

Список литературы: 1. Гончарук Е.И. Малогабаритные очистные сооружения канализации / [Е.И. Гончарук, А.И. Давиденко, Я.М. Каминский и др.]. – К.: Будівельник, 1974. – 680 с. **2.** Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / С.В. Яковлев. – М.: АСВ, 2004. – 704 с.

Поступила в редколлегию 06.04.11

УДК 541.1; 666.295.5

Г.В. ЛИСАЧУК, докт. техн. наук, професор, НТУ «ХП»,
О.Я. ПИТАК, канд. техн. наук, наук. співр., НТУ «ХП»,
В.В. ЦОВМА, аспірант, НТУ «ХП»,
Ю.Д. ТРУСОВА, ст. наук. співр., НТУ «ХП»,
Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, канд. техн. наук, ст. наук. співр., НТУ «ХП»,
Л.В. ПАВЛОВА, наук. співр., НТУ «ХП»

СУБСОЛІДУСНА БУДОВА СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$

В статті представлені результати теоретичних досліджень в маловивченій системі оксидів $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, а саме: виконана її триангуляція, встановлені вірогідні парні взаємодії, розраховано евтектики та геометро-топологічні характеристики. Виявлено процес перебудови конод при температурі 1100 К

В статье представлены результаты теоретических исследований в малоизученной системе оксидов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, а именно: выполнена ее триангуляция, установлены вероятные парные взаимодействия, рассчитаны евтектики и геометро-топологические характеристики. Выявлен процесс перестройки коннод при температуре 1100 К.

In the article the results of theoretical researches are presented in the insufficiently known system of oxides of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, namely: its triangulation is executed, the credible pair interactions are set, eutectics and geometer-topology descriptions is expected. The process of alteration of conodes is educed at a temperature 1100 K.

Вступ. В технології композиційних покриттів різного призначення відзначено підвищений інтерес до оксиду олова (IV), що характеризується наявністю валентних електронів на оболонках s^2p^2 і виявляє здатність входження атомних груп $[\text{SnO}_4]$ у кремнекисневий каркас безлужного розплаву, зміцнюючи його або навпаки деформуючи сітку. З використанням цього оксиду склокристаліч-

ні композиції набувають низки унікальних властивостей: зменшується коефіцієнт розширення при заміні SiO_2 на SnO_2 і стимулюється тонка рівномірна кристалізація, що є однією з умов створення матеріалів з високою щільністю та конструкційною міцністю.

Вивчення літературних даних для трикомпонентних безлужних силікатних систем показали, що система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ не була раніше досліджена в повному обсязі. Виходячи з даного факту, дослідження, що скеровані на одержання нових даних в цій системі, є актуальними та перспективними.

Методи розрахунків на діаграмах стану відповідають прийнятим у теоретичних фізико-хімічних дослідженнях багатокомпонентних систем [1, 2].

В якості вихідних були вивчені літературні дані бінарних систем, які будують дану трикомпонентну. Пошук показав наявність даних для двокомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ [3], що є простою евтектичною з температурою евтектики 1620°C . Бінарна система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ широко відома в технології кераміки і докладно досліджена в роботах А.С. Бережного [4].

З даних роботи [5] отримано відомості про існування у бінарній системі $\text{CaO} - \text{SnO}_2$ сполук $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$. Система досліджувалася Дітцелем в субсолідусній області [3]. Сполуки $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ стійкі приблизно до 1800°C . Вище цієї температури відбувається сильне випарювання SnO_2 і, у зв'язку з цим, визначити температуру плавлення вказаних сполук не вдається. Надалі, за відсутності відомостей, в розрахунках приймаємо саме цю температуру, як таку яка є температурою плавлення вказаних сполук.

Теоретичні дослідження. На основі літературних даних виконано тріангуляцію системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ шляхом побудування перетинів усіх можливих парних взаємодій – конод для цієї системи, які надані на рисунку 1.

Співіснування фаз в багатокомпонентній системі визначалося за розрахунковими значеннями енергії Гіббса для протікання реакції обміну у взаємних системах.

