

АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ CaO – CoO – NiO - Al₂O₃.

Ч. 2. ГЕОМЕТРОТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ CaO – CoO - Al₂O₃.

*Д-р. техн. Наук С.М. Логвинков¹, д-р. техн. наук Г.Н. Шабанова²,
канд. техн. наук Т.Д. Рыщенко³, д-р. техн. наук А.Н. Корогодская²,
канд. техн. наук Е.В. Христич², С.В. Левадная²*

¹*Харьковский Национальный экономический университет им. С. Кузнеця, Украина;*

²*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина;*

³*Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А.Н. Бекетова, Украина.*

Приведены результаты расчетов геометрических характеристик системы CaO – CoO - Al₂O₃ триангулированной до 1530 К и выше температуры разложения тройного оксидного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀. Рассчитаны и проанализированы топологические и геометростатические характеристики исследуемой системы, имеющие существенное значение для технологических операций дозировки исходных компонентов, их смешения и прогнозирования комбинаций кристаллических фаз синтезируемых материалов в межзерновом пространстве, в т.ч. при случайных погрешностях оксидного состава шихт, при различиях плотности зернистых компонентов и неоднородности их упаковки в сырьевых заготовках.

Ключевые слова: субсолидусное строения, твердофазных реакций обмена, термодинамические расчеты, геометротопологические характеристики, тройное оксидное соединение.

Analysis of the solid-phase equilibria in the system CaO - CoO – NiO - Al₂O₃. Part 2. Geometrotopological analysis subsolidus system structure CaO – CoO - Al₂O₃. / S. Logvinkov¹, G. Shabanova², T. Ryshchenko³, A. Korohodska², E. Khristich², S. Levadnaya²

The results of calculations of the geometric characteristics of the system CaO – CoO - Al₂O₃ triangulated to 1530 K and above the decomposition temperature of the ternary oxide compound Ca₃CoAl₄O₁₀ are presented. Topological and geometro-statistical characteristics of the system being studied have been calculated and analyzed. Obtained data are significant for production operations of weighting and mixing of starting materials, prediction of crystal phase combinations for materials being synthesized in intergranular space, taking into account the errors of the mixture oxide composition, differences in of granular components density as well as inhomogeneity of grain packing in semifinished items.

Keywords: subsolidus structure, solid- exchange reactions, thermodynamic estimations, geometro-topological calculations, ternary oxide compound.

Введение.

Предыдущие исследования авторов [1] показали сложный характер субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, что обусловлено не только существованием в ней тройного оксидного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, разлагающегося при температуре близко 1530 К, но и из-за протекания твердофазных реакций обмена, приводящих к перестройке коннод в высокоглиноземистой области системы при расчетной температуре 1439 К. Результаты триангуляции системы до и выше 1530 К соответствуют правилу Курнакова [2]:

$$X_3 = 1 + \Sigma C_2 + 2\Sigma C_3,$$

где X_3 – количество элементарных треугольников; C_2 , C_3 – количество бинарных и тройных соединений в системе, соответственно.

До температуры 1530 К система разбивается на 9 элементарных треугольников ($X_3 = 1 + 6 + 2 \cdot 1$), а при разложении тройного оксидного соединения выше 1530 К – на 7 элементарных треугольников ($X_3 = 1 + 6 = 7$). Эти сведения достаточны для проведения геометротопологических расчетов, имеющих практическое значение для технологических операций дозировки, смешения и синтеза материалов.

Цель настоящих исследований заключалась в определении расчетными методами и анализе геометротопологических и статистических характеристик субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Методика расчетов и их результаты.

Расчеты проводились по методикам авторов [1, 2]. Результаты расчетов представлены в табл. 1 – 4.

