

**АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ CaO – CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**  
**Ч. 4. АНАЛИЗ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ CaO – CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

*Д-р. техн. наук С.М. Логвинков<sup>1</sup>, д-р. техн. наук Г.Н. Шабанова<sup>2</sup>, канд. техн. наук Т.Д. Рыщенко<sup>3</sup>, канд. техн. наук Р.М. Ворожбян<sup>2</sup>, канд. техн. наук Е.В. Христич<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Харьковский Национальный экономический университет им. С. Кузнеца, Украина;

<sup>2</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина;

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А.Н. Бекетова, Украина.

Представлены результаты тетраэдрации системы CaO – CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, претерпевающей изменения в результате протекания твердофазных реакций обмена в высокотемпературной области подсистемы CaO – CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при расчетной температуре 1439 К, а также в результате разложения тройного соединения Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> вблизи 1530 К. Изменения субсолидусного строения совмещены и даны для температуры 1530 К. Указаны все бинарные, тройные и четверные комбинации, термодинамически стабильные в субсолидусной области исследуемой системы. Построены топологические графы, показывающие взаимосвязь элементарных тетраэдров и позволяющие прогнозировать твердофазные процессы в более многокомпонентных системах.

**Ключевые слова:** многокомпонентная система, тетраэдрация, твердофазная реакция обмена, тройное соединение, топологический граф, прогнозирование.

**Analysis of the solid-phase equilibria in the system CaO - CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part. 4. Analysis system subsolidus structure CaO - CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. / S. Logvinkov<sup>1</sup>, G. Shabanova<sup>2</sup>, T. Ryshchenko<sup>3</sup>, R. Vorozhbiyan<sup>2</sup>, E. Khristich<sup>2</sup>**

The results division of the system CaO - CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on tetrahedrons are presented. It is determined that the system is changed as a result of proceeding the solid-state exchange reactions in the high-temperature region of the subsystem CaO – CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the reference temperature 1439 K, as well in consequence of ternary compound Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> decomposition close to 1530 K. Modifications of subsolidus structure are combined and given for temperature 1530 K. All binary, ternary and quaternary combinations stable thermodynamically in the subsolidus region of the system being studied are shown. Topological graphs showing the relationship between elementary tetrahedrons and able to predict the solid-phase processes in multi-component systems have been constructed.

**Keywords:** multi-component system, tetrahedron, solid-state exchange reaction, ternary compound, topological graphs, prediction

## **Введение.**

Исследуемая система CaO – CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее в необходимых случаях используются сокращения: А - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, С – CaO, Со – CoO, Ni – NiO)

перспективна для получения модифицированных глиноземистых цементов и гетерофазных материалов с комплексом магнитных свойств. Материалы на основе подсистем изучаемой системы имеют практическое применение в различных областях промышленности: специальных вяжущих и огнеупоров; производство эмалей с использованием в их составе классических оксидов «сцепления» -  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$ ; производство алюминия; корундовые абразивные материалы; высокотемпературные катализаторы; конструкционная и функциональная керамика с особыми электромагнитными свойствами [1 - 3]. Вместе с тем, в справочной литературе и научных статьях не обнаружено сведений о строении четырехкомпонентной диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Исходные сведения.**

Бинарные и тройные подсистемы исследуемой системы изучены с различной степенью достоверности полученных экспериментальных и расчетных результатов. Наиболее полно изучена диаграмма состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и ее современный вид представлен [4]. В этой системе достоверно установлены следующие бинарные оксидные соединения:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

Бинарная система  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$  исследовалась различными авторами, результаты которых обобщены в справочнике [5]. В системе имеется одно соединение – алюмоникелевая шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , конгруэнтно плавящаяся при 2110 °С, параметр кубической кристаллической решетки 0,80461(3) нм [6]. С оксидом никеля эта шпинель твердых растворов не образует, а с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – образует, начиная с 1573 К, а при 2073 К содержит его до 65 мол. % в результате изоморфного замещения трех катионов двухвалентного никеля на два катиона трехвалентного алюминия и образования катионной вакансии в кристаллической решетке. Отмечаемая фаза  $\delta - \text{NiO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$  является твердым раствором типа щелочного  $\beta$  – глинозема, имеет ограниченную область гомогенности и интервал существования лишь выше 2273 К,

относится к тетрагональной сингонии ( $a = 0,7958$  нм,  $c = 11,768$  нм). Упоминается фаза - j и фаза - φ, которые следует считать метастабильными и образующимися при распаде шпинельных твердых растворов [5].

