

УДК 666.946

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.3.2/19>**Христич О.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Корогодська А.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Шабанова Г.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Логвінков С.М.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

Волобуєв М.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ОЦІНКА ТЕМПЕРАТУР ТА СКЛАДІВ ЕВТЕКТИК ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ ПЕРЕРІЗІВ СИСТЕМИ $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Проведена оцінки максимальних температур та складів евтектик перерізів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, які можуть бути використані в різних галузях промисловості для захисних ділянок теплових агрегатів або для виготовлення жаростійких конструкцій, виробництва вогнетривів. Одним із перспективних напрямів створення нових видів вогнетривких в'язучих є часткова або повна заміна складових глиноземистого цементу на інші оксиди. Система становить інтерес з погляду розроблення в'язучих з використання відходів, подібних за своїм складом із кондиційною сировиною без зниження їхніх експлуатаційних характеристик, тобто є фізико-хімічною основою розроблення складів глиноземистих цементів на основі ресурсозберігаючої технології. Для побудови поверхонь ліквідусу бінарних і потрійних евтектичних систем використовували метод Епштейна-Хауланда, який широко використовують у технології тугоплавких неметалевих силікатних матеріалів. За результатами розрахунків визначено, що потрійні перерізи $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ а також псевдобінарні перерізи, що входять до їх складу $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ та $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ є оптимальними з точки зору розробки складів вогнетривких матеріалів з комплексом заданих властивостей. Розрахункові відомості мають важливе значення для практики обґрунтованого вибору температур спікання досліджуваних складів композицій. На підставі виконаних розрахунків та проведеного аналізу температур і складів евтектик дво- і трикомпонентних перетинів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, встановлено що, композиції досліджених бінарних та потрійних перерізів можуть бути використані за температур понад 1550 °С. Встановлена перспективність використання розрахунків дослідження для прогнозування нових композиційних матеріалів, на основі більш багатоконпонентних оксидних систем, в які система $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ входить, як складова частина.

Ключові слова: склад евтектик, температура спікання, шпінельвмісні глиноземні матеріали, композиційні матеріали, багатоконпонентні оксидні системи.

Постановка проблеми. Композиційні матеріали є синонімом технічного прогресу у зв'язку з використанням їх у різних галузях промисловості України. Однак, безліч питань, пов'язаних з максимальною реалізацією властивостей цих матеріалів, ще недостатньо вивчені, що особливо позначається у виробництвах, де до матеріалів висуваються спеціальні вимоги: висока міцність, термостійкість, вогнетривкість та ін. У цьому напрямі відомі розробки провідних країн у галузі створення композиційних матеріалів з високими функціональними показниками, тому проблема

створення вітчизняних тугоплавких шпінельвмісних глиноземних матеріалів за ресурсощадною технологією, є актуальною та дозволяє вирішити екологічні проблеми забруднення довкілля [1; 2].

Вогнетривкі модифіковані композиції на основі сполук системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ пропонується використовувати як заповнювачі для неформованих матеріалів, які експлуатуються при дії високих температур у відповідних захисних ділянках теплових агрегатів або для виготовлення жаростійких конструкцій, що вимагає проведення оцінки максимальних температур експлуатації.

Знання температур та складів евтектик важливе і для прогнозу температур синтезу матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Оскільки модифіковані композиційні матеріали, отримані на основі сполук системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, під час експлуатації повинні зберігати свої властивості при тривалому впливі критично високих температур, проведено оцінку максимальних температур і складів евтектик бінарних та потрійних перерізів даної системи.

Для побудови поверхонь ліквідусу бінарних систем обрано методику Епштейна – Хауленда. Евтектики у потрійних перерізах розраховано за методикою, основою на розв’язуванні системи нелінійних рівнянь [3; 4]. Подібні методи розрахунку широко використовуються в технології тугоплавких неметалевих матеріалів.

З аналізу літературних даних та проведених раніше геометро-топологічних досліджень даної системи встановлено [6], що сполуки трикомпонентної системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, а саме: Al_2O_3 , NiO , CoO , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , що входять до складу потрійних перерізів $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO}$, відрізняються високими імовірностями існування. Елементарний трикутник $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, що включає коноду $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, має мінімальну площу, також цей елементарний трикутник відрізняється низьким ступенем асиметрії і під час синтезу матеріалів із заданим фазовим складом у його концентраційній області не потрібні спеціальні заходи щодо точності дозування вихідних інгредієнтів. Значні площі

двох інших елементарних трикутників і невисокий ступінь асиметрії також вказують на відсутність істотних ризиків відхилення від заданого фазового складу синтезованих матеріалів через підготовчі технологічні стадії. Алюмокобальтова шпінель співіснує з усіма сполуками в системі $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, що забезпечує її максимальну ймовірність у складі будь-яких трифазних комбінацій фаз. Алюмонікелева шпінель має меншу ймовірність існування [6].