Таблица 1 – Длины коннод в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

№	Коннода	L, отн. ед.	
		до 1530 К	выше 1530 К
1	$\text{CoO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,8743	0,8743
2	$\text{CoO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,8661	0,8661
3	$\text{CoO}-\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	0,7202	-

4	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,1513	-
5	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-}$	0,1808	-
6	$\text{CoO-CaAl}_2\text{O}_4$	0,8789	0,8789
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$	0,3897	-
8	$\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$	0,3639	-
9	$\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	0,3863	-
10	$\text{CoO-CaAl}_4\text{O}_7$	-	0,9102
11	$\text{CoO-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-	0,9625
12	$\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-	0,3862

Таблица 2 – Характеристики элементарных треугольников системы
CaO – CoO - Al₂O₃.

№	Элементарный треугольник	до 1530 К		выше 1530 К	
		Площадь, отн. ед	Степень ассиметрии, L_{\max}/L_{\min}	Площадь, отн. ед	Степень ассиметрии, L_{\max}/L_{\min}
1	$\text{CaO-CoO-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,3800	2,63	0,3800	2,6316
2	$\text{CoO-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-}$ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,1300	6,73	0,1300	6,7254
3	$\text{CoO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-}$ $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	0,0367	5,78	-	-
4	$\text{CoO-Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}\text{-}$ CaAl_2O_4	0,0795	4,86	-	-
5	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-}$ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,0238	1,29	-	-
6	$\text{CoO-CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$	0,2030	2,26	-	-
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-}$ CaAl_4O_7	0,0546	3,00	-	-
8	$\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-}$ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	0,0588	2,7592	-	-

9	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-}$ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	0,0336	5,25	0,0336	5,25
10	$\text{CoO-CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$	-	-	0,1300	7,00
11	$\text{CoO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-}$ CaAl_2O_4	-	-	0,1400	6,28
12	$\text{CoO-CaAl}_4\text{O}_7\text{-}$ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-	-	0,1400	6,88
13	$\text{CoO-CoAl}_2\text{O}_4\text{-}$ $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-	-	0,0464	2,49
14	Сумма	1,0000	-	1,000	-
	Max	0,3800	6,73	0,3800	7,00
	Min	0,0238	1,29	0,0336	2,49

Таблица 3 – Геометро-статистическая характеристика фаз системы CaO – CoO - Al₂O₃ до 1530 К.

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, отн. ед.	Вероятность существования, ω, отн. ед.
1	CaO	1	2	0,3800	0,1267
2	CoO	5	6	0,8292	0,2764
3	Al ₂ O ₃	1	2	0,0336	0,0112
4	CaAl ₂ O ₄	4	5	0,3609	0,1203
5	CaAl ₄ O ₇	2	3	0,1134	0,0378
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	2	3	0,0924	0,0308
7	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	3	4	0,1905	0,0635
8	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	0,5100	0,1700
9	CoAl ₂ O ₄	4	5	0,3500	0,1167
10	Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	3	3	0,1400	0,0467
	Сумма			3,000	1,000
	Max			0,8292	0,2764
	Min			0,0336	0,0112

Таблица 4 - Геометро–статистическая характеристика фаз системы CaO – CoO - Al₂O₃ выше 1530 К.

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, отн. ед.	Вероятность существования, ω, отн. ед.
1	CaO	1	2	0,3800	0,1267
2	CoO	6	7	0,9664	0,3221
3	Al ₂ O ₃	1	2	0,0336	0,0112
4	CaAl ₂ O ₄	2	3	0,2700	0,0900
5	CaAl ₄ O ₇	2	3	0,2700	0,0900
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	3	4	0,2200	0,0733
7	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2	3	0,2700	0,0900
8	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	0,5100	0,1700
9	CoAl ₂ O ₄	2	3	0,0800	0,0267
	Сумма			3,000	1,000
	Max			0,9664	0,3221
	Min			0,0336	0,0112

Обсуждение результатов.

