

тости, в ухудшении горения кремния отсюда неравномерное распределение частиц несгоревшего кремния в наплавке. Образец, полученный из смеси без алюминия плохо спечён, муллита в нём меньше и он хуже кристаллизован.

Таблица 2

Примерное количественное соотношение фаз, %

№ образца	β-кristобалит	Изотропное вещество (метакристобалит и/или стеклофаза)	Муллит	Si металлический	кварц
1	40 – 45	35 – 40	12 – 15	5 – 6	следы
2	30 – 35	35 – 45	19 – 21	3 – 4	–

Из вышесказанного следует, что выведение алюминия обладающего иницирующим свойством, из состава смесей для восстановления динасовых огнеупоров коксовых батарей не целесообразно, так как ухудшается целый ряд показателей материала наплавки.

Список литературы: 1. Факельное торкретирование футеровки кислородных конвертеров / Е.Д. Штепа, А.А. Ярмаль, В.М. Червоненко, Е.Е. Бердичевский, В.Н. Муравьев. – К.: Техніка, 1984. – 148 с. 2. Лазовский В.А. Торкретирование металлургических печей. – М.: Металлургия, 1968. – 170 с. 3. Великин Б.А. Торкретирование металлургических печей. – М.: Металлургия, 1972. – 280 с. 4. Журавлев Г.И., Кириш М.В. Защитные высокотемпературные покрытия. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1972. – 253 с. 5. Смирнов Н.С. Температурустойчивые защитные покрытия. – Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1968. – 152 с. 6. Сухоруков В. И., Швецов В.И., Чемарда Н.А. Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых батарей. – Екатеринбург: ВУХИН, 2004. – 483 с. 7. Аксельрод Л.М. Служба огнеупоров: [Справочник] / И.Д. Кащеева, Е.Е. Гришенкова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 656 с. 8. А.Н. Манкевич, С.В. Горбатко. Разработка и совершенствование метода керамической наплавки // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2004. – С. 107 – 110. 9. Патрушев А.Н., Неволин В.М. Горячие ремонты коксовых печей керамической наплавкой и смесями СВС. // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 16 – 19. 10. К вопросу внедрения ремонта футеровок промышленных печей методом керамической наплавки // Металлургическая промышленность и горнорудная промышленность; Баланов В.Г., Старовойт А.Г., Збыковский И.И., Власов Г.А., Рябов А.И., Чубенко А.Н. – Днепропетровск, 2000. – № 2. – С. 35 – 38. 11. Приходько Ю.Е., Питак Я.М., Рищенко О.С. Фазообразование під час гарячого ремонту шамотної кладки. // Українська науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». – Дніпропетровськ, 2006. – С. 114.

Поступила в редколлегию 13.10.08

УДК 666.76

И.А. ОСТАПЕНКО, аспирант; **Я.Н. ПИТАК**, докт. техн. наук;

О.Я. ПИТАК, канд. техн. наук;

А.С. РЫЩЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ»

О ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

В роботі наведені результати досліджень субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$. В системі встановлено 12 внутрішніх конод. Система розбивається на 33 елементарних тетраедра, для яких розраховані відносні об'єми та ступінь асиметрії. Наведена геометро-топологічна характеристика фаз системи.

In work the results of research of $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ system subsoliduse structure have been given. In system 12 internal connodes have been established. The system is broken up on 33 elementary tetrahedrons, for which comparative volumes and degree of asymmetry have been calculated. The geometro-topological characteristic of system phases has been given.

Система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ имеет существенное прикладное значение при разработке технологии различных видов тугоплавких неметаллических материалов, особенно при рассмотрении вопросов службы огнеупоров в металлургических агрегатах и изучении фазового состава металлургических шлаков [1 – 8]. Система включает огнеупорные соединения (MgO , CaO , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4) и соединения входящие в состав металлургических шлаков ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, Ca_2SiO_4 , CaMgSiO_4 , FeO , Fe_2SiO_4 и др.).

Полное разбиение системы впервые было представлено в монографии А.С. Бережного «Многокомпонентные системы окислов» (1970 г.) [1]. Для проведения разбиения автором сделан ряд допущений – принято сосуществование следующих пар фаз: $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{CaFeSiO}_4 - \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{FeO} - \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{FeO} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{FeO} - \text{CaMgSiO}_4$, $\text{FeO} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$. В работе также не учтено новое соединение $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ (фаза «Т»), которое было обнаружено позже [4]. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ с учетом этой фазы представлена в работах [2, 3].