Вірогідність утворення та співіснування фаз в досліджуваній системі встановлювалася за значеннями енергії Гіббса, що були розраховані в інтервалі температур $600 - 1600\text{ K}$ для наступних реакцій:



$$3(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (3)$$

$$2(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 4(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SnO}_2 \quad (4)$$

$$2(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 12(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 \quad (5)$$

$$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SnO}_2 \quad (6)$$

$$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 6(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 \quad (7)$$

$$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \quad (8)$$

$$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 6(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (9)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 = 14(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (10)$$

$$4(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 14(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (11)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 32.5\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 32.5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (12)$$

$$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (13)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (14)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 65\text{SnO}_2 = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (15)$$

$$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 5(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (16)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (17)$$

$$6(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 7(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 65(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (18)$$

$$2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) + 9(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) = 17(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 9\text{SnO}_2 \quad (19)$$

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \quad (20)$$

$$4(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5\text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 5(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (21)$$

$$12(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 17\text{SnO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3) + 17(2\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2) \quad (22)$$

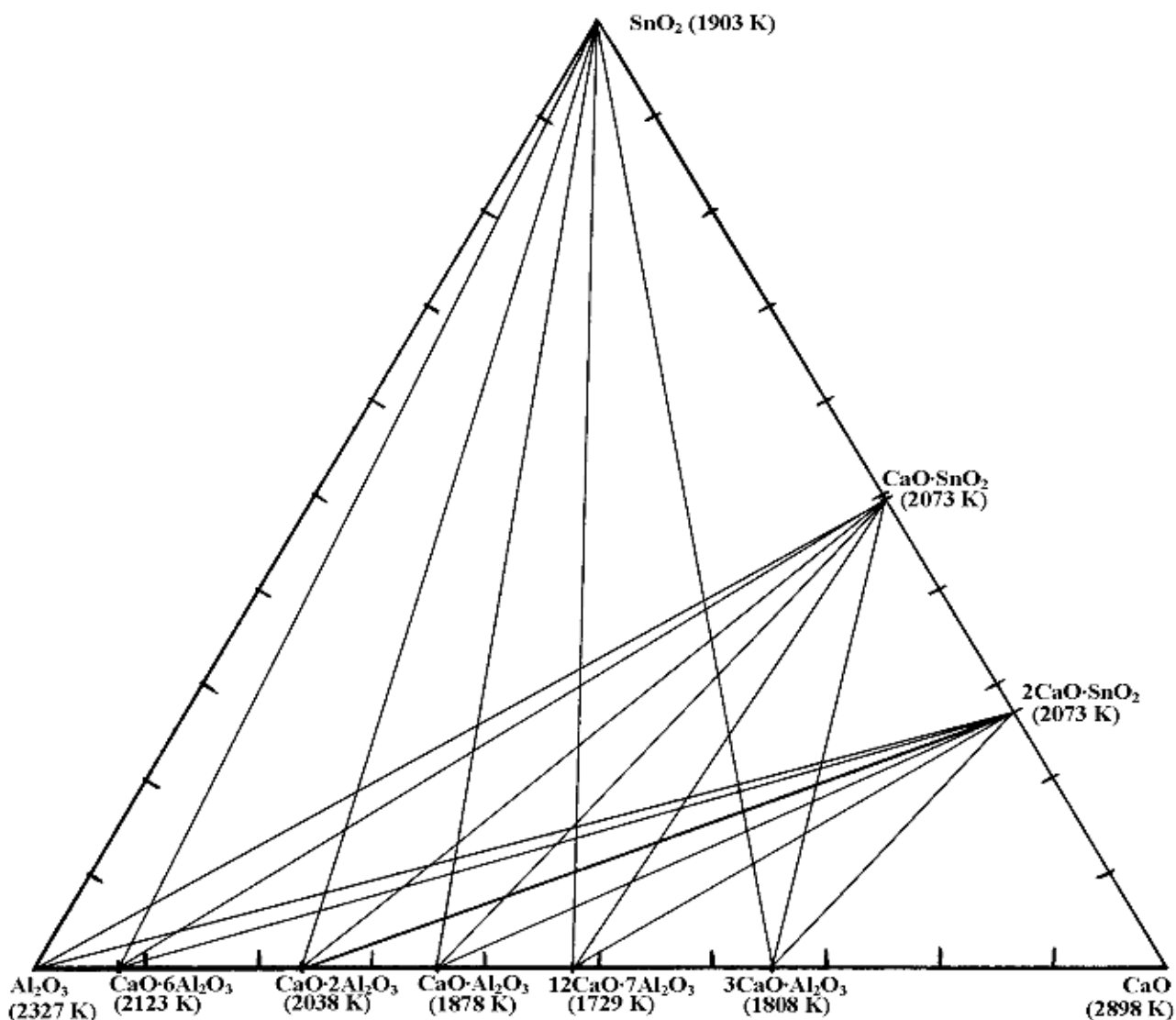
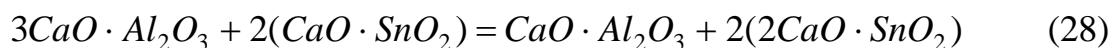
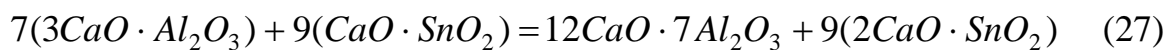
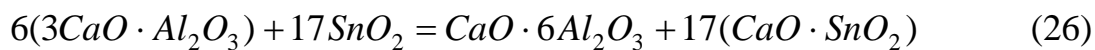
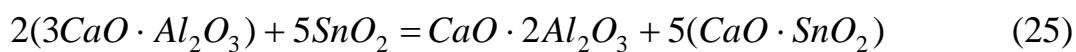
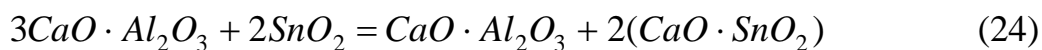
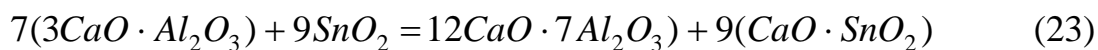