Относительное простое субсолидусное строение исследуемой системы, исследуемое в предыдущих работах авторов, особенно, в высокотемпературной области выше 1530 К. – определяет сопоставимые длины коннод между сосуществующими фазами оксид кобальта – алюминаты кальция (табл. 1). В низкотемпературной области субсолидусное строение осложнено наличием тройного оксидного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀, которое сосуществует с CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃ и образует самые короткие конноды (табл. 1), соответственно, замыкающие минимальный по площади, но наиболее симметричный элементарный треугольник (табл. 2). Элементарный треугольник CoO-Ca₃Al₂O₆-CaO присутствует в субсолидусном строении исследуемой системы во всем температурном

интервале и характеризуется максимальной площадью. При синтезе материалов с заданной комбинацией фаз, отвечающей выше указанному элементарному треугольнику, допустимы грубая точность дозировки исходных ингредиентов и ограничения по времени их смешения. Элементарный треугольник $\text{CoO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ также присутствует в субсолидусном строении системы до и выше 1530 К, обладает сравнительно большой площадью, но степень его асимметрии (6,73) требует высокой точности дозировки алюминаткальциевых ингредиентов и тщательности их смешения с кобальтосодержащими компонентами. Подобная степень технологического контроля этих операций необходима при прогнозировании фазового состава синтезируемых материалов, относящегося к элементарному треугольнику $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, который имеет очень маленькую площадь и высокую асимметричность во всем температурном интервале субсолидусной области системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

В высокотемпературной триангуляции исследуемой системы тройное оксидное соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ отсутствует (температурное разложение около 1530 К), что определяет исчезновение коннод и элементарных треугольников с его участием (табл. 1,2). Кроме того, из-за протекания твердофазных реакций обмена термодинамически возможна перестройка коннод в высокоглиноземистой области системы (расчетная температура 1439 К), что определяет сосуществование оксида кобальта со всеми алюминатами кальция и образование новых элементарных треугольников (табл. 2). Площади элементарных треугольников, образованных в высокотемпературной области, относительно велики (за исключением $\text{CoO}-\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), но имеют высокую асимметрию и требуются дополнительные технологические мероприятия на подготовительных стадиях приготовления кобальтсодержащих композиций с использованием гидравлически активных алюминатов кальция, в частности, компонентов высокоглиноземистого цемента.

Результаты расчетов геометростатистических характеристик фаз (табл. 3, 4) представляют технологам косвенную информацию о стабильности этих фаз в гетерогенной смеси при случайных отклонениях в заданном составе ингредиентов по различным причинам – значительные отличия в зерновом составе, неоднородность смешения, влияние различий плотности порошковых ингредиентов и др. Из результатов расчетов (табл. 3) следует, что кобальтсодержащие соединения сосуществуют со значительным количеством других фаз системы, и представлены, на подавляющей площади концентрационного треугольника. Соответственно, стабильность кобальтсодержащих соединений в гетерофазных композициях значительна, а оксид кобальта характеризуется максимальной вероятностью существования. Алюмокобальтовая шпинель также имеет высокое значение вероятности существования, а тройное оксидное соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ – в 2,5 раза меньше (табл. 3). Минимальная вероятность существования отмечается у корунда и ожидаемость его идентификации в составе межзернистых фаз – мала, т.к. Al_2O_3 представлен лишь в одном элементарном треугольнике невысокой площадью (табл. 2) и сосуществует лишь с алюмокобальтовой шпинелью и гексоалюминатом кальция (табл. 3). В высокотемпературной области субсолидусного строения исследуемой системы ситуация с Al_2O_3 остается неизменной, где он также имеет минимальную вероятность существования (табл. 4). В этой температурной области максимальная вероятность существования по-прежнему отмечается для оксида кобальта и несколько увеличивается в сравнении с низкотемпературной триангуляцией (табл. 3. 4). Из гидравлически активных алюминатов кальция самая значительная вероятность существования у трехкальциевого алюмината, а самая маленькая у $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (табл. 4).

Таким образом, результаты топологических и геометростатистических расчетов представляет важную информацию исследователям для выбора рациональных технологических операций и параметров проведения процессов

синтеза материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CoO}$ с заранее заданным фазовым составом.

Библиографический список:

1. **Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П.** Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.
2. **Бережной А.С.** Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 541с.