

АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ**CaO – CoO – NiO - Al₂O₃.****Ч. 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СУБСОЛИДУСЕ 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

¹Харьковский Национальный экономический университет им. С. Кузнеца, Украина;

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

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

В статье представлены исследования, в которых рассматриваются различные вопросы субсолидусного строения и его характеристик для отдельных подсистем и системы CaO – CoO – NiO - Al₂O₃. Рассмотрены области применения керамических материалов на основе гетерофазных композиций исследуемой системы и перспективы их развития. Приведены результаты термодинамических расчетов анализируемых твердофазных реакций обмена и установленные сосуществующие комбинации соединений. В необходимом объеме даны результаты геометро-топологических расчетов и характеристик многокомпонентных эвтектик в отдельных концентрационных областях системы. Построены топологические графы взаимосвязи элементарных тетраэдров системы CaO – CoO – NiO - Al₂O₃ до 1530 К и выше температуры разложения тройного оксида Ca₃CoAl₄O₁₀, необходимые для дальнейшего анализа более многофазных равновесий с участием соединений исследуемой системы.

Ключевые слова: субсолидусное строения, твердофазных реакций обмена, термодинамические расчеты, геометро-топологические характеристики, эвтектики.

Analysis of the solid-phase equilibria in the system CaO - CoO – NiO - Al₂O₃. Part. 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system subsolidus CaO – CoO - Al₂O₃. / S. Logvinkov¹, G. Shabanova², T. Ryshchenko³, A. Korohodska², E. Khristich², S. Levadnaya²

In given study the articles concerning various questions of subsolidus structure well as their characteristics for individual subsystems and system CaO - CoO – NiO - Al₂O₃ are presented. The applications of ceramic materials based on heterophase compositions of the system being studied and prospects for their development are considered. The results of thermodynamic estimations of solid-state exchange reactions being analyzed and revealed coexisting compound combinations are shown. The data of geometro-topological calculations and multicomponent eutectic characteristics for certain concentration regions of the system are given. The topological graphs of relationship between elementary tetrahedrons of the system CaO - CoO – NiO - Al₂O₃ to 1530 K and above the decomposition temperature of Ca₃CoAl₄O₁₀ have been constructed. Mentioned above data are necessary for further analysis of multicomponent equilibria including compositions of the system being investigated.

Keywords: subsolidus structure, solid- exchange reactions, thermodynamic estimations, geometro-topological calculations, eutectic.

Введение.

Актуальность исследования фазовых равновесий в системе CaO – CoO - Al₂O₃ (далее используются сокращения: А - Al₂O₃, С – CaO, Со – CoO) обусловлена возрастающим уровнем противоречий между расширением областей практического

применения гетерофазных материалов и ограниченностью сведений о стабильности двойных и тройных комбинаций соединений этой системы. Строение диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ изучено недостаточно и лишь в последнее время стало привлекать внимание исследователей в связи с освоением технологии деоксидации кобальтсодержащих суперсплавов с помощью алюминия, при которой новообразование в виде оксида алюминия выполняет функцию дисперсно-армирующего компонента [1, 2]. Двойные подсистемы изучены более детально в связи с широкомасштабным применением в промышленности не только индивидуальных, но и бинарных оксидов и их композиций. Оксид кальция является основополагающим для цементной промышленности и для соответствующего класса огнеупорных материалов [3]. Оксид кобальта входит в состав многих пигментов, эмалей являясь классическим оксидом «сцепления» [4]. Оксид алюминия служит исходным сырьем для производства алюминия, одним из основных материалов абразивной промышленности, применяется в производстве корундовых огнеупоров и чрезвычайно важен в технологиях конструкционной и технической керамики, монокристаллов и сцинтилляционных материалов [3]. Алюминаты кальция ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) имеют исключительное значение при получении специальных глиноземистых цементов, а система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ показательная для технологии огнеупоров: индивидуальные оксиды высокоогнеупорные, а минимальная эвтектика с участием $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ отмечается всего при 1668 К [5, 6]. В настоящее время гексаалюминат кальция ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) приобрел самостоятельное промышленное значение в качестве компонента специальных огнеупорных бетонов, в частности, выпускается фирмой «Almatis» под торговым названием бонит [7]. Алюмокобальтовая шпинель (CoAl_2O_4) с 1673 К образует твердые растворы $\text{CoAl}_{2+2x}\text{O}_{4+3x}$ и придает голубой цвет пигментам, важна для получения катализаторов высокотемпературных процессов органического синтеза, а магнитные свойства определяют перспективы применения для новых материалов электротехнического назначения [8]. В бинарной системе $\text{CaO} - \text{CoO}$ существует непрерывный ряд твердых растворов, что отмечалось при изучении фазовых равновесий силикатов кальция в комбинациях с NiO и CoO [9, 10]. Однако, следует отметить, что при температурах до 1273 К кобальт может проявлять валентность +3 и образовывать соединения Co_3O_4 и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Субсолидусное строение исследуемой трехкомпонентной системы представлено в работе [1], где отмечено и существование тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ (орторомбическая система $P_{bc}2_1$, параметры решетки (нм): $a = 0,514$; $b = 1,677$; $c = 1,071$). Триангуляция системы выполнена для высокотемпературной области ($> 1573 \text{ K}$), без учета тройного соединения (температура плавления $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ указывается близкой 1530 K) и из топологических соображений, по мнению авторов исследования [2]. В работе [2] представлена триангуляция системы при 1500 K (рис.1), выполненная по результатам экспериментальных исследований фазового состава спеков, в т.ч. с применением оксидных соединений, заранее синтезированных из химически чистых оксидов и CaCO_3 при 1500 K в среде сухого аргона.

