

© А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М. ШАБАНОВА, Н. Б. ДЕВ'ЯТОВА, М. М. ВОЛОБУЄВ
УТОЧНЕННЯ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ ЧОТИРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ
MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ З УРАХУВАННЯМ СПОЛУКИ Ca₆Al₄Cr₂O₁₅

Наведені результати теоретичних розрахунків субсолідусної будови чотирикомпонентної системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ з урахуванням трикомпонентної сполуки Ca₆Al₄Cr₂O₁₅. Для встановлення стабільних конод у зазначеній системі застосовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізу. При розбитті концентраційного тетраедра MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ на елементарні із залученням геометро-топологічного аналізу можна зробити однозначне замикання до елементарного тетраедру граней з інцидентними ребрами (коннодами) через загальну вершину. Застосування цього методу дозволяє мінімізувати кількість необхідних термодинамічних розрахунків. Тетраедрація системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ з урахуванням стабільних фаз обумовлена наявністю трьох «внутрішніх» конод, що проходять у тривимірному просторі концентраційного тетраедра: Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ – MgO; MgCa₃Al₄O₁₀ – CaCr₂O₄, CaCr₂O₄ – MgAl₂O₄, що обумовлюють наявність 14 елементарних тетраедрів у субсолідусній області. Довжини конод та обсяги елементарних тетраедрів розраховані з урахуванням барицентричних координат та елементів евклідової геометрії. Фази, що входять до складу тетраедру з найбільшим відносним обсягом та найменшою асиметрією CaCr₂O₄ – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – MgO (185,6 % та 2,55 відповідно) мають найбільшу ймовірність існування в системі, що дозволить розробити стійку технологію створення композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу, з периклазом як заповнювачем, без спеціальних прийомів дозування вихідних компонентів. При цьому у разі порушення технологічного процесу у складі неформованого матеріалу синтезуватиметься магнійалюмінатна шпинель, що не призведе до погіршення експлуатаційних характеристик композиту, що використовується. Слід зазначити, що елементарні тетраедри з високим ступенем асиметрії, що вимагають відповідної точності дозування при прогнозуванні фазового складу синтезованих композиційних матеріалів, розташовані в областях системи, що не є технологічно вигідними з точки зору отримання неформованих вогнетривів на основі спеціальних в'язучих матеріалів, і становлять інтерес для матеріалознавців керамічної та вогнетривкової галузей.

Ключові слова: чотирикомпонентна система, субсолідус, конода, тетраедр, ймовірність існування фази, цемент, заповнювач.

© А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н. ШАБАНОВА, Н. Б. ДЕВЯТОВА, М. Н. ВОЛОБУЕВ
УТОЧНЕНИЕ СУБСОЛІДУСНОГО СТРОЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ
MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ С УЧЕТОМ СОЕДИНЕНИЯ Ca₆Al₄Cr₂O₁₅

Представлены результаты теоретических расчетов субсолідусного строения четырехкомпонентной системы MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ с учетом трехкомпонентного соединения Ca₆Al₄Cr₂O₁₅. Для установления стабильных коннод в данной системе применяли термодинамический и геометро-топологический методы анализа. При разбиении концентрационного тетраэдра MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ на элементарные с использованием геометро-топологического анализа можно выполнить однозначное замыкание в элементарный тетраэдр граней с инцидентными ребрами (коннодами) через общую вершину. Использование этого метода позволяет минимизировать количество необходимых термодинамических расчетов. Тетраэдрация системы MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ с учетом стабильных фаз обусловлена наличием трех «внутренних» коннод, проходящих в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра: Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ – MgO; MgCa₃Al₄O₁₀ – CaCr₂O₄, CaCr₂O₄ – MgAl₂O₄, обуславливающих наличие 14 элементарных тетраэдров в субсолідусной области. Длины коннод и объемы элементарных тетраэдров рассчитаны с учетом барицентрических координат и элементов евклидовой геометрии. Фаза, входящая в состав тетраэдра с наибольшим относительным объемом и наименьшей асимметрией CaCr₂O₄ – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – MgO (185,6 % и 2,55 соответственно) имеют наибольшую вероятность существования в системе, что позволит разработать устойчивую технологию создания композиционных неформованных материалов на основе кальциевого алюмохромитного цемента с периклазом в качестве заполнителя без специальных приемов дозирования исходных компонентов. При этом, в случае нарушения технологического процесса в составе неформованного материала будет синтезироваться магнийалюминатная шпинель, что не приведет к ухудшению эксплуатационных характеристик используемого композита. Следует отметить, что элементарные тетраэдры с высокой степенью асимметрии, требующие соответствующей точности дозирования при прогнозировании фазового состава синтезированных композиционных материалов, расположены в областях системы, не являющихся технологически выгодными с точки зрения получения неформованных огнеупоров на основе специальных вязущих материалов и представляют интерес для материаловедов керамический и огнеупорной отраслей.

