

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

© 2004 г. Член-корреспондент РАН В. Л. Столярова, С. И. Лопатин, В. В. Бондарь

Поступило 02.08.2004 г.

Направленный синтез керамических материалов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с использованием плазменных технологий в настоящее время является весьма перспективным [1]. Для него необходимы данные как о составе газовой фазы, так и о термодинамических свойствах этой системы при высоких температурах. Однако сведения о процессах испарения и термодинамических свойствах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при высоких температурах весьма противоречивы.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ согласно принятой в настоящее время диаграмме состояния [2] существует единственное устойчивое при высоких температурах соединение – муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, плавящееся конгруэнтно при температуре 2207 К. Процессы испарения и термодинамические свойства компонентов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ изучены в [3–11] методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В указанных работах использованы различные подходы для определения активности компонентов системы, такие, как дифференциальная масс-спектрометрия [3–6, 10], метод Белтона–Фруехана [7, 9] и генерирование реакций образования летучих продуктов в эффузионной ячейке [11]. Однако данные, полученные в работах [3–11], свидетельствуют о значительных расхождениях в величинах активности диоксида кремния, причем в ряде случаев наблюдаются даже различные знаки отклонения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ от идеального поведения.

Для прогнозирования физико-химических свойств и фазовых равновесий большого числа практически важных многокомпонентных оксидных систем (керамики, покрытий и стекол) необходимы данные о термодинамических свойствах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, поэтому определение корректных термодинамических функций системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ по-прежнему актуально.

По этой причине целью настоящего исследования явилось уточнение имеющихся данных о

термодинамических свойствах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в широком интервале температур и составов конденсированной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Испарение образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ проводилось из вдвоенной молибденовой камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью $\pm 10\text{K}$ в диапазоне 1800–2200 К. В измеренную величину температуры вводилась поправка на поглощение стеклом окна вакуумной системы масс-спектрометра. Аппаратура предварительно калибровалась по давлению пара CaF_2 [12], выбранного в качестве стандарта.

Процессы испарения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ изучены в интервале 1850–2000 К. В масс-спектрах пара над исследованными образцами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в указанном температурном интервале найдены ионы SiO^+ , MoO_3^+ и MoO_2^+ . Для определения молекулярного состава пара измерены энергии появления (ЭП) вышеперечисленных ионов методом исчезающего ионного тока с использованием золота для калибровки шкалы энергий [13]. Полученные величины ЭП в пределах погрешности измерений были равны энергиям ионизации соответствующих молекул [13]. При ступенчатом повышении температуры и последующей изотермической выдержке интенсивности ионных токов SiO^+ , MoO_3^+ и MoO_2^+ постепенно уменьшались, и после их снижения до уровня фона и подъема температуры до 2250 К в паре были идентифицированы ионы Al^+ , Al_2O^+ , AlO^+ , MoO^+ и MoO_2^+ .

Анализ масс-спектров пара над системой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ позволил установить, что при нагревании исследуемых образцов в пар первоначально переходит оксид кремния, диссоциируя при этом на SiO и кислород. В паре также наблюдались газообразные оксиды молибдена MoO_3 и MoO_2 , образующиеся в результате взаимодействия образ-

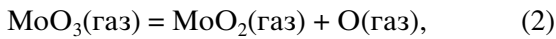
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской Академии наук, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В.И. Ульянова (Ленина)

цов с материалом камеры. После полного испарения SiO₂ оксид алюминия переходит в пар в виде AlO, Al₂O, атомарного алюминия и кислорода при температурах 2250–2300 К. В газовой фазе при этом были найдены также MoO₂, MoO и атомарный молибден.

Активность диоксида кремния, $a(\text{SiO}_2)$, была найдена из соотношения

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO})p(\text{O})}{p^0(\text{SiO})p^0(\text{O})} = \frac{I(\text{SiO})^+I(\text{O})^+}{I^0(\text{SiO})^+I^0(\text{O})^+}, \quad (1)$$

где p_i и I_i , p_i^0 и I_i^0 соответствуют значениям парциальных давлений молекулярных форм пара и интенсивностям ионных токов в масс-спектрах пара над исследованным образцом системы Al₂O₃–SiO₂ и индивидуальным SiO₂ соответственно, испарение которого было выполнено в том же самом эксперименте из камеры сравнения. Замена парциального давления кислорода на отношение парциальных давлений оксидов молибдена, связанных через константу равновесия реакции:



и величины ионного тока O⁺ на отношение величин интенсивностей ионных токов MoO₃⁺/MoO₂⁺ в уравнении (1) позволила определить значения активностей диоксида кремния в системе Al₂O₃–SiO₂ из соотношения

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{I(\text{SiO})^+}{I^0(\text{SiO})^+} \left[\frac{I(\text{MoO}_3)^+}{I(\text{MoO}_2)^+} / \frac{I^0(\text{MoO}_3)^+}{I^0(\text{MoO}_2)^+} \right]. \quad (3)$$

Активности оксида алюминия в изученной системе не определялись вследствие того, что при температурах, при которых проводились измерения величин ионных токов, входящих в уравнение (3), в масс-спектрах пара не были найдены ионы Al⁺, AlO⁺ и Al₂O⁺, характерные для испарения оксида алюминия.

На рис. 1 сопоставлены значения активностей SiO₂ в системе Al₂O₃–SiO₂, полученные в настоящей работе при температурах 1850 и 1950 К, и результаты [3, 4, 10].