Кроме того, в работе [2] представлены результаты электрохимических исследований твердого электролита из смеси заранее синтезированных оксидов CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ и металлического Co , размещенного в заглушенной трубке из ZrO_2 (стабилизирован CaO). Мольное соотношение оксидов и металлического кобальта $1:1:1:1,5$ позволило провести гальванические измерения на электрохимической ячейке: (-) Pt , $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} + \text{Co}$ // $(\text{CaO})\text{ZrO}_2$ // $\text{CoO} + \text{Co}$, Pt (+) в интервале $900 - 1500 \text{ K}$ и получить зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для реакции:



На основе этой зависимости авторы [2] вычислили стандартные значения изменения энтальпии образования ($\Delta H_{298,15}^\circ$) и энтропии образования из элементов ($S_{298,15}^\circ$) тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$: $-5525,2 \pm 5,8 \text{ кДж/моль}$ и $321,4 \pm 3,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, соответственно. Следует отметить, что произвольно выбранная в [2] реакция образования соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из отмеченных оксидов отличается от истинного механизма массообменных процессов при его синтезе, что может быть причиной существенной неучтенной погрешности рассчитанных стандартных значений $\Delta H_{298,15}^\circ$ и $S_{298,15}^\circ$.

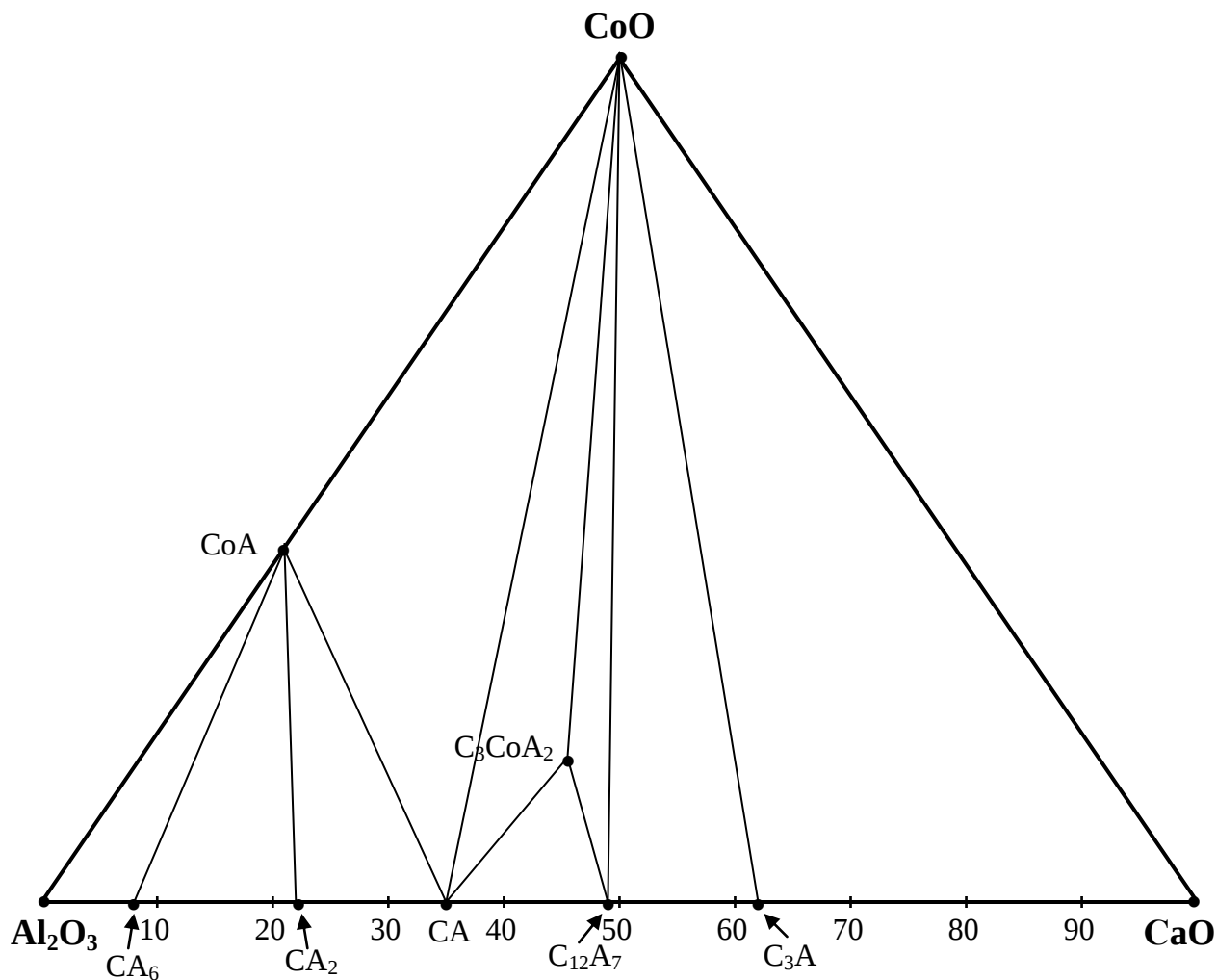


Рис. 1. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при 1500 К, по результатам исследования [2].

Учитывая изложенное, представляется целесообразным выполнить термодинамические расчеты фазовых равновесий в исследуемой системе и проверить адекватность теоретических и экспериментальных данных в соответствии со стабильностью многофазных комбинаций.

Результаты исследований будут перспективны при решении технологических задач модификации глиноземистых и высокоглиноземистых цементов, утилизации отходов кобальтосодержащих катализаторов на корундовом носителе, синтеза специальных вяжущих материалов с определенным комплексом электрофизических свойств.

Исходные данные и методика исследований.

