

УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Гамова О. А.
НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина,
gala-shabanova@ukr.net

Интенсивное совершенствование технологий в химической промышленности требует создания новых или улучшения эксплуатационных свойств уже существующих огнеупорных вяжущих материалов, используемых для футеровки тепловых агрегатов. Экспериментальные исследования, направленные на разработку подобных вяжущих материалов, являются слишком затратными и объемными. В связи с чем им предшествует теоретический метод исследования – термодинамический метод анализа субсолидусного строения многокомпонентных оксидных систем с целью определения оптимальной области получения вяжущих материалов со специальными свойствами.

Система $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ представляет огромный интерес с точки зрения получения на ее основе композиций, обладающих повышенной огнеупорностью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и ионизирующего излучения. Ранее проведенными исследованиями осуществлен анализ твердофазных реакций, протекающих в системе $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с учетом всех стабильных двухфазных комбинаций, а также геометро-топологическая характеристика системы и ее фаз. В результате проведенных теоретических исследований установлено, что оптимальной областью получения специальных материалов является область, ограниченная точками составов $\text{CoO-BaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$, так как именно этот треугольник имеет наибольшую площадь и фазы с наибольшей вероятностью существования. Однако разбиение данной системы на элементарные треугольники проводилось без учета наличия в системе каких-либо соединений кроме исходных оксидов и известных бинарных соединений.

Из литературных данных известно, что в аналогичной кальциевой системе $\text{CaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ существует трехкомпонентное соединение $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$, в связи с чем было сделано предположение, что в рассматриваемой тройной системе $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ также возможно существование трехкомпонентного соединения $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. С этой точки зрения интерес представляет проведение термодинамической оценки вероятности существования трехкомпонентного соединения состава $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ в системе $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$.

С этой целью рассчитан состав вероятно существующего трехкомпонентного соединения, который находится на конноде $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{ – Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Произведена оценка температуры и состава эвтектик в бинарном сечении $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{ – Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. В результате проведенных расчетов установлено, что состав эвтектики сечения $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{ – Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ близок к составу трехкомпонентного соединения ($\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{ – 85 масс. \%}$; $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{ – 15 масс. \%}$). Таким образом, температура плавления

трехкомпонентного соединения $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ близка к температуре плавления эвтектики и составляет 1946 К.

В связи с отсутствием литературных данных об основных термодинамических характеристиках данного соединения рассчитана стандартная энтальпия образования трехкомпонентного соединения, стандартная энтропия и коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры по методу Ландия Н. А. как для сложного кислородного соединения, состоящего из твердых оксидов, не имеющего полиморфных превращений. Таким образом, имея все необходимые данные, рассчитана зависимость величины свободной энергии Гиббса в интервале температур 800-2000 К для реакций образования соединения $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ из чистых оксидов бария, кобальта и алюминия; из углекислого бария и оксидов алюминия и кобальта; из бинарных соединений CoAl_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, а также из $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, BaAl_2O_4 , и CoO , так как именно в этом треугольнике предполагается расположение соединения $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Кроме того, рассчитана вероятность образования бинарных соединений из углекислого бария и оксидов алюминия и кобальта.

Анализ соответствующих реакций показывает, что трехкомпонентное соединение $\text{Ba}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ образуется как из чистых оксидов бария, кобальта и алюминия; так и из углекислого бария и оксидов алюминия и кобальта во всем интервале температур, а из CoAl_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ не образуется.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что более предпочтительным с точки зрения термодинамики является образование трехкомпонентного соединения из углекислого бария и оксидов алюминия и кобальта, чем из бинарных соединений. Из этого следует, что для выбора оптимальной области необходимо дополнительное исследование субсолидусного строения системы $\text{BaO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ с учетом тройного соединения и экспериментальное подтверждение его наличия в данной системе.