

УДК 544.013

Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ /
О.В. Костыркин (УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина), Г.Н. Шабанова (НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина), С.М. Логвинков, Н.С. Цанко (ХНЭУ, г. Харьков, Украина).

Анализируется термодинамическое равновесие комбинаций фаз системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Приводятся результаты термодинамических расчетов, устанавливающих зависимости изменений свободной энергии Гиббса от температуры для твердофазных реакций системы. В статье представлено субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: система, энергия Гиббса, коннода, субсолидусное строение.

The thermodynamics equilibrium in subsolidus of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system /
O.V. Kostyrkin (UkrSART, Kharkov, Ukraine), G.N. Shabanova (NTU «KhPI», Kharkov, Ukraine), S.M. Logvinkov, N.S. Tsapko (KhNEU, Kharkov, Ukraine)

The thermodynamics equilibrium of phases combinations of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system is analyzed. Results over of thermodynamics calculations, settings depending of changes Gibbs free energy on a temperature for the solid-phases reactions of the system. In the article submitted subsolidus structure of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system.

Keywords: system, Gibbs energy, conode, subsolidus structure.

Стремительное развитие мировой экономики диктует свои условия относительно разработки новых материалов силикатной промышленности. Производства требуют внедрения новых технологий без длительного подбора составов масс, температурных режимов, фракционных составов и т.д. В свою очередь, это обуславливает тесную взаимосвязь с научной основой процессов, протекающих при получении тугоплавких неметаллических силикатных материалов.

Возможность целенаправленного регулирования фазового состава, структуры и свойств гетерофазных оксидных материалов позволяет модернизировать существующие или создавать новые эффективные технологические схемы производства таких материалов.

Наиболее полную информацию о фазовых взаимоотношениях и термодинамической стабильности комбинации фаз содержат диаграммы состояния, которые взаимосвязывают термодинамически равновесные составы с температурой.

Настоящая работа направлена на исследование строения системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и протекающих в ней твердофазных реакциях. Сведения о строении бинарных

систем тугоплавких оксидов обобщены в справочной литературе на основе расчетных данных и результатов экспериментальных исследований [1].

Система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ изучалась авторами [2], в качестве стехиометрических соединений в ней фиксируются только гематит Fe_2O_3 , корунд Al_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. Последнее соединение устойчиво на воздухе до температуры 1410 °С, выше которой разлагается на корунд (т.р) и шпинелевидный твердый раствор.

Система $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ изучена в субсолидусной области [3] при температуре 1400 °С. Единственное устойчивое соединение в ней – CoAl_2O_4 .

По данным авторов [1], система $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ является термически устойчивой вплоть до 1200 °С, установлено существование одного соединения – феррита кобальта (CoFe_2O_4).

Несмотря на некоторые имеющиеся сведения о бинарных подсистемах, входящих в состав трехкомпонентной системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, сведения о полном ее строении отсутствуют. В связи с этим актуальным является вопрос изучения строения системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса.

Для проведения теоретических исследований в системе $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ целесообразно проведение термодинамического анализа протекающих процессов, что возможно только при наличии исходных термодинамических констант. В литературе нами не были обнаружены все необходимые для расчета термодинамические константы для алюмината кобальта CoAl_2O_4 и алюмината железа $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин, а именно коэффициентов уравнения теплоемкости, с использованием известных методик [5].

Исходные данные для проведения термодинамического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Формула соединения	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/моль·К		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	1,67
Fe_2O_3	821,36	89,96	98,28	9,04	14,85
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1675,61	50,92	114,77	12,08	35,44
CoAl_2O_4	1948,9	101,7	161,17*	32,97*	30,32*
CoFe_2O_4	1087,4	134,7	131,8	141,42	-
$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	1262,73	71,55	50,84*	6,54*	21,93*

*- расчетные значения

На первом этапе исследований моделировался весь возможный массив твердофазных реакций обменного типа с участием стехиометрических соединений системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты расчетов изменения свободной энергии Гиббса от температуры для анализируемых твердофазных реакций, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов $\Delta G = f(T)$ для твердофазных реакций системы
 $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

№	Реакция	ΔG , кДж/моль при T, K						
		800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	$\text{C} + \text{FA} = \text{CA} + \text{F}$	-1853,5	-1907,7	-1969,5	-2037,8	-2111,8	-2190,9	-2274,7
2	$2\text{C} + \text{FA} = \text{CA} + \text{CF}$	-2360,3	-2422,8	-2497,3	-2582,6	-2678,2	-2783,5	-2898,0
3	$\text{C} + \text{FA} = \text{A} + \text{CF}$	-1850,0	-1912,6	-1986,7	-2071,3	-2165,7	-2269,4	-2381,8
4	$2\text{A} + \text{CF} = \text{CA} + \text{FA}$	1339,8	1402,4	1476,2	1560,0	1653,2	1755,2	1865,6
5	$\text{A} + \text{CF} = \text{CA} + \text{F}$	-3,3	4,9	17,2	33,5	53,9	78,4	107,1
6	$2\text{F} + \text{CA} = \text{CF} + \text{FA}$	1346,7	1392,5	1441,7	1493,0	1545,4	1598,4	1651,4

Примечание: C – CoO; A – Al_2O_3 ; F – Fe_2O_3 .

