

*Д-р техн. наук Я. Н. Питак, канд. техн. наук В. В. Песчанская¹,
канд. техн. наук О. Я. Питак, Н. А. Юзенко, В. Г. Дубовис
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;*

*¹Национальная металлургическая академия Украины,
г. Днепропетровск, Украина)*

Строение системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса

Исследование систем, включающих огнеупорные оксиды, оксиды металлов и компоненты металлургических шлаков, представляет значительный интерес как для металлургов, так и для материаловедов-огнеупорщиков [1—7]. Знание строения этих систем позволяет прогнозировать фазовые превращения в процессе получения изделий и службы огнеупоров и определять оптимальные составы и условия эксплуатации огнеупоров. Одной из таких систем, имеющих прикладное значение в технологии тугоплавких неметаллических материалов, является система $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ [1; 3; 7; 8].

Первый вариант разбиения этой системы на элементарные тетраэдры приведен в монографии А. С. Бережного [1]. В 60-е гг. XX в. получены данные о существовании соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$. Это соединение плавится инконгруэнтно при температуре около 1352°C с образованием 97 % расплава и 3 % периклаза. Начало плавления расположено в перевальной точке продолжения пересечения конноды $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}\text{—MgO}$ с кривой, разграничивающей поля первичной кристаллизации этих фаз [5].

Целью данной работы явилось дальнейшее исследование строения системы с привлечением термодинамического метода анализа для уточнения субсолидусного строения системы с учетом нового соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$.

Высокотемпературные взаимодействия в оксидных системах, как правило, происходят в многокомпонентных смесях. Следовательно, представляет интерес оценка температурной границы субсолидусного строения двух-, трех- и всей четырехкомпонентной системы, а также составляющих их элементарных политопов и отдельных псевдосечений.

Для построения кривых ликвидуса в двухкомпонентных эвтектических системах в работах [2; 9; 10] предложено использовать уравнение Эпштейна—Хауленда:

$$T_i = \frac{T_{\text{пл } i}}{1 - \frac{\ln X_i}{N_i}},$$

где: T_i — текущая температура кривой ликвидуса, К; $T_{\text{пл } i}$ — температура плавления i -го компонента, К; X_i — мольная доля i -го компонента; N_i — число атомов в формульной единице i -го компонента.

Степень асимметрии элементарных тетраэдров оценивалась как отношение максимальной (L_{max}) длины ребра к минимальной (L_{min}) по формуле: $K = \frac{L_{\text{max}}}{L_{\text{min}}}$ [4; 9].

Объемы элементарных тетраэдров (V_i) рассчитывались с учетом барицентрических координат путем решения определителя [5; 9]:

$$V_i = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix},$$

где X_i, Y_i, Z_i, T_i — содержание оксидов CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ в соединениях, составляющих элементарный тетраэдр.

Вероятность существования фаз в рассматриваемом концентрационном тетраэдре рассчитывали по формуле:

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{nV_0},$$

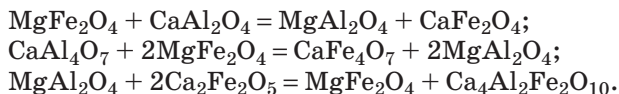
где $\sum V_i$ — суммарный объем элементарных тетраэдров, в которых находится данная фаза, V_0 — объем концентрационного тетраэдра, n — число компонентов в системе, в нашем случае $n = 4$.

В связи с использованием барицентрических координат и евклидовой геометрии длины ребер L между точками с координатами X_1, Y_1, Z_1, T_1 и X_2, Y_2, Z_2, T_2 (где X_i, Y_i, Z_i, T_i — содержание оксидов CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ в соединениях) рассчитывали по формуле [5]:

$$L^2 = (X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2 + (T_2 - T_1)^2 + \\ + (X_2 - X_1)(Y_2 - Y_1) + (X_2 - X_1)(Z_2 - Z_1) + (X_2 - X_1)(T_2 - T_1) + \\ + (Y_2 - Y_1)(Z_2 - Z_1) + (Y_2 - Y_1)(T_2 - T_1) + (Z_2 - Z_1)(T_2 - T_1).$$

При рассмотрении строения системы (трехмерная область) для выявления пар сосуществующих фаз проведен термодина-