Рис. 1. Перетинання ймовірних конод в системі CaO – Al₂O₃ – SnO₂

Для речовин $\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ і $2\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$ з літературних даних відомі тільки їх стандартні значення ентальпії та ентропії [4 – 6].

За відсутності рівнянь залежностей теплоємності від температури $C_p = f(T)$ їх значення було встановлено розрахунковим шляхом за методом [5].

Вихідні дані для термодинамічних розрахунків взяті з робіт [4, 6 – 10] і наведені в таблиці.

Таблиця

Термодинамічні константи речовин

Формули сполук	Температура плавлення, К	$-\Delta H^0_{298}$, ккал / моль	S^0_{298} , кал / моль · град	$C_p = f(T)$		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaO	2898	151,9	9,5	11,67	1,08	-1,56
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2327	400,48	12,17	27,43	3,06	-8,47
$\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	1903	2549,4	73,8	138,736	96	-5,311
$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2123	957,06	42,5	66,09	5,48	-17,8
$\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2038	556,18	27,3	36,01	9,98	-7,26
$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	1878	4640,16	249,7	301,96	65,5	-55,3
$3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1729	851	49,1	62,28	4,58	-12,09
SnO_2	1808	138,3	12,5	17,66	2,4	-5,16
$\text{CaO}\cdot \text{SnO}_2$	2073*	305,2	18,6	26,574	5,246	-2,963
$2\text{CaO}\cdot \text{SnO}_2$	2073*	456,6	28,8	35,978	7,774	-1,044

* – Визначено за допомогою розрахунків

За результатами проведених розрахунків для реакцій 1 – 29 встановлено, що при температурі 1100 К в розглянутій системі має місце перебудова конод, тому надалі розглядали будову системи до 1100 К, та після температури в 1100 К.

До температури 1100 К в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ присутні наступні парні взаємодії: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot 2\text{SnO}_2$ і $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot 2\text{SnO}_2$. (рис. 2).

Після температури 1100 К в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ присутні такі парні взаємодії: $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{SnO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot 2\text{SnO}_2$ і $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot 2\text{SnO}_2$.

Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ представлена на рис. 3.

