

*Г. Н. ШАБАНОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, С. В. ЛЕВАДНАЯ*

### УТОЧНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

Получения глинозёмистых цементов при использовании отходов химической промышленности является актуальным направлением расширения сырьевой базы производства алуминатных цементов. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глинозёмистого цемента, вместо глинозема, отхода катализатора с содержанием 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20 %  $\text{CoO}$ . Для применения кобальтсодержащих отходов проведены исследования по изучению строения трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , которая является физико-химической основой разработки составов глинозёмистых цементов на основе представленных отходов. В статье представлены характеристики бинарных подсистем и трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Приведены результаты исследования субсолидусного строения системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  без учета в твердофазных взаимодействиях тройных соединений. Наличие в системе тройного соединения приводит к изменению субсолидусного строения системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Представлены графические изображения системы в области субсолидуса. Приведены результаты расчета изменения свободной энергии Гиббса от температуры для модельных реакций. В результате проведенных термодинамических и геометро-топологических расчетов на основе сформированной термодинамической базы данных установлена направленность протекания взаимных твердофазных реакций в трехкомпонентной системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  с участием стабильно существующих соединений и трехкомпонентного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , что позволило определить все конноды указанной системы. Рассчитаны основные геометро-топологические характеристики элементарных треугольников и фаз системы. Геометро-топологические характеристики системы технологически важны для прогнозирования степени точности дозировки компонентов, а также необходимого времени их смешения перед синтезом материалов с заданным фазовым составом. Полученные результаты необходимы для дальнейшего анализа твердофазных равновесий, протекающих в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

**Ключевые слова:** система, энергия Гиббса, термодинамическая стабильность, комбинация фаз, триангуляция, субсолидусное строение, геометро-топологические характеристики.

*Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, С. В. ЛЕВАДНА*  
УТОЧНЕННЯ БУДОВИ СИСТЕМИ  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

Отримання глиноземного цементу при використанні відходів хімічної промисловості є актуальним напрямком розширення сировинної бази виробництва алумінатних цементів. На даний момент є можливість використання в складі сировинної суміші для виробництва глиноземного цементу, замість глинозему, відходу катализатора з вмістом 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 20 %  $\text{CoO}$ . Для застосування кобальтвмісних відходів проведені дослідження з вивчення будови трикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , яка є фізико-хімічною основою розробки складів глиноземного цементу на основі представлених відходів. У статті представлені характеристики бинарних підсистем і трикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Наведено результати дослідження субсолидусної будови даної системи без урахування в твердофазних взаємодіях потрійних сполук. Наявність в системі потрійної сполуки призводить до зміни субсолидусної будови системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Представлені графічні зображення системи в області субсолидуса. Наведено результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури для модельних реакцій. В результаті провед. Представлені графічні зображення системи в області субсолидуса ених термодинамічних і геометро-топологічних розрахунків на основі сформованої термодинамічної бази даних встановлена спрямованість протікання взаємних твердофазних реакцій в трикомпонентній системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  за участю стабільно існуючих сполук та трикомпонентної сполуки  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , що дозволило визначити всі конноди зазначеної системи. Розраховані основні геометро-топологічні характеристики елементарних трикутників та фаз системи. Геометро-топологічні характеристики системи технологічно важливі для прогнозування ступеня точності дозування компонентів, а також необхідного часу їх змішування перед синтезом матеріалів з заданим фазовим складом. Отримані результати необхідні для подальшого аналізу твердофазних рівноваг, що протікають в системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

**Ключові слова:** система, енергія Гіббса, термодинамічна стабільність, комбінація фаз, триангуляція, субсолидусна будова, геометро-топологічні характеристики.

*G. N. SHABANOVA, A. N. KOROGODSKA, S. V. LEVADNA*  
REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF THE  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  SYSTEM