мический анализ по методике, описанной в [11], для следующих реакций:



Установлено сосуществование следующих пар фаз: $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_2\text{O}_4$; $\text{CaFe}_4\text{O}_7\text{—}2\text{MgAl}_2\text{O}_4$; $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{—Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$. На основании полученных данных и с учетом фазы $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ установлены следующие конноды, проходящие в трехмерном пространстве:

$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_2\text{O}_4$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_4\text{O}_7$; $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{—Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$; $\text{MgO—Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$; $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{—Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$. Их характеристика (относительная длина конноды и температура появления расплава в сечении) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика коннод системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$

№	Коннода	Относительная длина конноды, ‰	Температура появления расплава, К
1	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_2\text{O}_4$	778	1485
2	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—CaFe}_4\text{O}_7$	819	1500
3	$\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{—Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	574	1665
4	$\text{MgO—Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	826	1670
5	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{—Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$	317	1590

Таким образом, в области субсолидуса система разбивается на 20 элементарных тетраэдров, характеристика которых приведена в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что по степени асимметрии наиболее предпочтительно использовать композиции в области элементарных тетраэдров № 6, 5 (степени асимметрии соответственно 1,6 и 2,7). Исходя из относительного объема элементарного тетраэдра, с технологической точки зрения наиболее перспективными являются композиции в тетраэдрах № 6, 2, 1, 5 (относительные объемы составляют соответственно 264,1; 124,0; 123,2; 83,6‰).

Характеристика отдельных фаз системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ приведена в табл. 3.

Исходя из характеристики соединений системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ наибольшей стабильностью (по показателю вероятности существования) обладают фазы $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$,

Таблица 2

Элементарные тетраэдры системы CaO—MgO—Fe₂O₃—Al₂O₃

№	Фазы элементарного тетраэдра				Относительный объем, %	Степень асимметрии
	a	b	c	d		
1	CaO	MgO	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	123,2	4,2
2	CaO	MgO	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	124,0	3,5
3	MgO	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	45,1	6,4
4	CaAl ₂ O ₄	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	4,2	4,4
5	MgO	CaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	83,6	2,7
6	MgO	MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	264,1	1,6
7	MgO	MgFe ₂ O ₄	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	69,1	3,7
8	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	MgFe ₂ O ₄	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	6,5	3,3
9	CaFe ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	24,7	3,3
10	CaFe ₂ O ₄	CaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	31,2	2,4
11	CaFe ₂ O ₄	CaFe ₄ O ₇	CaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	20,2	7,4
12	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₄ O ₇	CaFe ₄ O ₇	MgAl ₂ O ₄	33,5	5,9
13	CaAl ₄ O ₇	CaFe ₄ O ₇	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	33,2	6,1
14	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₁₂ O ₁₉	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	37,3	7,3
15	CaAl ₁₂ O ₁₉	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ Al ₂ O ₆	Al ₂ O ₃	14,5	7,3
16	CaAl ₁₂ O ₁₉	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ Al ₂ O ₆	Fe ₂ O ₃	9,3	3,8
17	CaFe ₂ O ₄	CaFe ₄ O ₇	MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	16,0	7,4
18	CaFe ₄ O ₇	MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	21,6	6,0
19	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	MgO	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	9,9	9,7
20	CaAl ₂ O ₄	MgO	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	28,8	6,6

MgO, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄ (соответственно 0,2036; 0,1870; 0,1473; 0,1005). Эти же фазы образуют элементарный тетраэдр с наибольшим относительным объемом и наименьшей степенью асимметрии.

Заключение

Таким образом, уточнено строение системы CaO—MgO—Fe₂O₃—Al₂O₃ в области субсолидуса. В системе установлено 20 элементарных тетраэдров. Система имеет 5 внутренних коннод, проходящих в трехмерном пространстве.