Постановка завдання. Метою даного дослідження є розрахунок температур та складів евтектик полікомпонентних перерізів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ та аналіз отриманих результатів, для визначення максимальної температури синтезу та використання вогнетривких модифікованих композицій на основі сполук визначеної системи.

Виклад основного матеріалу. Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик наведено в табл. 1.

Характеристики евтектичних точок досліджуваних полікомпонентних перерізів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ наведено в табл. 2.

Схематичні зображення ліній ліквідусу подвійних (рис. 1а, б) та потрійних (рис. 2а, б, в) перерізів області системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представлені на рис. 1, 2.

Аналіз отриманих результатів показує, що композиції бінарних перерізів можуть бути використані за температур 1600–1700 °С. Як видно з представлених результатів (рис. 1, табл. 2) найбільшу температуру має евтектика, розташована на ребрі $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (1795 °С).

Таблиця 1

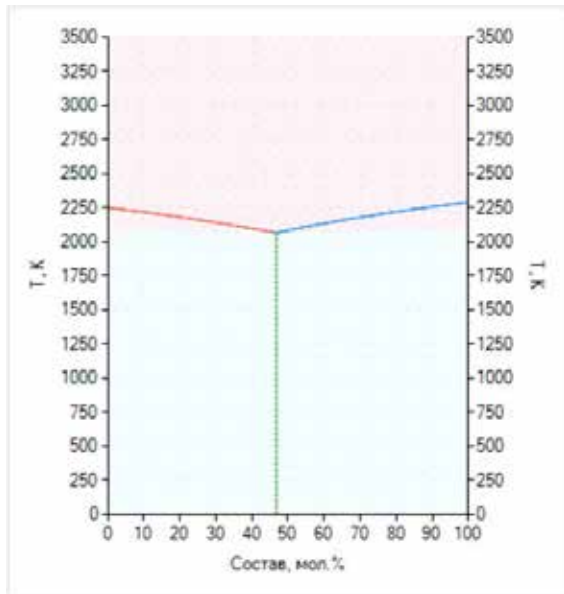
Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик полікомпонентних перерізів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Сполука	Температура		Кількість атомів в сполуці, N
	K	°C	
NiO	2228	1955 [6]	2
CoO	2078	1805 [7]	2
Al_2O_3	2326	2053 [8]	5
NiAl_2O_4	2293	2020 [9]	7
CoAl_2O_4	2253	1980 [9]	7

Таблиця 2

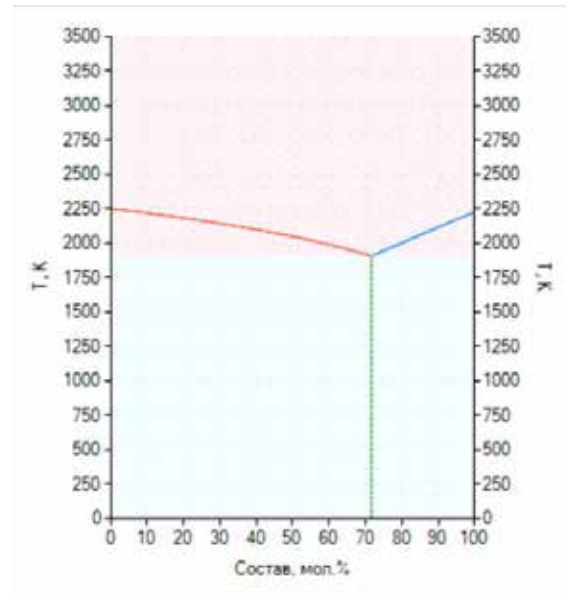
Характеристики евтектичних точок полікомпонентних перерізів системи $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

№	Переріз	Температура плавлення		Склад евтектик, мол. %		
		K	°C	X1	X2	X3
	$\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$	2068	1795	46,70	53,30	–
	$\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$	1909	1636	71,60	28,40	–
	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1947	1674	37,82	33,32	28,86
	$\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1823	1550	64,21	19,27	16,53
	$\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CoO}$	1566	1295	42,97	4,65	52,37