Production of alumina cements using chemical industry wastes is an important direction for expanding the raw material base for the production of alumina cements. At the moment, it is possible to use in the composition of the raw mix for alumina cement, instead of alumina, a catalyst waste containing 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 20 %  $\text{CoO}$ . For the use of cobalt-containing wastes, studies have been conducted to study the structure of the ternary system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , which is the physicochemical basis for the development of compositions of aluminous cements based on the presented wastes. The article presents the characteristics of the binary subsystems and the ternary system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . The results of the study of the subsolidus structure of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system without taking into account ternary compounds in solid-phase interactions are presented. The presence of a ternary compound in the system leads to a change in the subsolidus structure of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system. Graphic images of the system in the area of subsolidus are presented. The results of calculating the change in Gibbs free energy versus temperature for model reactions are presented. As a result of the conducted thermodynamic and geometrical - topological calculations based on the formed thermodynamic database, the data set the direction of mutual solid-phase reactions in the three-component  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system with the participation of stably existing compounds and the three-component compound  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ , which made it possible to determine all connodes of this system. The main geometric topological characteristics of elementary triangles and system phases are calculated. Geometrical-topological characteristics of the system are technologically important for predicting the degree of accuracy of the dosage of the components, as well as the required time for mixing them before synthesizing materials with a given phase composition. The obtained results are necessary for the further analysis of solid-phase equilibria occur in the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  system.

**Keywords:** system, Gibbs energy thermodynamic stability, combination of the phases, triangulation, subsolidus structure, geometro-topological character.

**Введение.** В настоящее время большее значение в химической промышленности Украины приобретают неформованные огнеупоры и огнеупорные цементы. К числу наиболее изученных огнеупорных вя-

жущих относится глинозёмистый цемент, который является основой для разработки неформованных огнеупоров. Глинозёмистый цемент обладает весьма ценными свойствами, из которых в первую очередь

следует отметить высокую прочность, жаростойкость, стойкость в агрессивных средах. Производство глинозёмистого цемента связано с определёнными трудностями в связи с отсутствием на Украине месторождений основного компонента (боксита), входящего в состав глинозёмистого цемента. Получение глинозёмистых цементов при использовании отходов химической промышленности является актуальным направлением расширения сырьевой базы производства алюминатных цементов. В данный момент представляется возможность использования в составе сырьевой смеси для глинозёмистого цемента, вместо глинозёма, отхода катализатора с содержанием 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20 %  $\text{CoO}$ .

Однако для применения кобальтсодержащих отходов требуется проведение исследований по изучению строения трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , которая является физико-химической основой разработки составов глинозёмистых цементов на основе представленных отходов.

**Анализ состояния вопроса.** Строение диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  изучено недостаточно и представлено в [1–4]. Бинарные системы, входящие в состав указанной трехкомпонентной системы, изучены достаточно полно. Исследования различных авторов выявили, что в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует 5 термодинамически стабильных соединений:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  [5]. Соединение  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  плавится инконгруэнтно при 1535 °С. Соединение  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  плавятся конгруэнтно при 1456° С и 1605° С. соответственно.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  обладает вязкими свойствами и является основой глинозёмистых цементов. Диалюминат кальция  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  плавится конгруэнтно при 1765 °С. При затворении

водой, обладает слабыми вяжущими свойствами и является основой высокоглинозёмистого цемента. Гексаалюминат кальция  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  входит в состав высокоглинозёмистых цементов, повышая его огнеупорность, не обладает вяжущими свойствами [6].

Система  $\text{CaO} - \text{CoO}$  относится к типу простых эвтектических систем и характеризуется наличием ограниченных твердых растворов на основе  $\text{CoO}$  и  $\text{CaO}$ . Эвтектическое плавление твердых растворов наблюдается при 1350 °С [7].

В системе  $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  существует только одно устойчивое соединение  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  – алюмокобальтовая шпинель, температура плавления, которой 1960 °С., кристаллизуется в кубической системе и обладает высоким показателем светопреломления (выше 1,76) [8]. В шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  атомы  $\text{Co}^{+2}$  занимают тетраэдрическую позицию, а атомы  $\text{Al}^{+3}$  – октаэдрическую позицию.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  является химически и термически стабильным неорганическим пигментом с интенсивной синей окраской.

**Экспериментальная часть.** Для проведения теоретических исследований в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  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  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и тройного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ . В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин, а именно коэффициентов уравнения теплоемкости, результаты, которых представлены в работе [9].