Фазовые равновесия в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ определялись методом термодинамического анализа предпочтительности протекания твердофазных обменных реакций по рассчитанным для них зависимостям изменений свободной энергии Гиббса от температуры. Расчет значений ΔG проводился в интервале температур 1000 – 2000 К с шагом 100 К по известным методикам [6, 11 - 18], учитывающим температурные зависимости изменения стандартной энтальпии и стандартной энтропии образования соединений из элементов ($\Delta H_{289,15}^\circ$ и $S_{298,15}^\circ$, соответственно) от изменений теплоемкости ($C_p = f(T)$).

Стандартные термодинамические характеристики для большинства соединений исследуемой системы экспериментально определены и приводятся в различных литературных источниках [6, 11, 14-16] с незначительными вариациями в погрешности значений. Для некоторых соединений, в частности $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, известны только рассчитанные значения стандартных термодинамических данных [19]. Для алюмокобальтовой шпинели значения ΔH_{289}° и S_{298}° определены [15, 16], но зависимость теплоемкости от температуры не исследовалась вплоть до работы [8]. В этой работе экспериментально изучалась низкотемпературная (5 – 400 К) теплоемкость образцов материалов, синтезированных из химически чистых оксидов (смешение в ацетоне, прессование, обжиг на 1573 К (изотермическая выдержка 48 часов) и охлаждение со скоростью 1 градус в минуту до 1073 К (изотермическая выдержка 7 дней)). Синтезированная алюмокобальтовая шпинель имеет параметр кубической кристаллической решетки 0,8086(2) нм, а рассчитанная по теплоемкости стандартная энтропия образования из элементов - $101,31 \pm 0,2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Последнее значение лишь на 0,4 % отличается от данных [16], что позволило с учетом наших расчетов по методикам [6, 17, 18] экстраполировать зависимость теплоемкости от температуры в область интересующих значений 1000 – 2000 К. Расчетные коэффициенты зависимости $C_p = f(T)$ для кобальтовой шпинели в высокотемпературной области обеспечивают погрешность не более 5 %, по сравнению с экспериментально определенными [6] при температурах 298,15 – 400,25 К. Аналогичные расчеты выполнены по методикам [17] для $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. При

выборе исходных термодинамических значений предпочтение отдано данным [16], представленным в базе данных JANAF (табл. 1).

