титана и молибдена, комплексообразующие свойства.

The effect of titanium and molybdenum oxides on the surface tension and the density of the $Al_2O_3-CaO-CaF_2$ melt has been investigated. The addition of 4–25 mol.% TiO_2 and 2,8 mol.% MoO_3 to the oxide-fluoride melt at temperatures of 1773–1923 K results to surface tension reduction and density increase. Upon adding titanium and molybdenum, the investigated oxide-fluoride slags show complexing properties; the dimensions and morphology of the structural units are determined.

Key words: surface tension, density, titanium and molybdenum oxides, complexing properties.

В технологии получения титановых сплавов металлотермическим способом важную роль играют физико-химические свойства образующейся при плавке оксидной (шлаковой) фазы. Однако, несмотря на известные в литературе данные [1–3], применительно к титансодержащим оксидно-фторидным шлаковым расплавам имеющихся сведений недостаточно и требуется их дальнейшее изучение.

В настоящей работе исследовали влияние оксидов титана и молибдена на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) многокомпонентного оксидно-фторидного расплава, содержащего, мол.%: 44,3 Al_2O_3 , 48,7 CaO , 7,0 CaF_2 . При постоянном соотношении других компонентов концентрацию TiO_2 в оксидной системе изменяли от 4 до 25 мол.%. Расплавы синтезировали путем переплава смесей химически чистых оксидов Al_2O_3 , CaO , CaF_2 , TiO_2 при температурах 1773–1823 К. Состав опытных образцов анализировали химическими способами.

Эксперименты проводились методом максимального давления в газовом пузыре [4] в атмосфере воздуха при общем давлении 1 атм. Измерения выполнялись при $T = 1773\div 1923$ К. Рабочий газ (азот)

вдували в расплав через алундовые капилляры диаметром 4 мм. Для исключения влияния возможной эрозии на изменение их радиуса в каждом опыте использовался новый чистый капилляр. При этом основу его материала составлял оксид алюминия, что практически исключало химическое взаимодействие капилляра с исследуемым шлаком, содержащим значительное количество Al_2O_3 . Концентрация компонентов в исследуемых системах за время проведения опытов изменялась не более чем на 0,2 %, а разница значений σ и ρ в параллельных экспериментах не превышала 3 %.

С ростом температуры наблюдалось снижение поверхностного натяжения, что связано с ослаблением межчастичных взаимодействий в расплаве и характерно для известково-глиноземистых шлаков [2]. Увеличение концентрации TiO_2 в оксидном расплаве незначительно влияло на изменение температурного коэффициента $d\sigma/dT$, значения которого составляли около $-0,1$ мДж/(м²·К). При этом величина σ находилась в пределах 415–494 мДж/м².

Как видно из рис. 1, кр. 1, добавки TiO_2 снижали поверхностное натяжение оксидно-фторидного

Ситникова О.А. – аспирант, сотр. лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амурдсена, 101). Тел.: (343) 232-90-53. E-mail: sitnikova89@mail.ru.

Пономаренко А.А. – мл. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (343) 232-90-98. E-mail: naglec301188@mail.ru.

Красиков С.А. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: sankr@mail.ru.

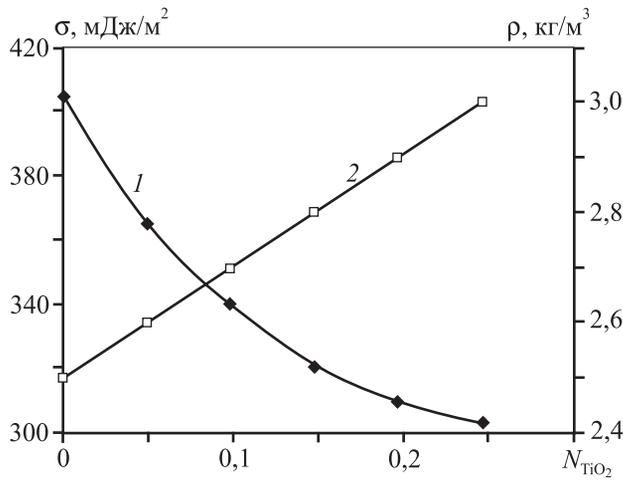


Рис. 1. Влияние концентрации TiO_2 на поверхностное натяжение (1) и плотность (2) оксидно-фторидного расплава при $T = 1873 \text{ K}$

расплава. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными, если для описания σ использовать уравнение приближенной изотермы [5]:

$$\sigma = -\frac{RT}{\omega} \ln \sum N_i \exp\left(\frac{-\sigma_i \omega}{RT}\right), \quad (1)$$