Целью работы явилось установление геометро-топологических характеристик фаз системы с учетом новых данных по сосуществованию фаз и строению системы.

Одним из важнейших геометрических показателей элементарного тетраэдра является его относительный объем, который рассчитывается путем решения определителя по формуле (1):

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

где X_i , Y_i , Z_i , T_i – содержание оксидов CaO, MgO, FeO, SiO₂ в соединениях, составляющих элементарный тетраэдр.

Степень асимметрии элементарных тетраэдров оценивалась, как отношение максимальной (L_{\max}) длины ребра к минимальной (L_{\min}) по формуле (2): $K = L_{\max} / L_{\min}$.

К геометро-топологическим характеристикам фаз системы относятся следующие показатели: в скольких тетраэдрах присутствует данная фаза, со сколькими фазами сосуществует, объем существования ($\sum V_i$, суммарный объем всех элементарных тетраэдров, в которых присутствует данная фаза), вероятность существования (ω).

Вероятность существования фаз в рассматриваемом концентрационном тетраэдре рассчитывается по формуле (3):

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{n \cdot V_0}, \quad (3)$$

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 $n = 4$.

Термодинамический анализ реакций в системе позволил установить следующие сосуществующие пары фаз (конноды проходящие в трехмерном пространстве): Ca₇Mg(SiO₄)₄ – FeO; Ca₃MgSi₂O₈ – FeO; CaMgSiO₄ – FeO; Fe₂SiO₄ – CaMgSiO₄; Fe₂SiO₄ – CaMgSi₂O₆; Fe₂SiO₄ – Ca₂MgSi₂O₇; FeSiO₃ – CaMgSi₂O₆; Ca₇Mg(SiO₄)₄ – Ca₂FeSi₂O₇; Ca₇Mg(SiO₄)₄ – CaFeSiO₄; Ca₃MgSi₂O₈ – Ca₂FeSi₂O₇; Ca₂MgSi₂O₇ – Ca₂FeSi₂O₇; CaMgSi₂O₆ – CaFeSi₂O₆. Установлено также, что комбинация фаз

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ образует “заполненный контур”, а $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaFeSiO}_4$ образует “пустой контур”, пронизанный коннодой $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ [10].

Таким образом система разбивается на 33 элементарных тетраэдра (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика элементарных тетраэдров системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

№	Элементарные тетраэдры	Объем V_i , %	Степень асимметрии, К
1	2	3	4
1	$\text{C} - \text{M} - \text{C}_3\text{S} - \text{F}$	263,1	3,8
2	$\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$	85,7	11,7
3	$\text{C}_2\text{S} - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{M} - \text{F}$	29,1	15,5
4	$\text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{M} - \text{F}$	30,5	14,8
5	$\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{CMS} - \text{M} - \text{F}$	65,5	6,9
6	$\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$	153,0	3,0
7	$\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{S}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{FS}_2$	1,0	4,4
8	$\text{C}_3\text{S}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$	2,4	3,9
9	$\text{C}_3\text{S}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$	3,5	2,2
10	$\text{CS} - \text{CMS}_2 - \text{S} - \text{CFS}_2$	26,0	2,3
11	$\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{S} - \text{FS}$	56,6	2,3
12	$\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$	31,3	3,8
13	$\text{C}_2\text{S} - \text{CFS} - \text{F} - \text{C}_7\text{MS}_4$	6,2	13,7
14	$\text{C}_2\text{S} - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{CFS} - \text{C}_7\text{MS}_4$	1,5	5,7
15	$\text{CFS}_2 - \text{FS} - \text{F}_2\text{S} - \text{CMS}_2$	6,8	3,6
16	$\text{CFS}_2 - \text{FS} - \text{S} - \text{CMS}_2$	22,9	2,3
17	$\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{MS}_2$	1,1	3,4
18	$\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{FS} - \text{F}_2\text{S}$	16,7	3,8
19	$\text{CMS} - \text{CMS}_2 - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$	40,2	4,4
20	$\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S} - \text{F}$	60,5	2,9
21	$\text{CMS} - \text{CFS} - \text{F}_2\text{S} - \text{F}$	22,7	2,8
22	$\text{CMS} - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{F}$	14,0	5,8
23	$\text{CMS} - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{MS}_2$	3,7	3,7
24	$\text{C}_7\text{MS}_4 - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{F}$	6,5	12,7
25	$\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{CFS}$	1,5	5,1
26	$\text{CFS}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$	4,1	2,2
27	$\text{CFS}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{CMS}_2$	5,7	2,1
28	$\text{F}_2\text{S} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{CFS}$	3,1	4,7

Продолжение табл. 1.