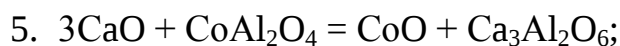
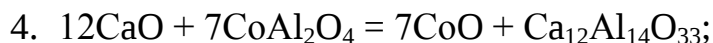
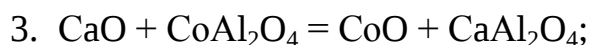
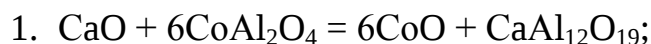
Таблица 1 - Исходные термодинамические данные.

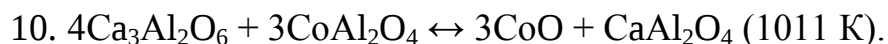
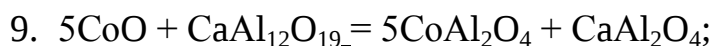
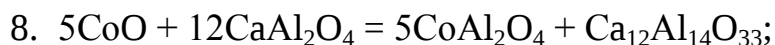
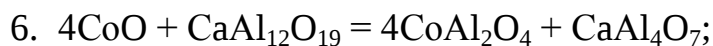
№ пп	Соединение	ΔH_{289}° , кДж/моль	Источ ник	S_{298}° , Дж/моль· К	Источ ник	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$			Источ ник
						<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	CaO	635,1	[16]	38,2	[16]	49,62	4,52	6,94	[16]
2	Ca ₃ Al ₂ O ₆	3587,7	[16]	205,9	[16]	260,58	19,16	50,25	[16]
3	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	19430	[16]	1044,7	[16]	1263,40	274,05	231,37	[16]
4	CaAl ₂ O ₄	2326,3	[16]	120,79	[16]	108,78	24,94	33,30	[16]
5	CaAl ₄ O ₇	3977,7	[16]	177,82	[16]	276,52	22,93	74,47	[16]
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	11223,671	[19]	345,14925	[19]	796,974	128,589	205,995	[19]
7	CoO	238,9	[16]	52,97	[16]	48,28	8,535	-1,67	[16]
8	CoAl ₂ O ₄	1948,9	[16]	101,7	[16]	149,03	30,54	27,32	[*]
9	Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	5525,2	[2]	321,4	[2]	503,8	43,96	41,92	[*]
10	Al ₂ O ₃	1676,0577	[16]	50,92	[16]	115,08	11,8	35,06	[16]

Примечания: (*) – настоящая статья.

Анализируемые твердофазные реакции.

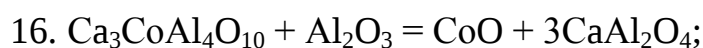
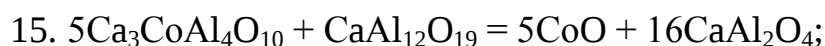
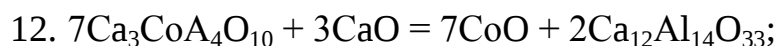
Фазовые равновесия без учета тройного соединения Ca₃CoAl₄O₁₀ в субсолидусной области системы CaO – CoO - Al₂O₃ выше 1530 К определены предпочтительностью протекания твердофазных взаимодействий в соответствии с механизмом обменных реакций:





Примечание: В скобках указаны рассчитанные температуры обратимости реакций.

Возможность локализации тройного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в элементарном треугольнике $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoO}$ определяется термодинамической предпочтительностью протекания ниже 1530 К реакций:



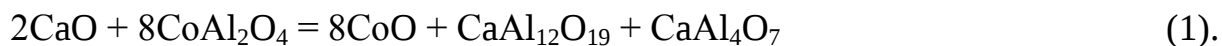
Результаты расчетов и обсуждение.

Расчеты выполнялись на ЭВМ с точностью, определяемой последней значимой цифрой в исходных термодинамических данных для соединений (табл. 1), а результаты расчетов ΔG для реакций в системе $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 2.

В первую очередь целесообразно рассмотреть твердофазные взаимодействия выше 1530 К для реакций № 1 – 10 (табл. 2), характеризующих триангуляцию системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ без учета легкоплавкого соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Эти взаимодействия имеют сложный характер – отмеченные реакции способны протекать не только в прямом, но и в обратном направлении (справа – налево; для их обозначения будет использоваться знак «штрих» возле номера реакции). Реакции № 2, 7 и 10 обратимы при температурах 1439, 1225 и 1011 К, соответственно. Термодинамическая вероятность протекания реакций также изменяется: при 1000 К наиболее предпочтительны реакции № 6', 9' и 1, а при 1900 К более выгодны реакции № 8, 9' и 1.