Ключевые слова: четырехкомпонентная система, субсолідус, коннода, тетраедр, вероятность существования фаза, цемент, заполнитель.

© А. М. КОРОГОДСКА, Г. М. ШАБАНОВА, Н. Б. ДЕВ'ЯТОВА, М. М. ВОЛОБУЄВ
REFINEMENT OF THE FOUR-COMPONENT SYSTEM MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ SUB-SOLIDUS
STRUCTURE INCLUDING THE Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ COMPOUND

The results of theoretical calculations of the subsolidus structure of the four-component system MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ are presented, taking into account the three-component compound Ca₆Al₄Cr₂O₁₅. Thermodynamic and geometric topological analysis methods were used to establish stable conodes in the specified system. When dividing the concentration tetrahedron MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ into elementary ones with the involvement of a geometro-topological analysis, it is possible to make an unambiguous closure to the elementary tetrahedron of faces with incident edges (connodes) through a common vertex. The use of this method allows to minimize the number of necessary thermodynamic calculations. The tetrahedra of the MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ system, taking into account the stable phases, is caused by the presence of three "internal" conodes passing through the three-dimensional space of the concentration tetrahedron: Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ – MgO; MgCa₃Al₄O₁₀ – CaCr₂O₄, CaCr₂O₄ – MgAl₂O₄, which determine the presence of 14 elementary tetrahedra in the subsolidus region. The lengths of conodes and volumes of elementary tetrahedra were calculated taking into account barycentric coordinates and elements of Euclidean geometry. The phases included in the composition of the tetrahedron with the largest relative volume and the smallest asymmetry CaCr₂O₄ – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – MgO (185.6 % and 2.55, respectively) have the highest probability of existence in the system, which will allow the development of a sustainable technology for creating composite materials based on calcium aluminochromite cement, with periclase as an aggregate, without special techniques dosage of initial components. At the same time, in the event of a violation of the technological process, magnesium aluminate spinel will be synthesized in the composition of the unformed material, which will not lead to deterioration of the performance characteristics of the composite used. It should be noted that elementary tetrahedra with a high degree of asymmetry, which require appropriate dosage accuracy when predicting the phase composition of synthesized composite materials, are

located in areas of the system that are not technologically advantageous from the point of view of obtaining unformed refractories based on special binder materials, and are interest for materials scientists in the ceramic and refractory industries.

Key words: four-component system, subsolidus, cone, tetrahedron, phase existence probability, cement, aggregate

Вступ. Одним з напрямків, що найбільш активно розвиваються у галузі створення неформованих вогнетривів, є використання матеріалів на основі шпінелей ($MgAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$). Присутність шпінелей значно підвищує шлако- та металостійкість неформованого вогнетривкового матеріалу. Використання таких матеріалів дозволяє не тільки підвищити ефективність виплавки сталі в традиційних агрегатах, але й забезпечує впровадження прогресивних технологічних прийомів позапічної обробки сталі. Нові області застосування шпінельних неформованих матеріалів та інтенсифікація технологічних процесів у металургії визначають пошук технологічних рішень, які дозволяють отримувати вогнетривкі бетони, набивні та торкрет-маси для експлуатації в умовах одночасного впливу високих температур, металевих та шлакових розплавів, підвищених механічних навантажень [1, 2].

