

АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ

$\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ч. 3. ТРИАНГУЛЯЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Д-р. техн. наук С.М. Логвинков¹, д-р. техн. наук Г.Н. Шабанова², канд. техн. наук Т.Д. Рыщенко³, канд. техн. наук Р.М. Ворожбян², канд. техн. наук Е.В. Христич², канд. техн. наук Н.М. Ушакова²

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.

Представлены результаты термодинамических расчетов, устанавливающих предпочтительность протекания твердофазных реакций обмена и определяющие строение системы $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области. Показано, что субсолидусное строение системы простое и складывается из трех элементарных треугольников. Проанализированы геометрологические и статистические характеристики субсолидусного строения системы, имеющие значение для точности прогнозирования комбинаций фаз при синтезе материалов в отдельных концентрационных областях изучаемой системы.

Ключевые слова: термодинамические расчеты, субсолидусное строение, длина конноды, алюмокобальтовая шпинель, геометрологические и статистические характеристики.

Analysis of the solid-phase equilibria in the system $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Part. 3. Triangulation and characterization subsolidus system structure $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. / S. Logvinkov¹, G. Shabanova², T. Ryshchenko³, R. Vorozhbiyan², E. Khristich², N. Ushakova²

The results of thermodynamic calculations ascertaining the preference of solid-state exchange reactions proceeding and as a consequence, determining the subsolidus structure of the system $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system, are presented. It is shown that the system has a simple structure and consists of three elementary triangles. Geometrotopological and statistical characteristics of the system subsolidus structure which are significant for accuracy of prediction of phase combinations for materials synthesis on the system being studied have been analyzed.

Keywords: thermodynamic calculations, subsolidus structure, length of tie lines, alumina-cobalt spinel, geometrotopological and statistical characteristics.

Введение.

В настоящее время система $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ приобретает существенное значение для технологии тугоплавких неметаллических материалов в связи с возрастанием объемов производства керамических изделий с особым комплексом электрофизических характеристик и

корундовых носителей катализаторов для высокотемпературных процессов нефтеорганического синтеза [1]. Не менее важное значение исследуемая система представляет для получения термоустойчивых пигментов, глазурей и эмалей, в которых оксиды никеля и кобальта выполняют традиционную функцию повышения «сцепления» с защитной подложкой [2]. Кроме того, система $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ входит в качестве составной части в состав более многокомпонентных оксидных систем и без изучения фазовых равновесий в ее субсолидусной области утрачивается возможность прогнозирования новых гетерогенных керамических материалов.

Вместе с тем, термодинамически равновесных комбинаций фаз исследуемой системы не установлено, вероятно, из-за сравнительно недавно полученных данных о термодинамических свойствах алюмокобальтовой шпинели [3]. Устранить пробелы сведений о субсолидусном строении системы $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ставилось целью настоящей работы.

Для установления термодинамически стабильных двух- и трехфазных комбинаций в системе $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ выполнялась ее триангуляция по результатам расчетов изменения энергии Гиббса (ΔG) обменных реакций. Термодинамические расчеты проводили в соответствии с методикой [1], а исходные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Термодинамические данные соединений системы $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	источ ник	S_{298}° , Дж/моль·К	источ ник	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К			источ ник
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CoAl_2O_4	1948,9	4	101,7	4	149,03	30,54	27,32	4
NiO	239,74	4	37,99	4	46,78	8,46	-	4
CoO	238,9	4	52,97	4	48,28	8,535	-1,67	4
NiAl_2O_4	1915,4	4	92,50	4	159,20	23,34	30,752	4

Геометротопологические и статистические расчеты выполнены в соответствии с методикой [5].

Результаты расчетов и их обсуждение.

В подсистемах системы $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ достоверно установлены лишь два двойных соединения – кобальтовая и никелевая шпинель (CoAl_2O_4 и NiAl_2O_4 , соответственно), что предполагает единственную обменную твердофазную реакцию:



В связи с тем, что рассчитанные значения функции $\Delta G=f(T)$ имеют положительные значения при всех температурах (от $T = 800$ до 1900 К, табл. 2), то термодинамически предпочтительным является обратное (справа – налево в форме записи уравнения (1)) направление протекания реакции, соответственно.