Наведена трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ при температурі

до 1100 К розбивається на 8 елементарних трикутників:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
3. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
4. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
5. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
6. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
7. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$.
8. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO}$

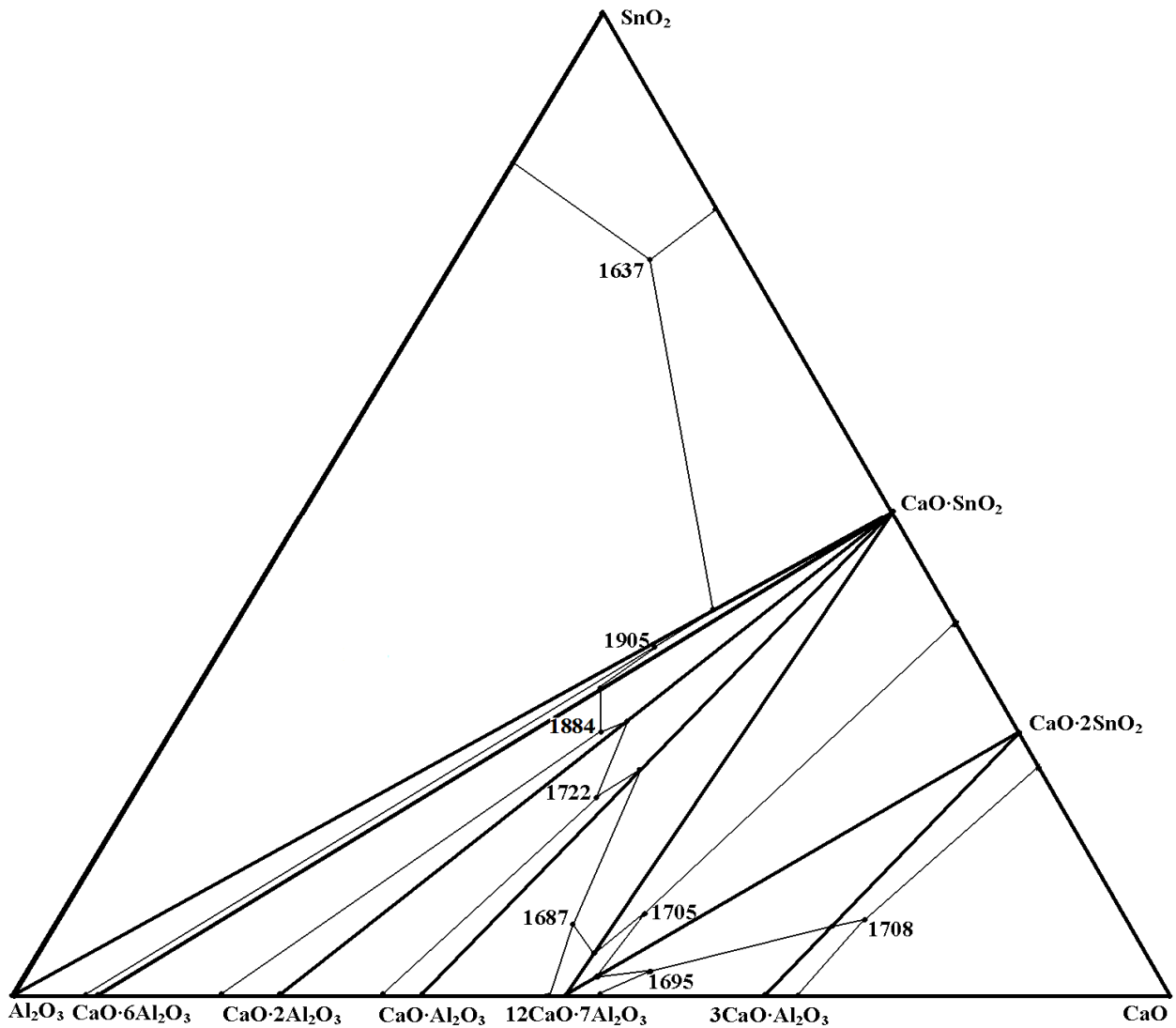


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ до 1100 К

Співвідношення між визначеними фазами в системі до температури 1100 К можуть бути описані топологічним графом нижченаведеного виду (рис. 4).