Система CaO – CoO относится к типу простых эвтектических систем (эвтектика около 1673 К) с наличием твердых растворов на основе CoO (до 30 мол. % CaO) и на основе CaO (до 18 мол. % CoO) [5].

Система CaO – NiO является аналоговой по отношению к CaO – CoO. В ней также не образуются двойные оксидные соединения, эвтектика при 1993 К (температуры плавления индивидуальных оксидов NiO и CaO указаны 2233 и 2853 К, соответственно). Твердые растворы на основе NiO достигают при эвтектической температуре концентрации CaO до 23 мол. %, а на основе CaO – до 42 мол. % NiO [5].

Бинарная система CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является аналоговой по отношению к NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в ней также имеется одно двойное оксидное соединение - алюмокобальтовая шпинель, температура плавления около  $2233 \pm 10$  К, параметр кубической кристаллической решетки 0,8086 нм [6]. Сходство указанных подсистем отображается и на общности характера строения более многокомпонентных систем с их участием, например, NiO – SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CoO – SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

Ближние по характеру строения оксиды никеля и кобальта образуют непрерывный ряд твердых растворов, что особенно характерно для диаграмм состояния бинарных систем щелочноземельных оксидов [4].

Сведения по изучению диаграммы состояния системы CaO – CoO – NiO в литературных источниках не обнаружены. В связи с тем, что в выше отмеченных бинарных подсистемах образуются ограниченные и неограниченные ряды твердых растворов и отсутствуют двойные оксидные соединения, то характер строения указанной тройной системы этими обстоятельствами определен – она простая и не триангулируется.

Тройная подсистема CaO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> триангулирована в работе [8], на основе результатов термодинамических расчетов фазовых равновесий и

экспериментальных исследований образцов синтезированных материалов контрольных составов.

Субсолидусное строение подсистемы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , исследовано авторами в предыдущих работах с привлечением известных экспериментальных данных и расчетных методов, основанных на фундаментальных законах равновесной термодинамики. Результатом термодинамического анализа твердофазной реакции с участием алюмокобальтовой и алюмоникелевой шпинели в подсистеме  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  была установлена стабильность бинарных комбинаций соединений системы:  $\text{NiO}$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . С учетом этих обстоятельств определено субсолидусное строение этой системы и дана его характеристика.

#### **Результаты тетраэдрации и их обсуждение.**

Триангулированные подсистемы исследуемой системы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO}$  представлены на рис. 1. С учетом нетриангулируемости подсистемы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , наличия лишь по одному двойному оксидному соединению в бинарных подсистемах  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , а также сравнительно простого характера субсолидусного строения тройных подсистем (рис. 1), - тетраэдрация исследуемой системы не вызывает затруднений и не требует трудоемких расчетов. Объединение тройных подсистем высокотемпературной области ( $> 1530 \text{ K}$ ) в концентрационный тетраэдр системы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  автоматически ее тетраэдрирует без участия «внутренних» коннод, проходящих через концентрационное пространство. На рис. 2 (а) представлено субсолидусное строение системы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , а на рис. 2 (б) – построенный топологический граф, характеризующий взаимосвязь всех элементарных тетраэдров:

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_3 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,
2.  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,
3.  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoO} - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,

4.  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO} - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,
5.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,
6.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoO} - \text{NiO}$ ,
7.  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoO} - \text{NiO}$ ,
8.  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO}$ .