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

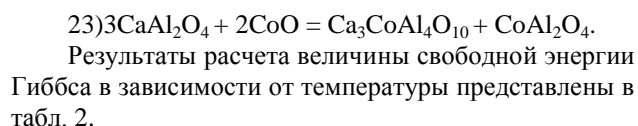
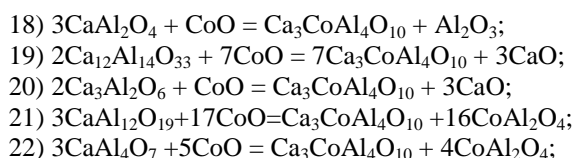
Таблица 1 – Исходные термодинамические данные

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль·К			Источник
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1675,61	50,92	114,77	12,8	35,44	[10]
$\text{CaO}$	635,55	39,75	48,83	4,52	6,53	[10]
$\text{CoO}$	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67	[11]
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	2327,06	114,22	150,67	41,76	33,3	[10]
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	4004,34	177,82	276,52	22,93	74,47	[10]
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	10666,69	308,779	796,97	128,59	205,99	[5, 12]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	19414,43	1044,74	1263,4	274,05	231,38	[10]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3560,58	205,43	260,58	19,16	50,58	[10]
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	1948,9	101,7	154,716	22,343	36,905	[9]
$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	5525,2	321,4	399,28	67,78	45,38	[9]

Термодинамический анализ субсолидусного строения изучаемой трехкомпонентной системы проводился путем сопоставления величины свободной энергии Гиббса в интервале температур 800 – 2000 К по методике, представленной в [10], для следующих модельных реакций обмена:

- 1)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{CoO} = \text{CoAl}_2\text{O}_4 + 3\text{CaO}$ ;
- 2)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 3\text{CoO} = 4\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 3)  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 7\text{CoO} = 7\text{CoAl}_2\text{O}_4 + 12\text{CaO}$ ;
- 4)  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CoO} = \text{CaO} + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 5)  $3\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 6)  $12\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;

- 7)  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 2\text{CoO} = \text{CaO} + 2\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 8)  $3\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 5\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 9)  $12\text{CaAl}_4\text{O}_7 + 17\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 17\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 10)  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 11)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 6\text{CoO} = \text{CaO} + 6\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 12)  $3\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 17\text{CoO} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 17\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 13)  $12\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 65\text{CoO} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 65\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 14)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{CoO} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 + 5\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 15)  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 4\text{CoO} = \text{CaAl}_4\text{O}_7 + 4\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;
- 16)  $3\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{CoO} = \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} + 16\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 17)  $3\text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{CoO} = \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Таблица 2 – Результаты расчета изменения величины свободной энергии Гиббса для реакций системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ 

№	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1	-26,18	-18,75	-11,37	-4,08	3,09	10,11	16,96
2	79,90	83,72	89,45	97,93	109,70	125,17	144,63
3	-24,83	8,71	43,96	81,60	122,05	165,62	212,53
4	25,74	37,51	49,99	63,22	77,25	92,08	107,73
5	103,40	131,295	161,35	193,76	228,65	266,12	306,23
6	333,71	441,46	555,94	677,09	804,89	939,296	1080,28
7	-17,04	-7,69	1,86	11,52	21,22	30,92	40,57
8	-24,96	-4,31	16,96	38,65	60,58	82,63	104,72
9	-179,74	-100,95	-21,59	56,66	132,61	205,37	274,25
10	-18,79	-15,20	-12,13	-9,70	-8,02	-7,16	-7,17
11	-215,899	-194,65	-167,48	-135,06	-97,91	-56,39	-10,80
12	-621,51	-565,199	-491,06	-401,10	-296,80	-179,27	-49,38
13	-2565,95	-2344,51	-2053,68	-1702,34	-1296,91	-842,26	-342,16
14	-217,64	-202,16	-181,47	-156,29	-127,15	-94,46	-58,54
15	-198,85	-186,96	-169,34	-146,58	-119,13	-87,30	-51,37
16	-146,84	-118,26	-76,60	-23,24	40,83	114,88	198,33
17	79,85	94,86	109,13	122,48	134,76	145,91	155,84
18	115,75	143,52	172,94	204,08	236,97	271,67	308,20
19	4,26	31,40	60,71	92,52	127,09	164,65	205,37
20	-44,66	-35,51	-26,63	-18,26	-10,54	-3,57	2,57
21	-641,59	-583,55	-507,91	-416,88	-312,03	-194,56	-65,39
22	-43,84	-21,46	1,30	24,07	46,55	68,55	89,91
23	84,82	114,44	145,99	179,48	214,92	252,33	291,72

Сначала проводились расчеты и анализировались результаты для реакций (1) – (15) (без учета тройного соединения).

Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для реакции (1) указывает на термодинамическую стабильность комбинации фаз  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  по сравнению с менее термодинамически стабильной комбинацией  $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$  в соответствии с положительным значением  $\Delta G$ .