Определенные в настоящей работе величины активностей SiO₂ в системе Al₂O₃–SiO₂ хорошо согласуются с результатами работ [4, 10] и фазовой диаграммой системы Al₂O₃–SiO₂. Величины активностей диоксида кремния, определенные в [3], монотонно уменьшаются при понижении содержания SiO₂ в конденсированной фазе, хотя при температуре 1973 К согласно диаграмме состояния системы Al₂O₃–SiO₂ в области составов от 90 до 50 мол. % SiO₂ данная система гетерогенна.

Результаты определения активности SiO₂ для состава, соответствующего соединению 3Al₂O₃ · 2SiO₂, полученные при температуре 1833 К в [5] в преде-

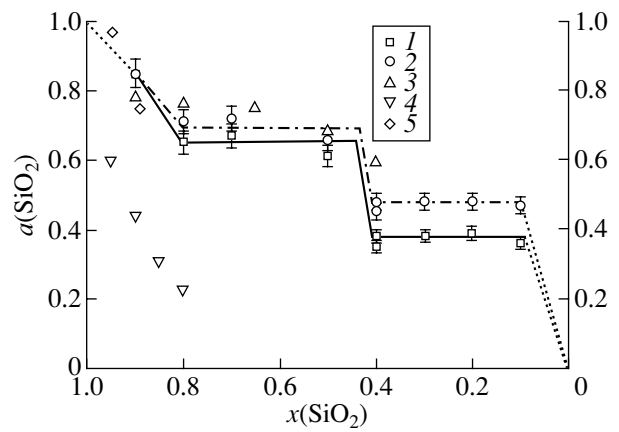


Рис. 1. Активности SiO₂ в системе Al₂O₃–SiO₂, определенные в данной работе и в работах [3, 4, 10]. 1 (сплошная линия) и 2 (штрихпунктир) – наши данные при 1850 и 1950 К соответственно; 3 – [10] при 2021 К; 4 – [3] при 1973 К, 5 – [4] при 2100 К.

лах погрешности измерений, совпадают с данными настоящего исследования. Однако при более высоких температурах (1933, 1983 и 2033 К) величины активностей SiO₂, определенные в [5], различаются в два раза. Значительное понижение активности диоксида кремния при повышении температуры, полученное в работе [5], по-видимому, могло быть вызвано селективным испарением SiO₂, приводящим к изменениям состава конденсированной фазы в процессе эксперимента.

Как показано в настоящей работе, при температуре 1950 К парциальное давление атомарного алюминия над индивидуальным Al₂O₃ было равно 1.8 · 10⁻³ Па или 1.75 · 10⁻⁸ атм. Парциальное давление кислорода в паре над системой Al₂O₃–SiO₂ значительно выше, чем над индивидуальным оксидом алюминия, за счет диссоциации диоксида кремния на газообразные монооксид кремния и кислород. При этом равновесие в системе оксид алюминия–продукты диссоциации сдвинуто влево, что уменьшает парциальные давления атомарного алюминия, AlO и Al₂O до величин, выходящих за нижний предел чувствительности использованного нами прибора (10⁻⁴ Па). Минимальная температура, при которой удалось зафиксировать ионный ток Al⁺, составляла 2250 К. При этом парциальное давление SiO над индивидуальным SiO₂ составляло 127 Па, что, даже с учетом измеренных величин активностей диоксида кремния в системе Al₂O₃–SiO₂, выходит за верхний предел применимости метода Кнудсена (13 Па). Кроме того, при этой температуре происходит достаточно быстрое удаление диоксида кремния из конденсированной фазы и обогащение последней оксидом алюминия. С учетом этого результаты определения активности SiO₂ авторами [7–9] в системе

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при температурах выше 2000 К, вероятно, не вполне корректны.

К достоинствам настоящего исследования следует отнести соответствие найденных экспериментальных значений активностей SiO_2 результатам, рассчитанным авторами с использованием полимерной модели на основе подходов Темкина и Лумсдена на основании фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [10], приведенной в [2]. Следует подчеркнуть достоверность и соответствие данных, полученных в настоящей работе, результатам [10]. Как показали последние исследования [14, 15], на основе указанной модели и с использованием найденных значений термодинамических свойств в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [10] была проиллюстрирована взаимная согласованность расчетов термодинамических свойств в многокомпонентных алюмосиликатных системах $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MnO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MnO--FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MgO--CaO--MnO--FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{MgO--CaO--MnO--FeO--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы “Университеты России” (грант ур. 06.01.024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волокитин Г.Г., Романов Б.П. // Вестн. ТГАСУ. 2000. № 1. С. 193.
2. Staronka A., Pham H., Rolin M. // Rev. intern. hautes temp. refract. 1968. V. 5. № 2. P. 111.
3. Dhima A., Stafa B., Allibert M. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 143.
4. Bioke M. Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation. Aachen, 1992. 96 S.
5. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1994. V. 8. № 5. P. 478.
6. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // ДАН. 1994. Т. 336. № 3. С. 368.
7. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // ДАН. 1999. Т. 364. № 5. С. 643.
8. Шорников С.И., Арчаков И.Ю. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 5. С. 783.
9. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М., Борисова Н.В. // ДАН. 2002. Т. 383. № 3. С. 358.
10. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. V. 15. P. 836.
11. Зайцев А.И., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 768.
12. Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М. // ТВТ. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
13. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
14. Bjorkvall J., Sichen D., Seetharaman S. TRITA-MET 065. Stockholm: Depart. Metal. KTH, 1999. 26 p.
15. Bjorkvall J., Sichen D., Seetharaman S. TRITA-MET 068. Stockholm. Depart. Metal. KTH, 2000. 41 p.