1	2	3	4
29	$F_2S - C_2MS_2 - CMS - CFS$	6,0	6,3
30	$F_2S - C_2MS_2 - CMS - CMS_2$	10,4	6,3
31	$F_2S - C_2MS_2 - C_2FS_2 - CFS_2$	7,0	4,8
32	$F_2S - C_2MS_2 - CMS_2 - CFS_2$	9,8	4,3
33	$C_3MS_2 - C_2FS_2 - C_2MS_2 - CFS$	1,9	3,6
	Суммарный объем	1000.0	–

Геометро-топологическая характеристика фаз системы $CaO - MgO - FeO - SiO_2$ приведена в табл. 2.

Таблица 2

Геометро-топологическая характеристика фаз системы $CaO - MgO - FeO - SiO_2$

№	Фаза	В скольких тетраэдрах присутствует	Со сколькими фазами сосуществует	Объем существования $\sum V_i, \%$	Вероятность существования, ω
1	CaO	1	3	263,1	0,0658
2	MgO	6	8	626,9	0,1567
3	FeO	11	10	736,9	0,1842
4	SiO ₂	3	5	105,6	0,0264
5	Ca ₃ SiO ₅	2	4	348,8	0,0872
6	Ca ₂ SiO ₄	5	7	123,4	0,0308
7	Ca ₃ Si ₂ O ₇	3	5	6,9	0,0017
8	CaSiO ₃	4	6	39,4	0,0098
9	Mg ₂ SiO ₄	4	6	285,1	0,0713
10	MgSiO ₃	3	5	104,6	0,0262
11	Fe ₂ SiO ₄	11	10	214,3	0,0536
12	FeSiO ₃	4	5	103,0	0,0257
13	Ca ₇ MgSi ₄ O ₁₆	9	8	79,7	0,0199
14	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	8	7	124,7	0,0312
15	CaMgSiO ₄	9	8	376,0	0,0940
16	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	12	10	58,6	0,0147
17	CaMgSi ₂ O ₆	10	9	226,4	0,0566
18	Ca ₂ FeSi ₂ O ₇	10	9	27,0	0,0068
19	CaFeSiO ₄	10	8	67,1	0,0168
20	CaFeSi ₂ O ₆	7	7	82,3	0,0206

Из табл. 2 видно, что наибольшей вероятностью существования в дан-

ной системе обладают фазы: FeO (0,1842), MgO (0,1567), CaMgSiO₄ (0,0940), Ca₃SiO₅ (0,0872), Mg₂SiO₄ (0,0713), CaO (0,0658). Эти же фазы образуют элементарные тетраэдры с наибольшим относительным объемом: C – M – C₃S – F (263,1‰), CMS – M₂S – M – F (153,0 ‰). Учитывая также и низкую степень асимметрии этих тетраэдров – 3,8 и 3,0 (рисунок) соответственно композиции на основе составов этих тетраэдров являются наиболее технологичными в рассматриваемой системе.