Геометро-топологическая характеристика фаз системы
CaO—MgO—Fe₂O₃—Al₂O₃

№	Фаза	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких тетраэдрах присутствует	Объем существования, V, ‰	Вероятность существования, ω
1	CaO	4	2	247,2	0,0618
2	MgO	9	8	747,9	0,1870
3	Fe ₂ O ₃	6	4	101,4	0,0253
4	Al ₂ O ₃	3	1	14,5	0,0036
5	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	5	3	198,8	0,0497
6	CaFe ₂ O ₄	6	5	98,5	0,0246
7	CaFe ₄ O ₇	6	5	124,5	0,0311
8	Ca ₃ Al ₂ O ₆	4	2	169,1	0,0423
9	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	5	3	59,2	0,0148
10	CaAl ₂ O ₄	8	6	201,5	0,0504
11	CaAl ₂ O ₄	5	3	104,1	0,0260
12	CaAl ₁₂ O ₁₉	5	3	61,1	0,0153
13	MgFe ₂ O ₄	7	6	401,9	0,1005
14	MgAl ₂ O ₄	11	12	589,2	0,1473
15	Fe ₂ Al ₂ O ₆	4	2	23,8	0,0059
16	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	4	3	42,9	0,0107
17	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	10	12	814,4	0,2036

Для технологии огнеупорных материалов представляют интерес, с учетом фазового состава, объема и степени асимметрии, составы в элементарных тетраэдрах № 1, 2, 5, 6, 7. Для шпинельных и периклазошпинельных огнеупоров наиболее перспективны композиции в элементарных тетраэдрах MgO—CaAl₂O₄—MgAl₂O₄—Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (№ 5) и MgO—CaAl₂O₄—MgAl₂O₄—Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (№ 6).

В дальнейшем, на основе полученных данных о строении системы, представляет интерес моделирование изменения фазового состава в композициях огнеупор (периклазовый, шпинельный, доломитовый) — шлак, что позволит приблизиться к объяснению причин разрушения огнеупоров в службе при изменении соотношения компонентов и температуры их взаимодействия.

Результаты исследований по строению четырехкомпонентной системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ послужат теоретической основой для дальнейших разработок в области создания новых технологий тугоплавких неметаллических материалов и уточнения строения важнейшей для огнеупорщиков-материаловедов системы $\text{CaO—MgO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Библиографический список

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.
2. *Бережной А. С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1988. — 200 с.
3. *Бережной А. С.* Строение субсолидусной области 6-компонентной системы $\text{CaO—MgO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ / А. С. Бережной // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1979. — Т. 15, № 6. — С. 989—995.
4. *Кордюк Р. А.* Расчет равновесного фазового состава в пятикомпонентной системе $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ / Р. А. Кордюк // Сб. науч. тр. УНИИО. — М. : Металлургия, 1963. — Вып. 7. — С. 162—172.
5. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов / [Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П.]. — К. : УМК ВО, 1992. — 172 с.
6. О геометро-топологической характеристике фаз системы CaO—MgO—FeO—SiO_2 / [Остапенко И. А., Питак Я. Н., Питак О. Я., Рыщенко А. С.] // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП». — Х. : НТУ «ХП». — 2008. — № 39. — С. 120—125. — (Тематич. вип. «Хімія, хімічні технології та екологія»).
7. *Питак Я. Н.* О строении системы CaO—MgO—FeO—SiO_2 и ее значении в технологии огнеупоров / Питак Я. Н., Питак О. Я., Остапенко И. А. // Огнеупоры и техн. керамика. — М. : Меттекс, 2008. — № 11/12. — С. 16—21.
8. *Питак Я. Н.* О строении системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ / Я. Н. Питак, В. В. Песчанская, Н. А. Юзенко // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., г. Харьков, 16—17 апр. 2013 г. : тез. докл. — Х. : Оригинал, 2013. — С. 33—34.
9. *Питак Я. Н.* О строении системы $\text{CaO—MgO—ZnO—Al}_2\text{O}_3$ / Я. Н. Питак, О. Я. Питак, И. А. Остапенко // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 39—45.
10. *Питак Я. Н.* Субсолидусное строение системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO—P}_2\text{O}_5$ / Я. Н. Питак, Ю. В. Чурилова // Стекло и керамика. — 2003. — № 5. — С. 27—29.
11. *Питак Я. Н.* Термодинамический анализ реакций и модель диаграммы плавкости системы $\text{ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ / Я. Н. Питак, Г. В. Лисачук, О. Я. Питак // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП» : зб. наук. пр. — Х. : НТУ «ХП». — 2004. — № 32. — С. 42—46. — (Тематич. вип. «Хімія, хімічна технологія та екологія»).

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.