Выше 1530 К по реакции № 7 устанавливается стабильность комбинации фаз CoO и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, что следует из отрицательной, значительной по модулю величине ΔG (табл. 2) и не коррелирует с низкотемпературной триангуляцией (рис.1).

Трехфазная комбинация $\text{CoO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ в высокотемпературной области также стабильна, что определяет наличие соответствующего элементарного треугольника, не существующего в низкотемпературной триангуляции (рис. 1) Это следует из алгебраического суммирования реакций № 1 и 2 и соответствующего суммирования значений ΔG , определяющих взаимодействие:

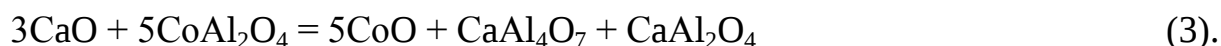


Обратимость реакции № 2 определяет возможность дестабилизации трехфазной комбинации $\text{CoO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ в низкотемпературной области, т.к. суммирование реакций № 1 и № 2 (определяющих стабильность упомянутой комбинации фаз по реакции (1)) может быть произведено при любом количестве их прогонов. Так, если количество прогонов реакции № 2 будет 20, то суммарное взаимодействие принципиально не изменит реакцию (1):



Однако, для реакции (2) при 1000 К будет отмечаться положительное значение $\Delta G = 99,05$ кДж/моль, а при 1100 К – отрицательное $\Delta G = - 40,68$ кДж/моль, т.к. около 1071 К реакция (2) обратима и ниже этой температуры трехфазная комбинация $\text{CoO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ нестабильна. С ростом количества прогонов реакции № 2 в суммарном взаимодействии с реакцией № 1, температура дестабилизации будет приближаться к температуре обратимости реакции № 2.

Нестабильность комбинации фаз CoO и CaAl_2O_4 по реакции № 3 (табл. 2) должна учитываться лишь до 1439 К, т.к. в высокотемпературной области в составе трехфазной комбинации $\text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ обеспечивается ее стабильность по суммарному взаимодействию реакций № 2 и № 3. По аналогии с выше указанными причинами уже при двух прогонах реакции № 2 суммарное взаимодействие отвечает реакции:



Не сложно проверить, что для реакции (3) суммирование соответствующих значений ΔG (табл. 2) при 1600 К дает положительную величину 6,65 кДж/моль, а при 1700 К – отрицательную – 0,50 кДж/моль. Реакция (3) обратима около 1693 К и температура дестабилизации трехфазной комбинации будет приближаться к температуре обратимости реакции № 2 при увеличении количества ее прогонов в суммарном взаимодействии с реакцией № 1.

Бинарные комбинации фаз CoO и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CoO и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ стабильны в высокотемпературной области в соответствии с отрицательными значениями ΔG для реакции № 4 и № 5. Трехфазная комбинация $\text{CoO} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ стабильна во всем температурном интервале и конноды между CaO и CoAl_2O_4 не существует, что следует из алгебраического суммирования реакций № 4 и № 5 и отрицательных значений ΔG для суммарной реакции:

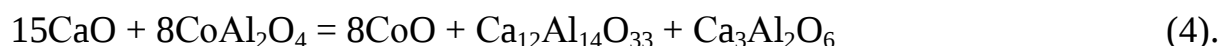


Таблица 2 - Результаты расчетов ΔG для реакций в системе CaO – CoO - Al₂O₃.

№ реак- ции	Значение ΔG (кДж/моль) при температуре T (K)										
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
1	-420,75	-440,89	-462,26	-484,77	-508,30	-532,79	-558,15	-584,34	-611,29	-638,96	-667,31
2	25,99	20,01	14,04	8,12	2,25	-3,55	-9,27	-14,89	-20,40	-25,81	-31,09
3	7,20	9,30	11,80	14,67	17,87	21,39	25,19	29,28	33,63	38,24	43,05
4	-66,04	-87,98	-110,19	-132,72	-155,59	-178,83	-202,47	-226,52	-250,99	-275,91	-301,28
5	-16,63	-21,05	-25,42	-29,71	-33,92	-38,05	-42,08	-46,02	-49,86	-53,60	-57,23
6	446,74	460,89	476,31	492,88	510,55	529,24	548,89	569,45	590,89	613,16	-
7	-18,79	-10,70	-2,74	6,55	15,62	24,94	34,46	44,17	54,03	64,09	-
8	-152,78	-200,04	-257,34	-309,34	-370,74	-436,29	-505,77	-578,99	-655,78	-735,99	-819,49
9	427,95	450,19	474,04	499,43	526,17	554,17	583,35	613,62	644,92	677,19	-
10	0,47	-3,76	-8,52	-13,88	-19,91	-26,65	-34,14	-42,43	-51,54	-61,51	-72,36
11	76,01	97,49	120,87	145,98	172,68	200,84	-	-	-	-	-
12	252,99	316,07	383,57	454,86	529,53	607,05	-	-	-	-	-
13	-21,76	-28,18	-35,44	-43,49	-52,26	-61,72	-	-	-	-	-
14	57,82	87,49	119,45	153,46	189,33	226,91	-	-	-	-	-
15	776,66	894,46	1021,80	1158,20	1301,71	1452,89	-	-	-	-	-
16	51,31	74,47	99,56	126,40	154,84	184,74	-	-	-	-	-
17	145,32	179,17	214,89	252,19	290,82	330,59	-	-	-	-	-