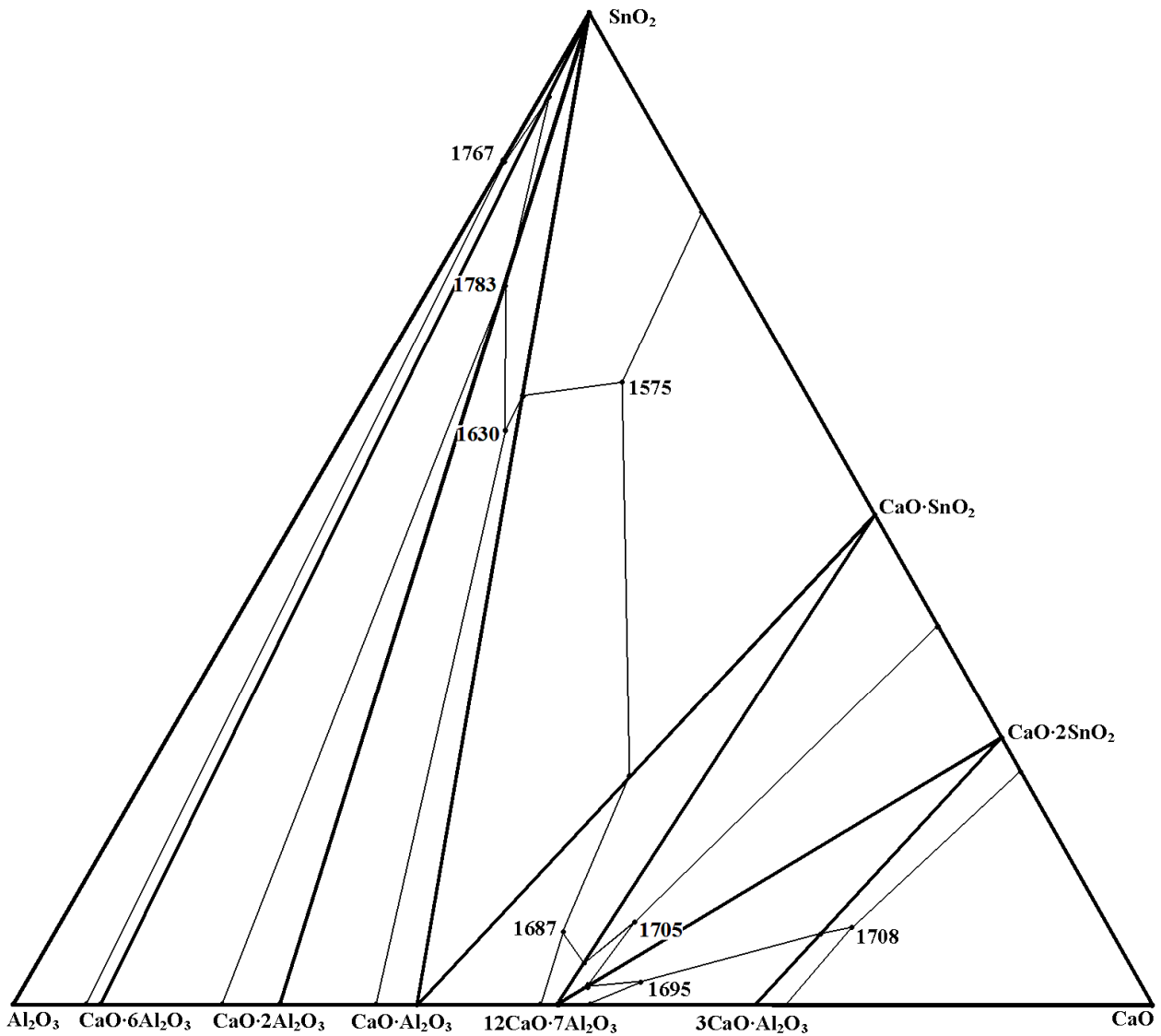


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ після 1100 К

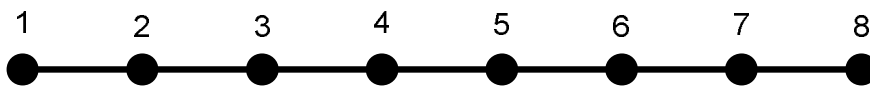


Рис. 4. Топологічний граф системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ до 1100 К

Після температури 1100 К в системі відбувається зміна будови конод, а саме, утворюються такі елементарні трикутники:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.
3. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
4. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
5. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.
6. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$.