Анализ проведенных расчетов показал, что реакция №2 наиболее термодинамически выгодна из всех рассмотренных и устанавливает сосуществование в продуктах взаимодействия CoAl_2O_4 и CoFe_2O_4 . Другие бинарные комбинации фаз, образующиеся по реакциям № 1, 3-6, не способны конкурировать с вышеуказанной реакцией (см. табл. 2). Вместе с тем, в трехкомпонентных системах в соответствии с правилом фаз Гиббса в термодинамическом равновесии могут находиться пять фаз (число компонентов системы плюс количество внешних термодинамических параметров – давление, температура). Поэтому необходимо проверить возможность дестабилизации комбинации фаз CoAl_2O_4 и CoFe_2O_4 по сравнению с трехфазными комбинациями, т.е. рассмотреть реакции не типа «2=2», а типа «2=3» (два исходных соединения и три соединения в продуктах взаимодействия или наоборот). Все возможные в системе $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ варианты реакций типа «2=3» могут быть смоделированы, как линейные комбинации реакций №1-6, а расчет значений $\Delta G = f(T)$ для них сводится к простому алгебраическому суммированию соответствующих значений ΔG для слагающих комбинацию реакций. В отличие от реакций типа «2=2», допускающих единственное решение (точка пересечения отрезков прямых, заданных концентрационными

координатами их концов – составами соединений), реакции типа «2=3» имеют множество решений, т.к. геометрически интерпретируются пересечением отрезка прямой с треугольником и решениями являются все точки отрезка внутри пересекаемого треугольника.

В частности, линейная комбинация реакций №2 и №3 показывает, что стабильность CoAl_2O_4 и CoFe_2O_4 не нарушается (отрицательные значения ΔG) и в составе трехфазной комбинации:



Стабильная взаимосвязь CoAl_2O_4 и CoFe_2O_4 в двух- и трехфазных комбинациях определяет конноду $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ в триангулируемой системе.

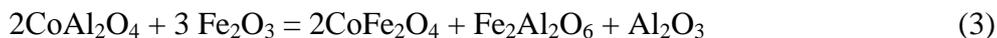
Для дальнейшей триангуляции следует определить какие из фаз объединять коннодой – Fe_2O_3 и CoAl_2O_4 или CoFe_2O_4 и Al_2O_3 . По реакции №5 (небольшие по модулю и положительные по знаку значения ΔG , см. табл. 2) термодинамически выгодно ее развитие в обратном направлении протекания, что указывает на стабильное сосуществование взаимодействующих фаз, а именно Al_2O_3 и CoFe_2O_4 . Сосуществование указанной комбинации термодинамически более предпочтительно и в сравнении с трехфазной комбинацией CoAl_2O_4 , $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ и Fe_2O_3 в соответствии с реакцией типа «2=3» (№4+№5):



Для реакции (2) округленные значения ΔG (кДж/моль) при 1000 К и 1600 К: +1407 и +1707, соответственно. Поэтому коннода $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ должна считаться установленной.

Наличие конноды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, наряду с ранее установленной коннодой $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, полностью триангулирует анализируемую систему, т.к. коннода $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ однозначно определяется из геометрических принципов замыкания треугольников. Однако, для проверки правильности установления субсолидусного строения системы, рассмотрим и стабильность комбинации $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ по результатам наших термодинамических расчетов. Обратим внимание, что бинарная комбинация CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ менее термодинамически стабильна по сравнению с комбинацией Fe_2O_3 и CoAl_2O_4 по реакции №6. Трехфазная комбинация CoFe_2O_4 , $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ и Al_2O_3 , включающая CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$, также менее устойчива по сравнению с CoAl_2O_4

и Fe_2O_3 , что следует из значений ΔG (кДж/моль) ($\Delta G_{1000\text{ К}} = +1388$ и $\Delta G_{1600\text{ К}} = +1492$) для реакции типа «2=3» (№6 - №5):



Однако, продукты взаимодействия реакции (3) по реакции №5 определять более высокую термодинамическую вероятность образования в конечных продуктах Al_2O_3 и CoFe_2O_4 . К аналогичному выводу можно прийти путем сравнения реакций (2) и (3) и сделать заключение (алгебраически просуммировав уравнения реакций), что решающий вклад в стабильность конноды $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ вносит разница между значениями ΔG для Al_2O_3 и Fe_2O_3 при образовании $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. Линейная комбинация реакций ((2) - (3)) описывает проанализированную реакцию №5.

Таким образом, конноды $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ полностью триангулируют изучаемую систему, субсолидусное строение которой представлено на рис. 1.