Блок реакций (2) и (3) является определяющим по отношению к существованию фаз  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CoO}$ , что отвечает наличию данной конноды в субсолидусном строении системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ .

Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для блока реакций (4) – (6) указывает на термодинамическое сосуществование исходных соединений из-за положительных значений  $\Delta G$ , поэтому однозначно существует коннода  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO}$ .

Из блока реакций (7) – (10) сосуществующими являются фазы  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoO}$  (по реакциям (7) – (9)) по сравнению с комбинацией фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  по реакции (10) для которой изменение свободной

энергии Гиббса хоть и является отрицательным, однако модульное ее значение является менее высоким по сравнению с данными для реакций (7) – (9) и имеет тенденцию к увеличению в сторону положительных значений.

Анализ результатов расчета для блока реакций (11) – (15) указывает на термодинамическое сосуществование продуктов реакции. Однако модульное суммарное значения  $\Delta G$  для реакций (11) – (13) является меньшим по сравнению со значениями  $\Delta G$  для реакции (6). Поэтому  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  более термодинамически выгодная комбинация фаз, а конноды  $\text{CaO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  существовать не будут. Отсутствует и возможность существования фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  из-за более высокой термодинамической стабильности комбинации  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoO}$ . Из этого блока сосуществующими являются фазы  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Кроме того, замыкание конноды  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  приводит к безальтернативному существованию конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$  из геометро-топологических принципов в псевдосечении  $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Приведенные термодинамические исследования позволяют произвести триангуляцию трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , субсолидусное строение которой приведено на рис 1.

В результате проведенной триангуляции трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  без учета тройных соединений установлено, что она разбивается 6 коннодами на 7 элементарных треугольников.

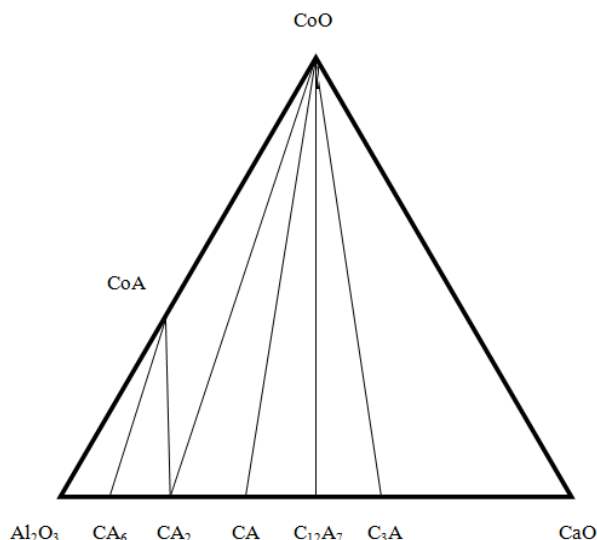


Рис. 1 – Строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  в области субсолидуса без учета тройного соединения

Правильность разбиения системы подтверждается выполнением правила Курнакова [5]:

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

$$7 = 1 + 6 + 2 \cdot 0,$$

где  $\Sigma C_2$  – суммарное число бинарных соединений в рассматриваемой системе, а  $\Sigma C_3$  – суммарное число трехкомпонентных соединений.

Наличие в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  трехкомпонентного соединения  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  требует пересмотра ее строения с учетом следующих твердофазных взаимодействий – реакции (16) – (23).

Из результатов расчетов изменения свободной энергии Гиббса следует, что протекание реакций (1) и (20) обеспечивает стабильность фаз  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CoO}$ .

На основании реакций (2), (3) и (19) сосуществуют фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  и  $\text{CoO}$ .

Блок реакций (4) – (6), а также реакции (18) и (23) являются определяющими по отношению к существованию фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ , что отвечает наличию данной конноды в субсолидусном строении системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ .

Расчет величины энергии Гиббса для реакций (7)–(9), (17), (22) указывает на термодинамическое сосуществование исходных соединений в соответствии с положительным значением  $\Delta G$ . И обеспечивает стабильность комбинации фаз  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoO}$ .

Анализ результатов расчета для блока реакций (11)–(15) указывает на термодинамическое сосуществование продуктов реакции. Однако, сопоставление полученных данных с результатами расчета для реак-

ции (16) показало, что более термодинамически выгодной является комбинация фаз  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$ .

Замыкание конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$  приводит к безальтернативному существованию конноды  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoAl}_2\text{O}_4$  из геометро – топологических принципов. Также в области системы ограниченной фазами  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  тройное соединение  $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  будет сосуществовать с  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  из геометро-топологических принципов триангуляции.