где ω — мольная поверхность кислорода, $\text{m}^2/\text{моль}$; N_i — мольная доля компонента; σ_i — поверхностное натяжение чистого компонента, $\text{мДж}/\text{м}^2$; R — газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

Адсорбцию рассчитывали по формуле Гиббса [6]:

$$\Gamma = -\frac{a_i}{RT} \frac{d\sigma}{da_i}, \quad (2)$$

где a_i — активность диоксида титана в объеме расплава. Максимальное значение Γ при $T = 1873 \text{ K}$ (рис. 2) для мольной доли TiO_2 в расплаве, равной 0,15,

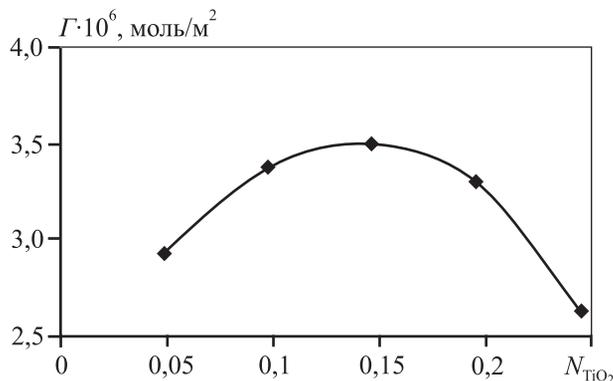


Рис. 2. Влияние концентрации TiO_2 на его адсорбцию в оксидно-фторидном расплаве при $T = 1873 \text{ K}$

составило около $2,57 \cdot 10^{-6}$ моль/ м^2 , что оказалось достаточно близким к величинам адсорбции SiO_2 в оксидных расплавах [7]. Выявленное поведение TiO_2 в расплавленном оксидно-фторидном шлаке, по-видимому, объясняется достаточно большими значениями атомного (0,20 нм) и ковалентного (0,13 нм) радиусов [8] титана. Полученная изотерма σ и рассчитанные по ней значения Γ позволяют допустить, что при введении в жидкий шлак TiO_2 , наряду с ослаблением связи CaO с Al_2O_3 , имеет место появление в расплаве комплексных анионов TiO_x^{z-} или TiFO_x^{z-} , которые вытесняются в поверхностный слой.

Оценку толщины мономолекулярного слоя (δ) и площади (S) адсорбированной в этом слое молекулы производили по формулам:

$$\delta = \Gamma_{\max} M / \rho, \quad (3)$$

где Γ_{\max} — максимальное значение адсорбции TiO_2 , моль/ м^2 ; M — молекулярная масса, $\text{кг}/\text{моль}$; ρ — плотность поверхностного слоя шлакового расплава, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$$S = 1 / (\Gamma_{\max} N_A), \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро.

Допуская возможность присутствия в поверхностном слое комплексных анионов TiO_4^{4-} или $\text{Ti}_2\text{O}_7^{6-}$, можно показать, что значение δ будет составлять $(1 \div 3) \cdot 10^{-10}$ м, т.е. близко к размерам атомов и ионов. Величина $S = 6,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ и отвечает площади, занимаемой титан-кислородным тетраэдром TiO_4^{4-} [7]. Расхождение в полученных значениях δ и S , по аналогии со строением силикатных расплавов [7], возможно, объясняется преимущественной ориентацией ионов кислорода, входящих в состав титан-кислородных тетраэдров TiO_4^{4-} , в сторону межфазной границы шлак—газ.

Результаты измерения плотности расплавов хорошо согласуются с данными по исследованию поверхностного натяжения. Как показывает кр. 2 на рис. 1, плотность линейно увеличивается с ростом концентрации TiO_2 , а зависимость $\rho(N_{\text{TiO}_2})$ близка к аддитивной. Согласно существующим модельным представлениям [7], это свидетельствует о небольшой энергии взаимодействия TiO_2 с другими компонентами расплава. Величины температурных коэффициентов $d\rho/dT$ равнялись $-0,5 \div 1,0 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$.

При добавлении в расплав до 2,8 мол.% MoO_3 наблюдалось снижение поверхностного натяжения до $\sigma = 380 \text{ мДж}/\text{м}^2$ и увеличение плотности до $\rho = 2,75 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, что было близко к значениям

этих свойств при аналогичных добавках TiO₂. Обнаруженная тенденция согласуется с результатами измерений вязкости и электропроводности [9] и дополнительно подтверждает, что молибден, как и цирконий, проявляет в этих расплавах комплексобразующие свойства. При этом, вероятно, размеры анионных комплексных соединений молибдена, например с кислородом, сопоставимы с размерами аналогичных титан-кислородных образований, так как ковалентные и ионные радиусы Ti и Mo характеризуются близкими значениями [8].