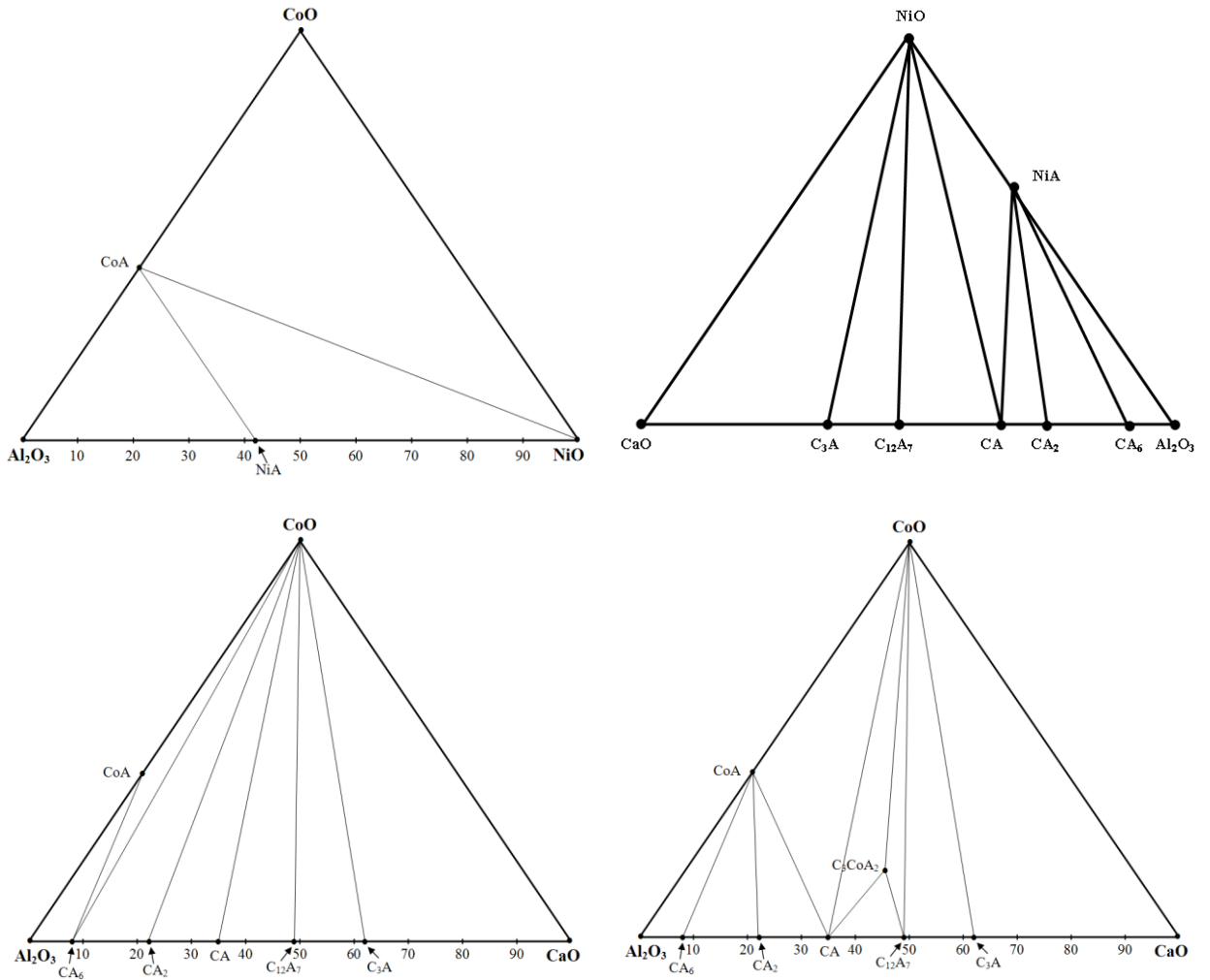


Рисунок 1. Триангулированные подсистемы.