Співвідношення поміж визначеними фазами в системі вище температури 1100 К можуть бути описані топологічним графом нижченаведеного виду (рис. 5).

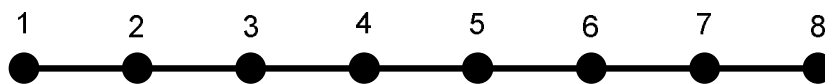


Рис. 5. Топологічний граф системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ після 1100 К

Співпадіння виду обох графів свідчить про однаковий характер взаємодії в системі поміж складаючими її фазами і відсутність складних фазових переходів та нестабільності сполук.

Виходячи з рисунку 2 та рисунку 3, були висловлені припущення, що будова трикомпонентної системи становить певний інтерес для технології фарфору та високотемпературного фаянсу.

Але в цій трикомпонентній системі всі елементарні трикутники обов'язково містять в своєму складі такі сполуки як $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ та $\text{CaO} \cdot 2\text{SnO}_2$, що розкладаються на складові оксиди вище температури 2073 К і можуть створювати певні проблеми при розробці керамічних виробів на основі цієї системи.

До температури 1100 К представляє інтерес елементарний трикутник $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$, тому що він займає найбільшу площу, що зумовлює більш вірогідне отримання необхідних сполук.

Вище 1100 К (рис. 3) система складається з 8 елементарних трикутників, три з яких ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) не містять сполук станатів кальцію, які є нестабільними з підвищенням температури.

Наведені елементарні трикутники є також привабливими з точки зору присутності алюмінатів кальцію, які підвищують міцність та показники зносостійкості готових виробів.

Для створення таких покриттів було обрано елементарний трикутник $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, який є перспективним для технології будівельних матеріалів.

Висновки.

Виходячи з наведеного, можна з впевненістю заключити, що в розроблених зносостійких композиціях в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ проходять усі необхідні процеси взаємодії оксидів та їхніх сполук, а присутність алюмінатів кальцію гарантуватиме отримання матеріалів з підвищеними показниками зносостійкості та мікротвердості.

Одержані розрахункові дані мають теоретичну цінність для фізико-хімії силікатів та практичне значення для технології композиційних покриттів по кераміці.

Список літератури: 1. *Бережний А.С.* Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: навчальний посібник / [А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболь]. – К.: НМК ВО, 1992. – 172 с. 2. *Пітак Я.М.* Розрахунки вихідних термодинамічних даних: методичні вказівки до практичних занять для студентів спеціальності 7.091609 денної та заочної форм навчання / [Я.М. Пітак, С.М. Биканов, О.М. Проскурня, О.Ю. Федоренко]. – Х.: ХДПУ, 2000. – 20 с. 3. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник в четырех выпусках / [Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева]. – Л.: Наука, 1969. – Вып. 1: Двойные системы. – 1969. – 824 с. 4. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. *Минералы: справочник. Диаграммы фазовых равновесий: справочник в 2-х выпусках* / [Отв. ред. Ф.В. Чухров, И.А. Островский, В.В. Лапин]. – М.: Наука, 1974. – Вып. 1: Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – 514 с. 6. *Термические константы веществ: справочник в X выпусках* / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: Изд-во АН СССР, 1979. – Вып. IX. – 486 с. 7. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Гос. изд-во литературы по стр-ву, архитектуре и стр-ным материалам, 1962.– 682 с. 8. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / [Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.]; под ред. О.П. Мчедлов-Петросяна. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 9. *Минералы: справочник. Диаграммы фазовых равновесий: справочник в 2-х выпусках* / [Отв. ред. Ф.В. Чухров, И.А. Островский, В.В. Лапин]. – М.: Наука, 1974. – Вып. 2: Фазовые равновесия, важные для технического минералообразования. – 516 с. 10. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник в 4-х вып. [Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др.]. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3: Тройные силикатные системы. – 448 с.

Поступила в редколлегию 11.04.11