X(NiAl ₂ O ₄)	46,70	мол. %	■
X(CoAl ₂ O ₄)	53,30	мол. %	■
Te2	2 068,05	K	

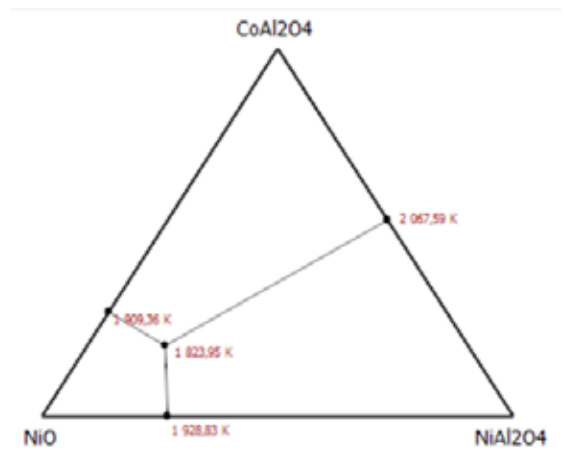
а) переріз NiAl₂O₄ – CoAl₂O₄



X(NiO)	71,60	мол. %	■
X(CoAl ₂ O ₄)	28,40	мол. %	■
Te2	1 909,11	K	

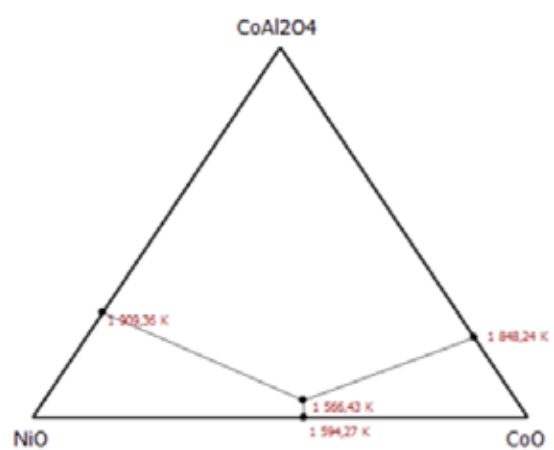
б) переріз NiO – CoAl₂O₄

Рис. 1. Лінії ліквідусу подвійних перерізів системи CoO – NiO – Al₂O₃



NiO - CoAl ₂ O ₄ - NiAl ₂ O ₄			
NiO	64,21	мол. %	
CoAl ₂ O ₄	19,27	мол. %	
NiAl ₂ O ₄	16,53	мол. %	
Te3	1 823,95	K	

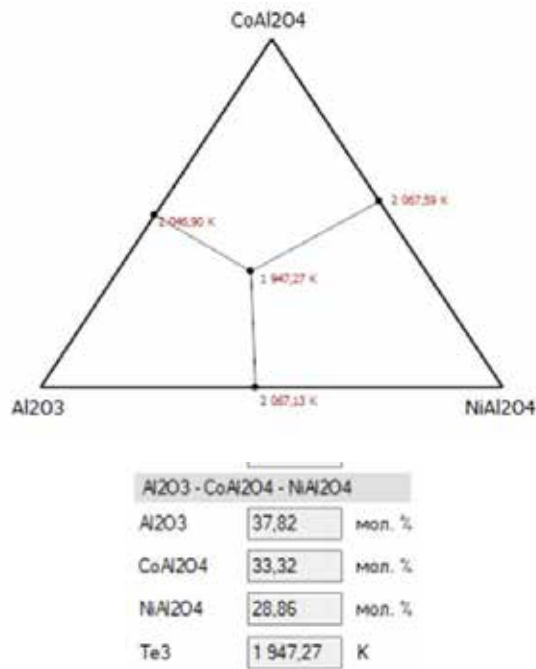
а) переріз NiO – CoAl₂O₄ – NiAl₂O₄



NiO - CoAl ₂ O ₄ - CoO			
NiO	42,97	мол. %	
CoAl ₂ O ₄	4,65	мол. %	
CoO	52,37	мол. %	
Te3	1 566,43	K	

б) переріз NiO – CoAl₂O₄ – CoO

Рис. 2. Лінії ліквідусу потрійних перерізів системи CoO – NiO – Al₂O₃



в) переріз $Al_2O_3 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4$

Рис. 2, аркуш 135

Для потрібних перерізів дані температури є зниженими (рис. 2, табл. 2) за рахунок присутності у їх складі оксидів, що складають трикомпонентну систему, тому температури експлуатації матеріалів на їх основі складають 1550–1650 °С.

Виключення складає потрібний переріз $NiO - CoAl_2O_4 - CoO$, композиції якого не відносяться до вогнетривких, тому неможливо рекомендувати композиції даного перерізу використовувати у складі композиційних матеріалів.