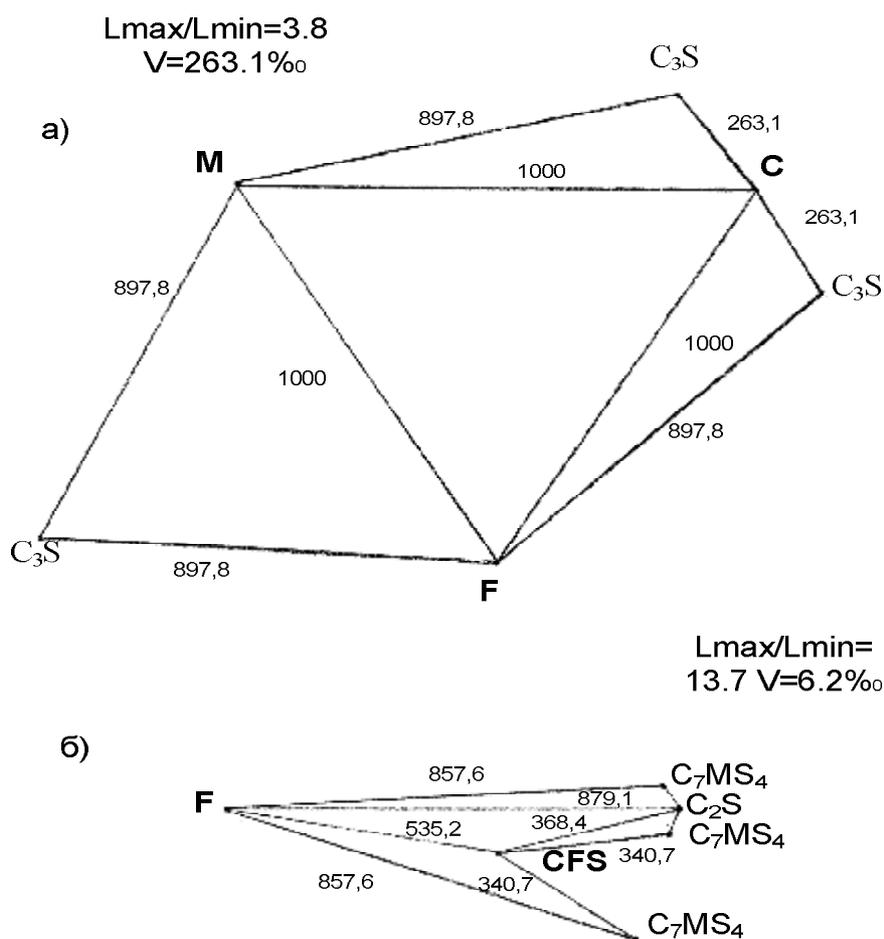


Рисунок. Развертка элементарных тетраэдров CaO – MgO – FeO – Ca₃SiO₅ (а) и Ca₇MgSi₄O₁₆ – Ca₂SiO₄ – CaFeSiO₄ – FeO (б) системы CaO – MgO – FeO – SiO₂

Уточнено строение системы CaO – MgO – FeO – SiO₂. В системе установлено 33 элементарных тетраэдра. Система имеет 12 внутренних конноид, проходящих в трехмерном пространстве. Установлена взаимосвязь элементарных тетраэдров, которая осуществляется при помощи 48 ребер (трехкомпонентных сечений).

Установлено, что наибольшей вероятностью существования в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ обладают фазы: FeO (0,1842), MgO (0,1567), CaMgSiO_4 (0,0940), Ca_3SiO_5 (0,0872), Mg_2SiO_4 (0,0713), CaO (0,0658). Показано, что наиболее технологичными в рассматриваемой системе являются композиции на основе элементарных тетраэдров $\text{C} - \text{M} - \text{C}_3\text{S} - \text{F}$ (263,1 ‰), $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$ (153,0 ‰).

В дальнейшем, на основе полученных данных о строении системы, представляет интерес моделирование изменения фазового состава в композициях периклазовый огнеупор – шлак, форстеритовый огнеупор – 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 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ послужат теоретической основой для дальнейших разработок в области создания новых технологий тугоплавких неметаллических материалов.

Список литературы: 1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 2. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наукова думка, 1988. – 196 с. 3. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов; *А.С. Бережной, Я.Н. Пытак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев.* – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с. 4. *Saalfeld H.* Kristallographische Untersuchungen die Verbindungen $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$ (Phase T) in System $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$. // *Ber. Dtsch. keram. Ges.* – 1974. – 51, № 10. – S. 295 – 298. 5. *Пытак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В.* Расчетные методы построения диаграмм эвтектических систем с применением ЭВМ // *Компьютер: наука, техника, технология, здоровье: Междунар. науч.-техн. конф.* – Харьков – Мишкольц, 1993. – С. 142 – 143. 6. *Лисачук Г.В., Пытак Я.Н., Пытак О.Я.* О строении некоторых областей системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного”.* – Харків: Каравела, 2003. – С. 139 – 145. 7. Термодинамика силикатов; *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.П.* – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 8. *Пытак Я.Н., Чурилова Ю.В.* Субсолидусное строение системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$. // *Стекло и керамика* – 2003. – № 5. – С. 27 – 29. 9. *Пытак Я.Н., Пытак О.Я., Остапенко И.А.* О строении системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”.* – Харків: Каравела, 2007. С. 39 – 45. 10. *Могила Л.Г., Остапенко И.А., Пытак О.Я., Пытак Я.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ // *Збірка тез доповідей II Всеукраїнської конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення».* – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 67.

Поступила в редколлегию 13.10.08