Проанализированные фазовые равновесия указывают на другую триангуляцию в высокотемпературной области (выше 1439 К – по результатам расчетов) системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

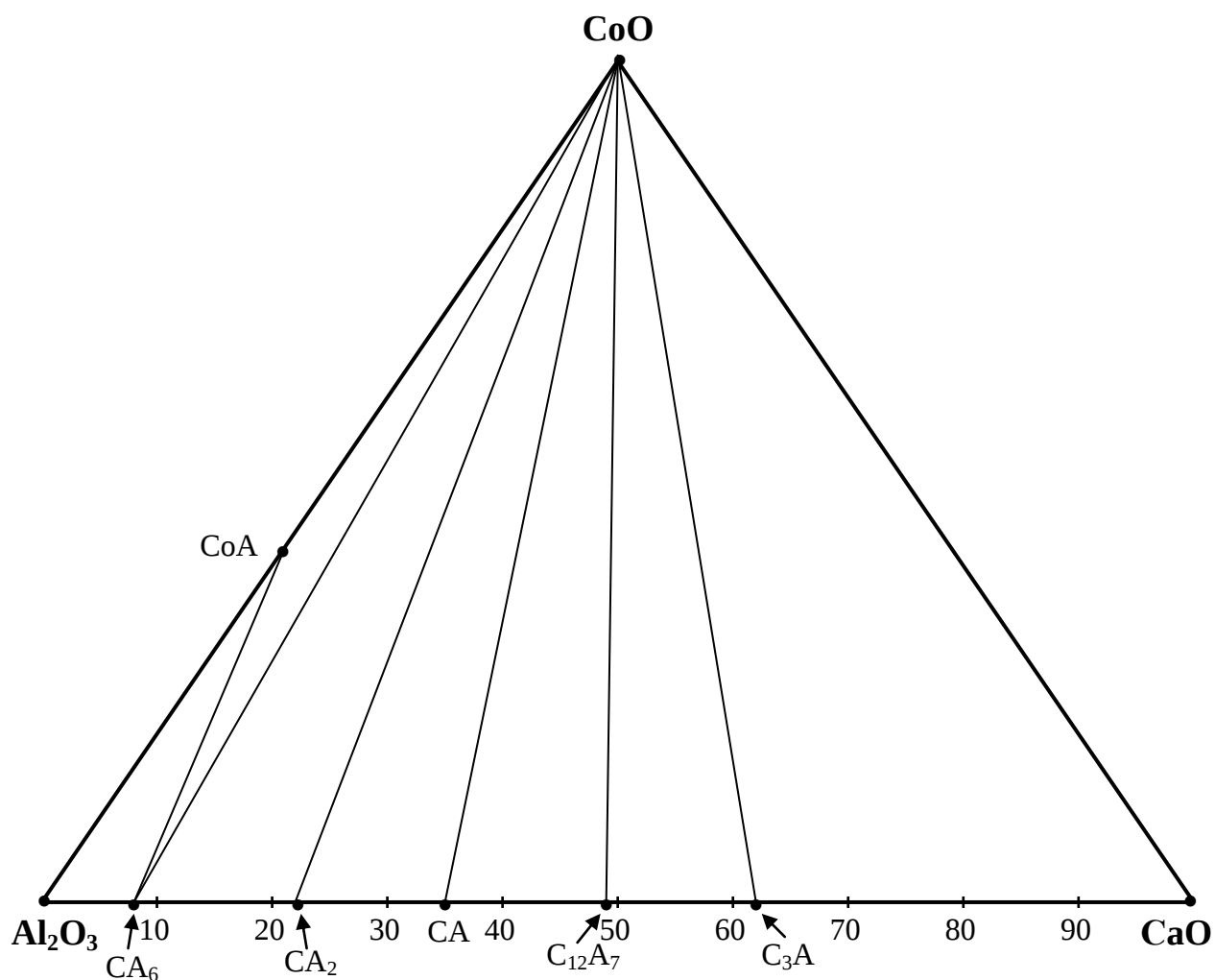
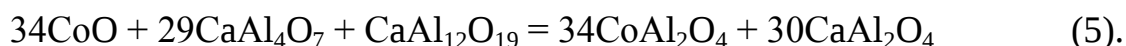


Рис. 2. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературной области (выше 1439 К).