З представлених результатів видно, що потрібні перерізи $NiO - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4$ (температура плавлення евтектики – 1550 °С), $Al_2O_3 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4$ (температура плавлення евтектики – 1674 °С), а також псевдобінарні перерізи, що входять до їх складу ($NiAl_2O_4 - CoAl_2O_4$ з температурою евтектики 1795 °С та $NiO - CoAl_2O_4$ – з температурою евтектики 1636 °С) є оптимальними з точки зору розробки складів вогнетривких бетонів з комплексом заданих властивостей. Розрахункові відомості мають важливе значення для практики обґрунтованого вибору температур спікання досліджуваних складів композицій.

Висновки. Таким чином, на підставі виконаних розрахунків та проведеного аналізу температур і складів евтектик дво- і трикомпонентних перетинів системи $CoO - NiO - Al_2O_3$, визначено що, композиції досліджених бінарних та потрібних перерізів можуть бути використані за температур понад 1550 °С.

Доведено використання складів раціональної області для отримання матеріалів з підвищеною температурою експлуатації, які можуть бути використані в різних галузях промисловості для захисних ділянок теплових агрегатів або для виготовлення жаростійких конструкцій, виробництва вогнетривів; виробництва емалей; високотемпературних каталізаторів; конструкційної та функціональної кераміки. Крім того, система $CoO - NiO - Al_2O_3$ входить як складова частина до складу більш багатоконпонентних оксидних систем, без повного вивчення яких, втрачається можливість прогнозування нових композиційних матеріалів. Розрахункові відомості також мають важливе значення для практики обґрунтованого вибору температур спікання досліджуваних складів композицій.

Список літератури:

1. Vert T., Smith J.D. Refractory Material Selection for Steelmaking. Wiley & Sons, 2016. 390 p.
2. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. : у 2 ч. / О.Ю. Федоренко та ін. Харків : Підручник НТУ «ХП», 2013. Ч. 2: Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ. 326 с.

3. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2013. 1187 p.
4. Логвінков С.М., Борисенко О.М., Цапко Н.С., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Шумейко В.М. Розрахункова оцінка ступеня складності субсолідусної будови трикомпонентних фізико-хімічних систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. № 2 (4). С. 57–67.
5. Христин О.В., Корогодська А.М., Шабанова Г.М., Логвінков С.М. До питання про співіснування нікелевої і кобальтової шпинелі. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Харків : НТУ «ХПІ», 2024. № 1 (11). С. 50–56.
6. Kuznetsov, V. & Materials Science International Team (MSIT®, ed. Effenberg, G.) (1993) Al-Ni-O Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in Springer Materials. https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_014303_01
7. Zaharko O., Christensen N. B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stuhr U., Niedermayer C., Yokaichiya F. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet CoAl_2O_4 . *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. Iss.9. P. 094403
8. Shackelford J.F., Doremus R.H. Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing. New York (NY, USA): Springer Science+Business Media, 2008. 201 p.
9. Klemme S., Miltenburg J.C. The heat capacities and thermodynamic properties of NiAl_2O_4 and CoAl_2O_4 measured by adiabatic calorimetry from $T = (4 \text{ to } 400) \text{ K}$. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009. Vol. 41, P. 842–848

Khrystych O.V., Korohodska A.M., Shabanova H.M., Logvinkov S.M., Volobuyev M.M.

ESTIMATION OF TEMPERATURES AND COMPOSITIONS OF EUTECTICS OF POLYCOMPONENT SECTIONS OF THE SYSTEM $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

The maximum temperatures and compositions of the eutectics of the cross-sections of the $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system were estimated, which can be used in various industries for protective sections of thermal units or for the manufacture of heat-resistant structures and production of refractories. One of the promising areas for creating new types of refractory binders is the partial or complete replacement of alumina cement components with other oxides. The system is of interest from the point of view of developing binders using waste materials similar in composition to conditioned raw materials without reducing their performance characteristics, i.e. it is the physical and chemical basis for developing alumina cement compositions based on resource-saving technology. The Epstein-Howland method, which is widely used in the technology of refractory non-metallic silicate materials, was used to construct the liquidus surfaces of binary and ternary eutectic systems. According to the results of the calculations, it was determined that the ternary sections of $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, as well as the pseudo-binary sections of their components $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ and $\text{NiO} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$, are optimal from the point of view of developing the compositions of refractory materials with a set of specified properties. The calculated data are important for the practice of justified selection of sintering temperatures for the studied compositions. Based on the calculations performed and the analysis of temperatures and eutectic compositions of two- and three-component sections of the $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, it was determined that the compositions of the studied binary and ternary sections can be used at temperatures above $1550 \text{ }^\circ\text{C}$. The prospects of using the study calculations for predicting new composite materials based on more multicomponent oxide systems, in which the $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system is included as a component, have been established.

Key words: composition of eutectics, sintering temperature, spinel-containing alumina materials, composite materials, multicomponent oxide systems.