При добавлении к базовому расплаву 5,7 мол.% MoO₃ температура плавления шлака превышала 1923 К, и провести эксперименты по измерению σ и ρ не представлялось возможным, так как в исследуемом диапазоне температур расплав был гетерогенным.

Согласно известным литературным сведениям [1, 10, 11] и данным настоящей работы, систему Al₂O₃—CaO—CaF₂—TiO₂ можно представить как расплав, состоящий из катионов-модификаторов Ca²⁺ и комплексных анионов Al_xO_y^{z-} и Ti_xO_y^{z-} разной сложности. При расчете физико-химических свойств таких расплавов необходимо учитывать размеры их структурных единиц, что можно сделать, например, с использованием полимерной теории [12, 13]. Формальное описание данных по поверхностному натяжению с помощью ее представлений разработано преимущественно для бинарных систем. Однако ранее выполненные нами исследования вязкости расплава Al₂O₃—CaO—CaF₂—TiO₂ показали [9], что в исследуемом диапазоне составов размеры алюминий- и титан-кислородных группировок с ростом концентрации TiO₂ до 10—15 % сопоставимы. Учитывая это обстоятельство, на примере системы CaO—TiO₂ предпринята попытка описания экспериментальных данных по поверхностному натяжению по варианту полимерной теории, предложенному О.А. Есиным применительно к силикатным расплавам [14, 15].

Было принято, что титан, так же как и кремний, находится в оксидном расплаве в тетраэдрической координации. В таком случае поверхностное натяжение бинарного расплава может быть вычислено по приближенному уравнению [16] изотермы:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[\frac{b_1 + 2(1 - N_2 - b_1)F_{2,1} + (3N_2 - 1 + b_1)F_{3,1}}{1 + N_2} \right]. \quad (5)$$

Здесь $F_{2,1} = F_2/F_1$, $F_{3,1} = F_3/F_1$, $F_i = \exp[-\sigma_i \omega_i / (RT)]$;

индекс 1 относится к CaO, 2 — к недиссоциирующему титанату кальция (Ca₂TiO₄), 3 — к TiO₂; принимается также, что мольные поверхности (ω_i) трех форм кислорода одинаковы.

Для расчета F_1 брали $\sigma_{CaO} = 610$ мДж/м² [2]. Для нахождения F_3 принимали $\sigma_{TiO_2} = 370$ мДж/м² [2], учитывая величины ковалентных радиусов кремния и титана [8]. Значение мольной поверхности кислорода принимали равным $\omega_0 = 6,04 \cdot 10^4$ м²/моль [16]. Коэффициент b_1 определяли по формуле

$$b_1 = \frac{N_2 N_0}{\bar{i}(1 - N_0)}. \quad (6)$$

Ионную долю свободного кислорода O²⁻ (N_0), среднее число атомов титана в комплексном анионе (\bar{i}) и степень полимеризации (p), равную отношению числа мостиковых атомов кислорода ко всему его количеству в комплексных анионах, вычисляли по зависимостям [17], полученным для комплексобразующих элементов с четной валентностью. При константе димеризации $K_n = 0,9$ и функциональности [17] $f = 4$ имеем

$$\frac{1}{N_2} = 2 + \frac{1}{1 - N_0} - \frac{3}{1 + N_0(3/K_n - 1)}, \quad (7)$$

$$\bar{i} = \frac{p + N_0}{(1 - N_0)[p(0,5f - 1 + 1/N_2) - 1 + 1/N_2 - 0,5f]}, \quad (8)$$

$$p = \frac{K_n(1 - N_0)}{K_n(1 - N_0) + 3N_0}. \quad (9)$$

После определения путем подбора параметра F_2 , а затем $F_{2,1}$ и $F_{3,1}$ для системы CaO—TiO₂ было получено следующее выражение:

$$\sigma = 610 - 257,8 \ln \{ [b_1 + 2(1 - N_2 - b_1) \times 2,22 + (3N_2 - 1 + b_1) \cdot 2,54] / (1 + N_2) \}. \quad (10)$$