Расчетная температура обратимости реакции № 2 и соответствующей перестройки коннод в субсолидусном строении системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ может иметь погрешность в связи с установлением исходных термодинамических данных для алюмокобальтовой шпинели не прямыми высокотемпературными калориметрическими измерениями (коэффициенты

уравнения зависимости теплоемкости от температуры – результатами расчетов в настоящей работе, а значения стандартных энтропии и изменения энтальпии образования из элементов – электрохимическими измерениями [16]). Во всяком случае, термодинамическая тенденция к фазовой изменчивости и изменению субсолидусного строения исследуемой системы имеется и последующие экспериментальные исследования необходимо выполнять с учетом перестройки коннод.

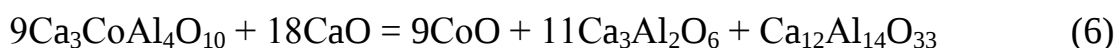
Термодинамическая стабильность фаз $\text{CoO} - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CoO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ и $\text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ может оказаться меньшей в сравнении с другими бинарными комбинациями фаз в реакциях № 6 – 10, а также с тройными комбинациями $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$. Рассмотрим подобную возможность. Бинарная комбинация фаз CoO и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ кажется стабильной во всем интервале температур в соответствии с высокими положительными значениями ΔG (табл. 2) для реакций № 6 и № 9. Однако, в составе трехфазной комбинации CoO , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и CaAl_4O_7 указанная бинарная комбинация фаз менее термодинамически выгодна в низкотемпературной области. Такая ситуация возникает из-за обратимого характера твердофазной реакции № 7, т.к. суммарное взаимодействие реакций № 6 и № 7 определяет стабильность комбинации CaAl_2O_4 и CoAl_2O_4 при значительном количестве числа прогонов реакции № 7. В частности, при количестве прогонов 30 суммарное взаимодействие отвечает реакции:



При 1000 К значение ΔG для реакции (5) отрицательное: -116,96 кДж/моль, а при 1100 К – положительное: 139,89 кДж/моль, т.е. реакция обратима около 1043 К. Как и в предыдущих случаях, с ростом количества прогонов реакции № 7 в суммарном взаимодействии с реакцией № 6 температура обратимости будет приближаться к 1225 К. Эта температура

также может иметь погрешность, т.к. во взаимодействии № 7 участвует CoAl_2O_4 и возможные причины аналогичны названным для реакции № 2. Дальнейший анализ взаимодействий по реакциям № 8 – 10 можно не проводить, т.к. отсутствие элементарного треугольника $\text{CoO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ и наличие конноды $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ полностью определяет низкотемпературную триангуляцию системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, соответствующей рис. 1.

Теперь рассмотрим, имеются ли термодинамические предпосылки локализации соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ внутри треугольника с вершинами в точках составов соединений CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CoO . Для этого рассмотрим реакции № 11 – 17 и соответствующие результаты расчетов (табл. 2). Возможность сосуществования CaO и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ определяют реакции № 12 и № 13, которые имеют противоположные знаки ΔG . В связи с тем, что модули значений ΔG реакции № 12 больше, чем соответствующие модули значений ΔG для реакции № 13, то создается впечатление о сосуществоваемости CaO и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Соответственно, такая бинарная комбинация фаз должна быть более термодинамически стабильной, чем все тройные комбинации фаз, составляющие элементарные треугольники, которые пересекает предполагаемая коннода. Однако, для ниже приводимой реакции отмеченное соответствие не соблюдается ($\Delta G_{1000\text{K}} = +6,82$ и $\Delta G_{1500\text{K}} = -35,94$ кДж/моль):

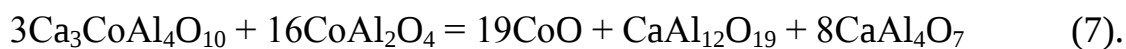


Реакция (6) является линейной комбинацией: $0,5 \cdot [11 \cdot \text{№}13 + \text{№}12]$ и при увеличении количества прогонов реакции №13 бинарная комбинация фаз CaO и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ становится нестабильной во всем интервале температур. Следовательно, фазы CaO и $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ не сосуществуют и в субсолидусной области до 1530 К есть коннода $\text{CoO} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, которая определяет наличие элементарного треугольника $\text{CaO} - \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Обратим внимание на то, что реакция №12 является линейной комбинацией реакций №13 и №17 ($\text{№12} = \text{№13} + 2 \cdot \text{№17}$), что может быть использовано для уточнения исходных термодинамических данных для $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$.