Таблица 2 – Результаты расчетов значения изменения $\Delta G=f(T)$.

Реакция	Значения ΔG (кДж/моль) при температуре T , (К)											
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
1	25,94	24,45	22,89	21,29	19,65	17,99	16,30	14,61	12,90	11,19	9,49	7,79

Сосуществуют между собой исходные реагенты, обеспечивая наличие конноды $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$ в собсолидусном строении системы (рис.).

Коннода между кобальтовой и никелевой шпинелями определена топологической однозначностью значения элементарных треугольников в триангулируемой системе.

Из рисунка видно, что субсолидусное строение исследуемой системы является очень простым, представленным всего тремя элементарными треугольниками. Геометротопологические и статистические характеристики субсолидусного строения рассчитаны и представлены в табл. 3 – 5.

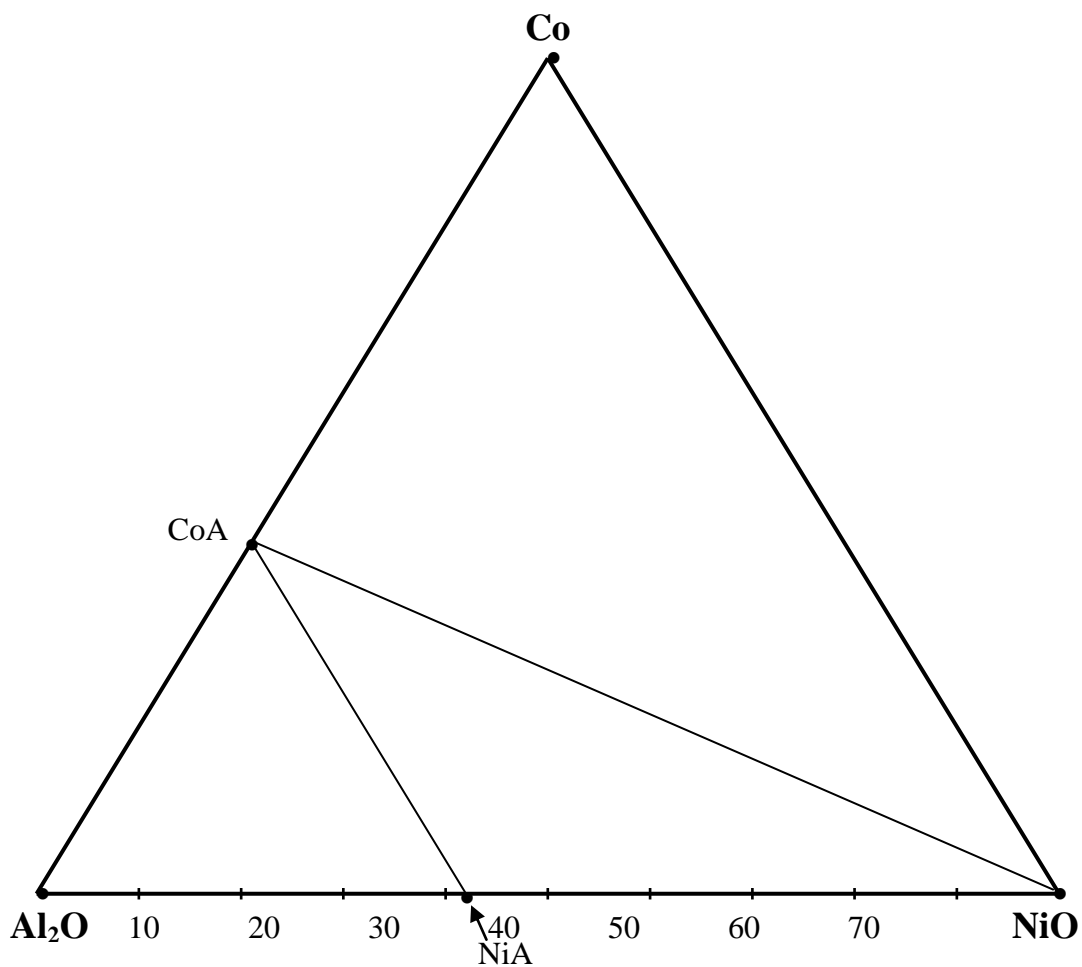


Рисунок – Триангуляция системы CoO – NiO - Al₂O₃.