В системе отмечается 9 коннод и 9 элементарных треугольников, что отвечает правилу Н.С. Курнакова.

Полное субсолидусное строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , приведено на рис 2.

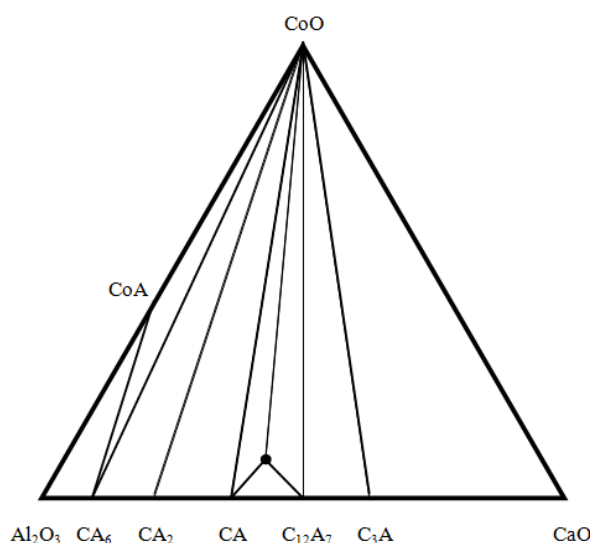


Рис. 2 – Строение трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$  в области субсолидуса с учетом тройного соединения

Результаты расчетов площадей элементарных треугольников системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ , а также степень их асимметрии приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Характеристика элементарных треугольников системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, отн.ед	Степень асимметрии
1	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoAl}_2\text{O}_4$	0,0356	5,04
2	$\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}$	0,0484	2,47
3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CoO}$	0,1317	7,30
4	$\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{CoO}$	0,1391	6,55
5	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{CoO}$	0,0809	4,90
6	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-\text{CoO}$	0,0277	5,88
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-$	0,0219	1,37
8	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CoO}$	0,1373	6,37
9	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{CaO}-\text{CoO}$	0,3774	2,65
$\Sigma$		1,000	—
Max		0,3774	7,30
Min		0,0219	1,37

**Результаты и их обсуждения.** В результате проведенных исследований установлено, что система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  разбивается на 9 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим характеристикам. Максимальную площадь существования имеет элементарный треугольник  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaO} - \text{CoO}$  (0,3774), а минимальную – треугольник  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  – (0,0219).

При анализе степени асимметрии треугольников установлено, что элементарный треугольник  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$  отличается наименьшей степенью асимметрии в системе. Наибольшая вероятность существования фаз  $\text{CoO}$  (0,3029),  $\text{CaO}$  (0,1258) и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (0,1715), входящих в состав треугольника с максимальной площадью.

Результаты геометро-топологического анализа фаз представлены в табл 4.

Таблица 4 – Геометро-топологическая характеристика фаз системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$

Соединение	Со ск. фазами сосущ.	В ск. треуг. сущ.	Площадь существования $S$ , отн.ед.	Вероятность существования, $\omega$ , отн.ед.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2	1	0,0356	0,0119
$\text{CaO}$	2	1	0,3774	0,1258
$\text{CoO}$	8	7	0,9425	0,3142
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	4	3	0,2419	0,0806
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	3	2	0,2708	0,0903
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	4	3	0,2157	0,0719
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	4	3	0,1869	0,0623
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3	2	0,5147	0,1715
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	3	2	0,084	0,028
$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	3	3	0,1305	0,0435
Сумма			3,000	1,000
Max			0,9425	0,3141
Min			0,0356	0,0119

Наибольшая вероятность существования фаз  $\text{CoO}$  (0,3142),  $\text{CaO}$  (0,1258) и  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (0,1715), входящих в состав треугольника с максимальной площадью. Минимальная вероятность существования отмечается у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который представлен только в одном треугольнике с минимальной площадью.

**Заключение.** Геометро-топологические характеристики системы технологически важны для прогнозирования степени точности дозировки компонентов, а также необходимого времени их смешения перед синтезом материалов с заданным фазовым составом.

#### Список литературы

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F. Subsolidus 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. Vol. 166(1). P. 191–196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G. M. 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. Vol. 30, № 1. P. 2–11.

- Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христин Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в субсолидусе системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. № 7–8. С. 3–10.
- Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Рыщенко Т. Д., Корогодская А. Н., Христин Е. В., Левадная С. В. Анализ твердофазных равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Часть 2. Геометро-топологический анализ субсолидусного строения системы  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Огнеупоры и техническая керамика.* 2016. № 7–8. С. 11–14.
- Бережной А. С. *Многокомпонентные системы окислов.* Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
- Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П. *Физикохимические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.* Киев: УМК ВО, 1992. 172 с.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем.* Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Ленинград: Наука, 1965. 546 с.
- Будников П. П., Гинстлинг А. М. *Реакции в смесях твердых веществ.* Москва: Стройиздат, 1971. 488 с.
- Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Левадная С. В. Термодинамические константы некоторых соединений системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ . *Вісник Нац. ун-та «ХПІ»: зб. наук. пр. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* Харків: НТУ«ХПІ». 2017. № 48 (1269). С 98–101.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. *Термодинамика силикатов.* Москва: Стройиздат, 1986. 408 с.
- Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции.* Москва: Химия, 1978. 360 с.
- Логвинков С. М. *Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография.* Харьков: ХНЭУ, 2013. 248 с.

#### References (transliterated)

- Vazquez B., Torres-Martinez L. M., Alvarez N., Vente J. F., Quintana P. Subsolidus 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, Vol. 166(1), pp. 191–196.
- Jacob K. T., Shekhar Ch., Kale G.M. 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, Vol. 30, no. 1, pp. 2–11.
- Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryschenko T. D., Korogodskaya A. N., Hristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogfaznyh ravnesij v sisteme  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Chast' 1. Termodinamicheskij analiz fazovyh ravnesij v subsoliduse sistemy  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of the solid-phase equilibria in the system  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Part 1. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the system subsolidus  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 2016, no. 7–8, pp 3–10.
- Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Ryschenko T. D., Korogodskaya A. N., Hristich E. V., Levadnaya S. V. Analiz tverdogfaznyh ravnesij v sisteme  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Chast' 2. Geometrotologicheskij analiz subsolidusnogo stroeniya sistemy  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [Analysis of the solid-phase equilibria in the system  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Part 2. Geometrotological analysis subsolidus system structure  $\text{CaO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 2016, no. 7–8, pp. 11–14.
- Berezhnoj A. S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multi-component system oxides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 544 p.
- Berezhnoj A. S., Pitak Ya. N., Ponomarenko A. D., Sobol' N. P. *Fizikohimicheskie sistemy tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnyh materialov* [Physical and chemical systems of refractory, nonmetallic and silicate materials]. Kiev, UMK VO Publ., 1992. 172 p.
- Toropov N. A., Barzakovskij V. P., Lapin V. V., Kurceva N. N. *Digrammy sostoyaniya silikatnyh sistem. Spravochnik. Vyp. 1. Dvojnye sistemy* [The diagrams of state of silicate systems. Release I. Dual systems.]. Leningrad, Nauka Publ., 1965. 546 p.
- Budnikov P. P., Ginstling A. M. *Reakcii v smesyah tverdyh veshchestv* [Reactions mixtures of solids]. Moscow, Strojizdat Publ., 1971. 488 p.
- Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Levadnaya S. V. Termodi-

- namicheskie konstanty nekotorykh soedinenij sistemy  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  [Thermodynamic constants of some compounds of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ ]. *Visnyk Nats. tekhn. un-ta «KhPI»: zb. nauk. pr. Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. [Bulletin of the National Technical University, "KhPI": a collection of scientific papers. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology.]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2017, no. 48 (1269), pp 98–101.
10. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Strojizdat Publ., 1986. 408 p.
11. Tret'yakov YU. D. *Tverdofaznye reakcii* [Solid-phase reactions]. Moscow, Himiya Publ., 1978. 360 p.
12. Logvinkov S. M. *Tverdofaznye reakcii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya* [Solid-phase exchange reactions in the ceramic technology: monograph]. Hharkov, Izd. HNEU, 2013. 248 p.

Надійшла (received) 20.10.2018

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Nikolaevna)** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: [alla-korogodskaya@ukr.net](mailto:alla-korogodskaya@ukr.net)

**Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Galina Nikolaevna)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: [gala-shabanova@ukr.net](mailto:gala-shabanova@ukr.net)

**Левадна Світлана Вікторівна (Левадная Светлана Викторовна, Levadna Svetlana Viktorovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; e-mail: [sv.levadna@ukr.net](mailto:sv.levadna@ukr.net)