Для окончательного вывода о локализации $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ внутри треугольника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ требуется еще подтвердить термодинамическую стабильность конноды $\text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$, по отношению к комбинациям фаз, которые могут представлять конкуренцию по механизмам реакций № 1, 14 – 16. Если коннода $\text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ не существует, то из топологических принципов стабильна комбинация фаз $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ и CoAl_2O_4 . Поэтому достаточно доказать, что существует какая-либо бинарная или тройная комбинация фаз, вероятность существования которой более термодинамически выгодна, чем комбинация $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ и CoAl_2O_4 .

Для реакции (7) получены значения ΔG при 1000 К: -65,27, а при 1500 К: - 203, 91 (кДж/моль):



Соответственно, конноды между $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ и CoAl_2O_4 не существует и, следовательно, стабильна коннода $\text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ и локализация $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в треугольнике $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ термодинамически обоснована. Также отметим, что реакция (7) может быть получена в результате линейной комбинации реакций с участием наиболее термодинамически предпочтительной среди реакций № 11 - № 17 реакции № 15:

$$(7) = 0,5 \cdot (\text{№15} + \text{№11} - 3\text{№9} - 16\text{№7}).$$

Таким образом, при проведении исследований получены коэффициенты уравнений зависимости теплоемкости от температуры для алюмокобальтовой шпинели и тройного оксидного соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, отсутствующие в справочной литературе. По результатам термодинамического анализа

фазовых равновесий показано, что локализация соединения $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в треугольнике $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ является обоснованной и низкотемпературная (до 1530 К) триангуляция системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ соответствует рис. 1. Вместе с тем, сложный характер твердофазных взаимодействий выше 1530 К (по расчетам 1439 К) обуславливает перестройку коннод в субсолидусном строении системы $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2), что требуется учитывать при трактовке получаемых экспериментальных данных и при прогнозировании фазового состава новых керамических материалов в соответствующих концентрационных областях диаграммы состояния.

Библиографический список:

1. **B. Vazquez, L.M.T. Martinez, N. Alvarez, J.F. Vente, P.Quintana** Phase Equilibria in the System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ and the Crystal Structure of Novel $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ // J. Solid State Chem., 2002, 166 (1). – P. 191 -196.
2. **K.T. Jacob, Ch. Shekhar, G.M. Kale** Phase Equilibria in the System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ and Gibbs Energy of Formation of $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ // J. Phase Equilibria and Diffusion. – 2009. – V. 30. - № 1. – P. 2 – 11.
3. **П.П. Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной** Химическая технология керамики и огнеупоров // Под. ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полубояринова. – М.: Стройиздат, 1972. – 552 с.
4. **Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.Н. Белый** Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие // Под. ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
5. **Т.В. Кузнецова, Н.В. Кудряшов, В.В. Тимашев** Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

6. **Бережной А.С.** Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
7. **К. Парр, Ф. Симонен, В. Муха и др.** Алюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 135 – 141.
8. **S. Klemme, J.C. van Miltenburg** The Heat Capacities and Thermodynamic Properties of NiAl_2O_4 and CoAl_2O_4 Measured by Adiabatic Calorimetry from $T = (4 \text{ to } 400) \text{ K}$ // J. Chem. Thermodynamic. – 2009. – V. 41. – P. 842 – 848.
9. **S. Mukhopadhyaya, K.T. Jacob** Phase Equilibria in the System $\text{NiO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ and Gibbs Energy of Formation of $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ // Metall Mater. Trans A. – 1995/ - V. 26 A. – P. 2311 – 2315.
10. **Mukhopadhyay S.** Phase Equilibria in the System $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{SiO}_2$ and Gibbs Energies of Formation of the Quaternary Oxides $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ and CaCoSiO_4 // Am. Mineral. – 1996. - V. 81. – P. 963 – 972.
11. **В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян.** Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
12. **В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа. 1988. – 400 с.
13. **А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков** Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
14. **К. Люпис** Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
15. **О.Г. Кубашевский, С.В. Олкокк.** Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. - 392 с.
16. **Ю.Д. Третьяков** Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

17. **Д. Вуд, Л. Фрейзер** Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981. – 160 с.
18. **Н.А. Ландия** Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962. – 223 с.
19. **С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.** Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. - № 2. – С. 2 – 6.