Таблица 3 - Длины коннод в системе CoO – NiO - Al₂O₃.

№ п/п	Коннода	L, отн. ед.
1	CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄	0,4232
2	CoAl ₂ O ₄ -NiO	0,8694

Таблица 4 - Площади элементарных треугольников системы



№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, отн. ед.	Степень асимметрии, L_{max}/L_{min}
1	Al ₂ O ₃ -CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄	0,1764	1,0021
2	NiO-CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄	0,2436	2,0543
3	NiO-CoAl ₂ O ₄ -CoO	0,5800	1,7349
	Сумма	1,0000	-
	Max	0,5800	-
	Min	0,1764	-

Длины коннод различаются более чем в 2 раза (табл. №), а включающий конноду CoAl₂O₄-NiAl₂O₄ элементарный треугольник Al₂O₃-CoAl₂O₄-NiAl₂O₄ имеет минимальную площадь (табл. 4). Вместе с тем, этот элементарный треугольник близок к правильному и при синтезе материалов с фазовым составом в его концентрационной области не требуются специальные меры по точности дозировки исходных ингредиентов, а время смешения порошковых композиций может быть ограниченным. Значительные площади двух других элементарных треугольников и невысокая степень асимметрии также указывают на отсутствие существенных рисков отклонения от заданного фазового состава синтезируемых материалов из-за подготовительных технологических стадий. При этом пренебрегать точностью дозировки не следует в концентрационных областях с высоким содержанием NiO, а также с высоким содержанием алюмокобальтовой шпинели при прогнозировании фазового состава материала, принадлежащего элементарному треугольнику NiO-CoAl₂O₄-NiAl₂O₄, который имеет максимальную асимметрию в исследуемой системе (рис., табл. 4).

Таблица 5 - Геометро–топологическая характеристика фаз системы CoO – NiO - Al₂O₃.

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, отн. ед.	Вероятность существования, ω, отн. ед.
1	NiO	2	3	0,8236	0,2745
2	CoO	1	2	0,5800	0,1933
3	Al ₂ O ₃	1	2	0,1764	0,0588
4	CoAl ₂ O ₄	3	4	1,000	0,3333
5	NiAl ₂ O ₄	2	3	0,4200	0,1400
	Сумма			3,000	1,000
	Max			1,000	0,3333
	Min			0,1764	0,0588

Алюмокобальтовая шпинель сосуществует со всеми соединениями в системе CoO – NiO - Al₂O₃, что обеспечивает ее максимальную вероятность существования (табл. 5) в составе любых трехфазных комбинаций фаз. Поэтому CoAl₂O₄ можно считать наиболее термодинамически стабильным соединением в исследуемой системе. Алюмоникелевая шпинель имеет меньшую вероятность существования (табл. 5), т.к. не сосуществует с CoO и не представлена в элементарном треугольнике с максимальной площадью (рис.). Наименее вероятна (табл. 5) идентификация Al₂O₃ в составе гетерофазных комбинаций, образующихся в синтезируемых материалах из-за причин случайного характер - в результате отклонения от заданного фазового состава при недостаточно однородном смешении ингредиентов, при значительном различии в гранулометрии (в межзеренном пространстве), плотности исходных компонентов, стерических факторов и т.п.

Резюмируя изложенное, отметим, что субсолидусное строение системы CoO – NiO - Al₂O₃ сравнительно простое и при синтезе материалов, принадлежащих этой системе, технологам достаточно учитывать установленные в настоящем исследовании особенности.

Библиографический список:

1. **С.М. Логвинков** Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. - Х.: Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с.
2. **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.
3. **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.
4. **Ю.Д. Третьяков** Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
5. **Бережной А.С.** Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 541с.