Рассчитанные по уравнению (7) значения N_0 и далее p , \bar{i} и b_1 справедливы для $N_2 < 0,5$ [17], что предполагает присутствие в расплаве линейных комплексных анионов. Поэтому хорошего совпадения расчетных и экспериментальных значений поверхностного натяжения можно ожидать с достаточной достоверностью в диапазоне концентраций TiO₂ от 0 до 50 мол.%. При $N_2 > 0,5$ величина $b_1 \rightarrow 0$ и расчетные σ будут отклоняться от экспериментальных на заметно большие величины. Очевидно, в данном случае необходимо учитывать вклады в σ неразветвленных цепей и кольцевых структур. Характер полученных зависимостей N_0 , \bar{i} и p от моль-

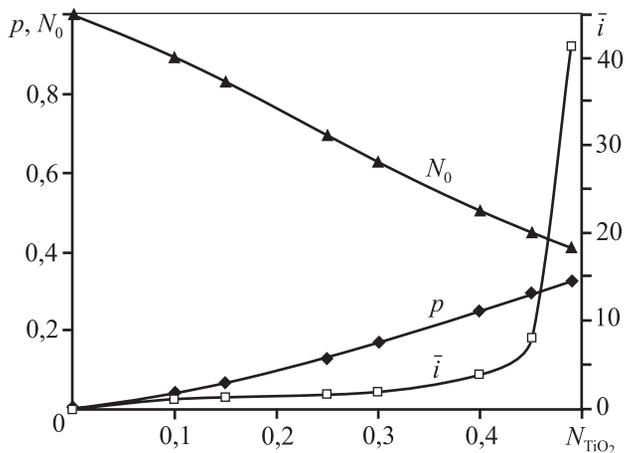


Рис. 3. Влияние концентрации TiO_2 на степень полимеризации (p), концентрацию свободных ионов кислорода (N_0) и среднее число сеткообразующих атомов в комплексном анионе (\bar{i}) в расплаве $CaO-TiO_2$ при $T=1873\text{ K}$

ной доли TiO_2 (рис. 3) указывает на корректность применения уравнений (5) и (6) до $N_2 < 0,4 \pm 0,45$. При $N_{TiO_2} = 0,15$ среднее число атомов титана в комплексном анионе равно 1,2 и, соответственно, при таком составе расплава основными структурными единицами могут быть комплексные анионы TiO_4^{4-} или $Ti_2O_7^{6-}$. Это коррелирует с вышеприведенными расчетами размеров частиц, находящихся в поверхностном слое, по данным измерения σ титаносодержащего расплава $Al_2O_3-CaO-CaF_2$. Следовательно, можно ожидать, что при концентрации в высокоалюминатном шлаке ≥ 15 мол.% TiO_2 размеры титан-кислородных комплексных анионов могут быть сопоставимыми с размерами алюминий-кислородных группировок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены концентрационные и температурные зависимости поверхностного натяжения и плотности титан- и молибденсодержащих оксидно-фторидных алюмокальциевых расплавов, содержащих от 4 до 25 мол.% TiO_2 и 2,8 мол.% MoO_3 .

Полученные результаты выявили комплексобразующий характер поведения титана и молибдена в оксидно-фторидных расплавах, что расширяет

имеющиеся представления о природе взаимодействий в таких системах и может быть использовано для оптимизации составов шлаков в технологии металлотермического получения титановых и молибденовых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН молодежного научного проекта № 13-ЗНП-538.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977.
2. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgia, 1994.
3. Истомин С.А., Пастухов Э.А., Денисов В.М. Физико-химические свойства оксидно-фторидных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2009.
4. Линчевский Б.М. Техника металлургического эксперимента. М.: Metallurgia, 1979.
5. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971.
6. Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
7. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. М.: Metallurgia, 1966.
8. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов: Справочник. М.: Metallurgia, 1990.
9. Ситникова О.А., Красилов С.А., Истомин С.А. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 6. С. 10–14.
10. Заломов Н.И., Бороненков В.Н., Шалимов М.П. // Расплавы. 1992. № 1. С. 49–55.
11. Комогорова С.Г., Воронцов Б.С., Истомин С.А., Бухтояров О.И. // Там же. 2002. № 2. С. 88–94.
12. Masson C.R., Smith J.B., Whitway S.G. // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, № 9. P. 1456–1464.
13. Pretnar B. // Berichte Buns. Ges. Phys. Chem. 1968. Bd. 72, № 7. S. 773–778.
14. Есин О.А. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1971. Т. 16, № 5. С. 504–515.
15. Есин О.А. // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвуз. сб. Свердловск: УПИ, 1973. Вып. 1. С. 5–17.
16. Есин О.А. // Там же. 1978. Вып. 6. С. 16–27.
17. Есин О.А. // Там же. 1977. Вып. 5. С. 4–24.