Из рис. 2 (а) следует, что выше 1530 К все элементарные тетраэды в субсолидусном строении системы  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  последовательно объединены через общие грани, чем обусловлен линейный характер топологического графа (рис. 2 б). Нет в субсолидусном строении элементарных встроенных тетраэдов (ни одна из граней не выходит на грани концентрационного тетраэдра системы), что обусловлено сравнительно

простой триангуляцией тройных подсистем. Каждый из элементарных тетраэдров, кроме № 1 и № 8, имеет с двумя соседними по общей грани, а оставшиеся две грани принадлежат соответствующим граням концентрационного тетраэдра системы (у элементарных тетраэдров № 1 и № 8 по три грани выходят на грани тетраэдра системы); эти элементарные тетраэдры образуют в топологическом графе крайние, так называемые, «висячие» вершины).

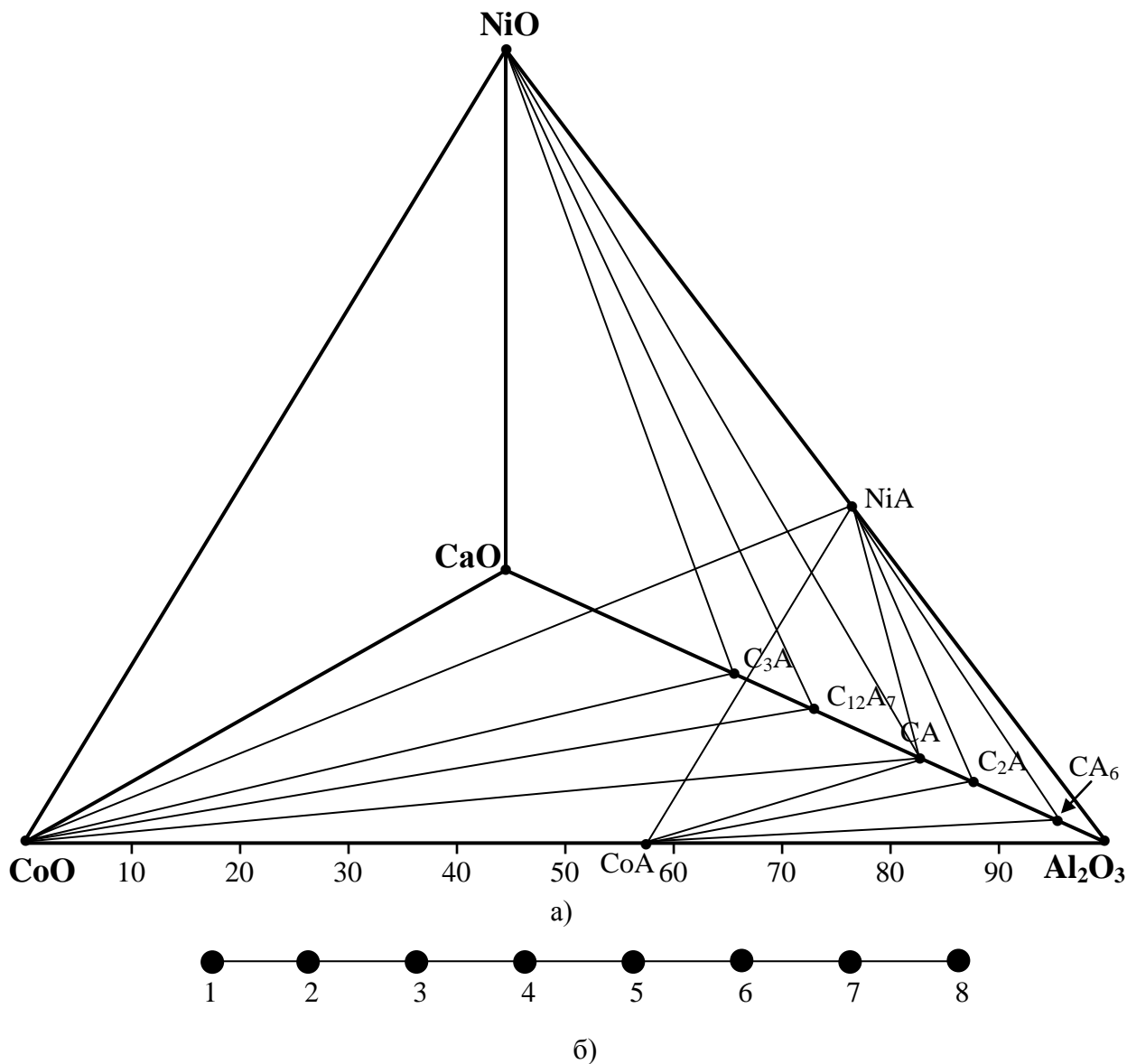


Рисунок 2. (а) - Субсолидусное строение системы CaO – CoO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше 1530 К;

(б) – Топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров.