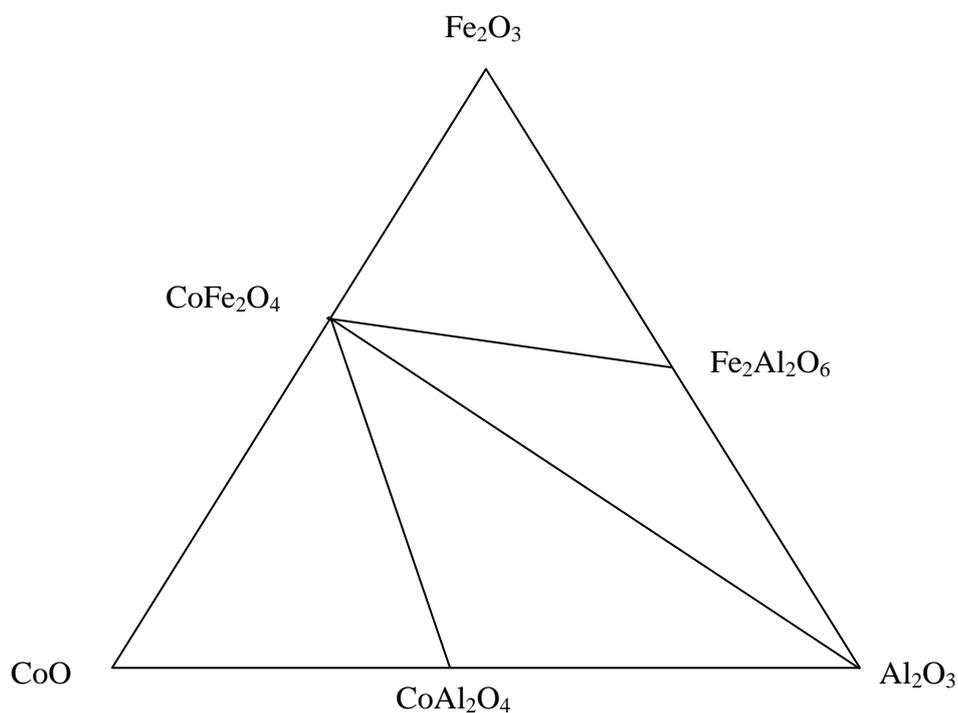


Рис. 1 Субсолидусное строение системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Установлено, что система $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ разбивается на четыре элементарных треугольника, что отвечает правилу Н.С. Курнакова [5].

Геометоро-топологическая характеристика системы $\text{CoO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и ее фаз представлена в табл. 3 – 4.

Таблица 3

Площади элементарных треугольников системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, отн. ед.
1	CoO – CoFe ₂ O ₄ – CoAl ₂ O ₄	0,3923
2	CoAl ₂ O ₄ – CoFe ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃	0,2883
3	Al ₂ O ₃ – CoFe ₂ O ₄ – Fe ₂ Al ₂ O ₆	0,1949
4	Fe ₂ Al ₂ O ₆ – CoFe ₂ O ₄ – Fe ₂ O ₃	0,1245
Сумма	-	1,0000
Max	-	0,3923
Min	-	0,1245

Таблица 4

Геометро–топологическая характеристика фаз системы CoO – Fe₂O₃ – Al₂O₃

Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, отн.ед.	Вероятность существования, ω, отн.ед.
CoO	1	2	0,3923	0,1308
Fe ₂ O ₃	1	2	0,1245	0,0415
Al ₂ O ₃	2	3	0,4832	0,1611
CoFe ₂ O ₄	4	5	1,0	0,3333
CoAl ₂ O ₄	2	3	0,6806	0,2268
Fe ₂ Al ₂ O ₆	2	3	0,3194	0,1065
Сумма	-	-	3,0000	1,0000
Max	4	5	1,0	0,3333
Min	1	2	0,1245	0,0415

Из-за отсутствия в системе тройных соединений топологический граф взаимосвязи элементарных треугольников представляет собой прямую линию.

В результате проведенных исследований установлено, что система CoO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ разбивается на 4 элементарных треугольника, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную площадь имеет треугольник CoO – CoFe₂O₄ – CoAl₂O₄ (0,3923), а минимальную – треугольник Fe₂Al₂O₆ – CoFe₂O₄ – Fe₂O₃ (0,1245). Наибольшая вероятность существования фаз CoFe₂O₄ (0,3333), наименьшая – Fe₂O₃ (0,0415).

Библиографический список

1. **Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева** Диаграммы состояния силикатных систем: справ. Вып.1: Двойные системы /– Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
2. **A. Muam, C.L. Gee** Phase Equilibrium Studies in the System Iron Oxide- Al_2O_3 in Air and at 1 Atm. O_2 Pressure // Journal of the American Ceramic Society – 1956– Volume 39 – Issue 6 – p. 207–214.
3. **J. Sticher, H. Schmalzried** Zur geometrischen Darstellung thermodynamischer Zustandsgrossen in Mehrstoffsystemen auf Eisenbasis. // Chem. – 35 – 1961 – p.882
4. **Ландия Н.А.** Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
5. **Курнаков Н.С.** Введение в физико-химический анализ. – М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 539с.