Проверка на правильность тетраэдрации в соответствии с формулой Эйлера приводит к тождеству, в сравнении с количеством ребер графа (R) на рис. 2 (а):

$$R = \Sigma(n_i z_i) / 2 = \frac{1 \cdot 2 + 2 \cdot 6}{2} = 7,$$

где  $z_i$  – количество вершин графа степени  $i$ , определяемой количеством ребер у соответствующей вершины;  $n_i = 1, 2, 3, 4$  в соответствии со степенью вершин графа.

Низкотемпературная (< 1530 К) тетраэдрация системы CaO – CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> учитывает наличие тройного соединения Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и также не представляет сложности из-за однозначности замыкания всех тетраэдров и единственного варианта организации «внутренней» конноды NiO – Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (пунктирная, рис. 3 а). В низкотемпературной области имеются следующие элементарные тетраэдры:

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
2. CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> – CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>,
3. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
4. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CoO,
5. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CoO – NiO,
6. CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CoO – NiO – Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>,
7. CoO – NiO - Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> – Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>,
8. NiO - Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> - Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
9. CoO - Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> – NiO – Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,
10. CoO - Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – NiO – CaO.

Взаимосвязь элементарных тетраэдров представлена топологическим графом (рис. 3 б), который также не является сложным. Встроенных тетраэдров в низкотемпературном субсолидусном строении по-прежнему не отмечается, топологический граф также имеет две висячие вершины. Топологический граф плоский, без ложных пересечений ребер и отвечает

проверке на адекватность по формуле Эйлера, давая расчетное значение количества ребер графа равным 10:

$$R = \frac{1 \cdot 2 + 2 \cdot 6 + 3 \cdot 2}{2} = 10.$$

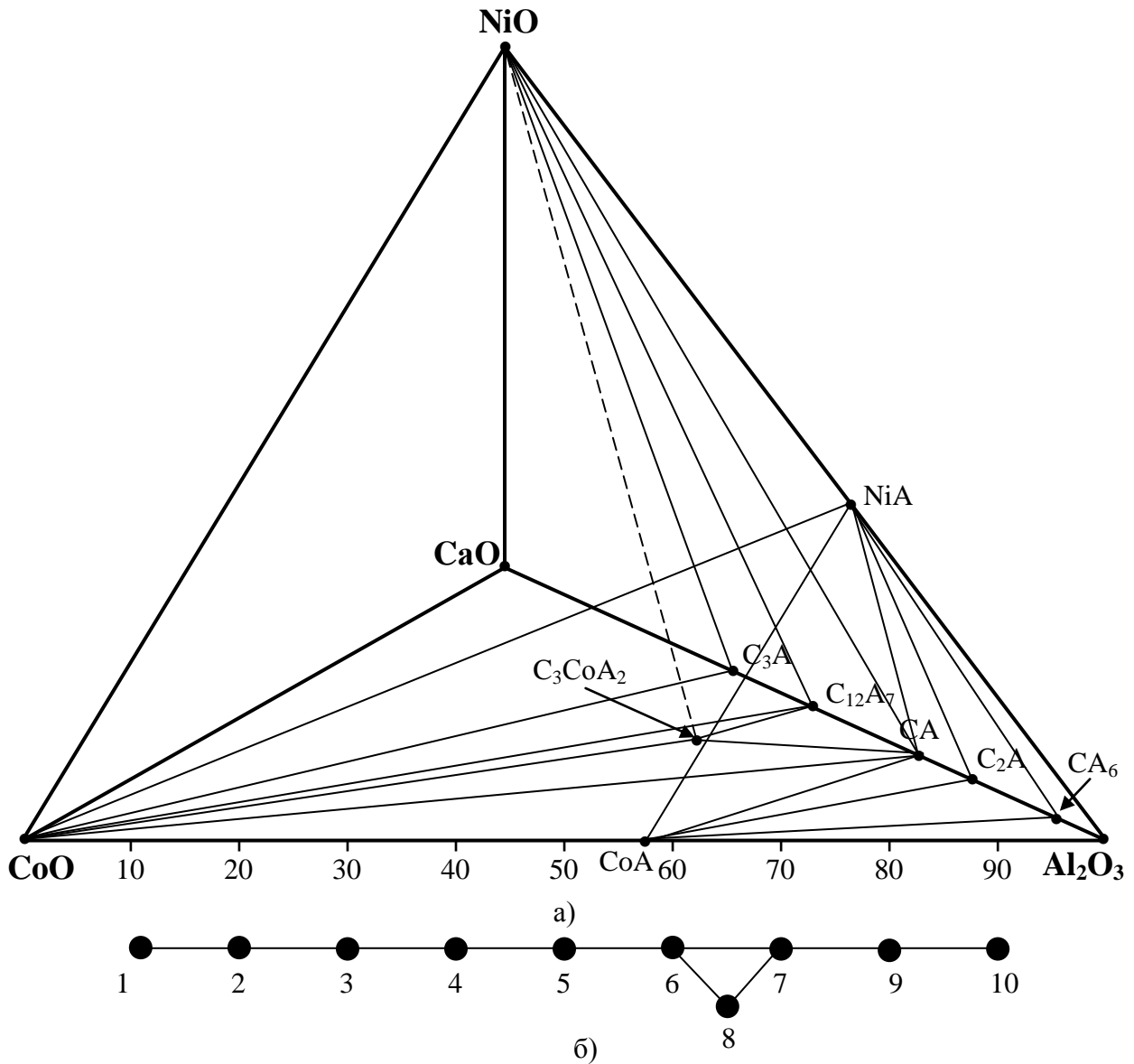


Рисунок 3. (а) – Субсолидусное строение системы CaO – CoO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже 1530 К;

(б) – Топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров.

Таким образом, субсолидусное строение исследуемой системы установлено во всем температурном интервале, как до температуры плавления тройного оксидного соединения Ca<sub>3</sub>CoAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub> при 1530 К, так



и в более высокотемпературной области. Сосуществование фаз, объединенных коннодами, элементарными треугольниками и тетраэдрами, составляет базис для технологического проектирования гетерофазных материалов исследованной системы.

### **Библиографический список:**

1. **П.П. Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной и др.** Химическая технология керамики и огнеупоров / Под. ред. П.П. Будникова и Д.Н. Полубояринова. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1972. – 552 с.
2. **Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.Н. Белый и др.** Технология эмали и защитных покрытий: Учебное пособие / Под ред. Л.Л. Брагиной и А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
3. **U.-M. Chiang, D.P. Birnie, W.D. Kingery** Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering. – New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapore: John Wiley & Sons, Inc. – 1997/ - 522 p.
4. **А.С. Бережной, Я.Н. Питак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев** Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.
5. **Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева** Диаграммы состояния силикатных систем. – Справочник / Вып. 1. Двойные системы. – М.-Л.: Наука, 1965. – 546 с.
6. **S. Klemme, J.C. van Miltenborg** The Heat Capacities and Thermodynamic Properties of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Measured by Adiabatic Calorimetry from  $T=(4 \text{ to } 400) \text{ K}$  // J. Chem. Thermodynamics. – 41 (2009). – P. 842 – 848.
7. **Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др.** Диаграммы состояния силикатных систем. – Справочник / Вып. 3. Тройные системы. – Л.: ЛО «Наука». – 1972. – 448 с.

8. **Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская, Р.М. Ворожбян** Глиноземистые цементы на основе системы CaO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. - № 11-12. – С. 11-14.