Дослідження та промислові випробування показали, що ні бетони на основі корунду, ні бетони на основі шпінелі $MgAl_2O_4$ не мають необхідної стійкості до просочення шлаками, багатими на оксид кальцію [3]. Тільки поєднання корунду з добавкою MgO , яка утворює шпінель безпосередньо у футеруванні, показує вищі результати. [4]. Причиною підвищеної стійкості до роз'їдання шлаком можна пояснити різною швидкістю взаємодії CaO (шлаку) з корундом та шпінеллю [5]. З останньою процес взаємодії протікає повільніше, а при температурі вище $1500\text{ }^\circ\text{C}$ найбільш інтенсивно йде реакція між CaO та Al_2O_3 з утворенням алюмінатів кальцію та зокрема $CaAl_{12}O_{19}$.

Загальна хімічна формула мінералів групи шпінелі AB_2O_4 , де A – двовалентні елементи, наприклад, магній, залізо, нікель, марганець або цинк; B – тривалентні метали, такі як алюміній, залізо, хром чи марганець. Характерною особливістю мінералів цього класу є здатність утворювати тверді розчини заміщення, в яких значна частка одного або обох складових компонентів може бути заміщена іншими сполуками цього класу без істотних змін параметрів кристалічної решітки. Катіони магнію та алюмінію можуть заміщатися близькими за розмірами катіонами інших металів, зберігаючи при цьому електрохімічну рівновагу. Тим самим сполуки групи шпінелі можуть утворювати широкий діапазон твердих розчинів. Крім того, при підвищенні температури область утворення твердих розчинів зі шпінельною фазою розширюється, особливо в напрямку збільшення вмісту глинозему або його структурних аналогів [6].

Таким чином, актуальною є розробка неформованих вогнетривких матеріалів на основі алюмінатів лужноземельних елементів зі структурою шпінелі, в яких алюміній частково або повністю

замінений на сполуки хрому (III), що дозволить надати отриманим матеріалам високу міцність, вогнетривкість, стійкість до впливу розплавлених металів термостійкість.

Аналіз попередніх досліджень. Основою для розробки таких матеріалів є система $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Чотирикомпонентна система $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ досить докладно описана автором [7]. При розбитті даної системи не враховано утворення трикомпонентних сполук $MgCa_3Al_4O_{10}$ в системі $MgO - CaO - Al_2O_3$ та $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ в системі $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$, що необхідно при розробці складів неформованих композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного або шпінельного кальційалюмінатного цементів з використанням периклазу, магнійалюмінатної або магнійхромової шпінелів як заповнювачів. Це дозволить прогнозувати їх фізико-механічні та технічні властивості, а також поведінку в умовах служби.

Проведені раніше дослідження потрібних підсистем [8, 9], що складають чотирикомпонентну систему, дозволило провести їх триангуляцію, з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1500 K , та визначити геометро-топологічні характеристики фаз підсистем. Завершення вивчення будови трикомпонентних систем в області субсолідуса дозволило перейти до досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$.

Методи аналізу. Для встановлення стабільних конод у зазначеній системі застосовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізів. При розбитті концентраційного тетраедра $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ на елементарні із залученням геометро-топологічного аналізу можна зробити однозначне замикання до елементарного тетраедру граней з інцидентними ребрами (коннодами) через загальну вершину. Застосування цього методу дозволяє мінімізувати кількість необхідних термодинамічних розрахунків [10].

Результати та обговорення. Об'єднання триангульованих трикомпонентних підсистем $MgO - CaO - Al_2O_3$, $MgO - CaO - Cr_2O_3$, $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ та $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ в концентраційний тетраедр системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ дозволяє приступити до її тетраедрації.

Так як у досліджуваній чотирикомпонентній системі відсутні четверні оксидні фази, то тетраедрацію починають доцільно від вершини CaO .

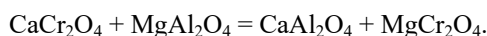
Наявність в елементарному трикутнику $CaCr_2O_4 - Ca_3Al_2O_6 - Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ трикомпонентної сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ однозначно замикає з геометро-топологічних міркувань внутрішню конноду $Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - MgO$, що обумовлює існування наступних елементарних тетраедрів:

1. $\text{CaO} - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{MgO}$;
2. $\text{CaO} - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{MgO}$;
3. $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{MgO}$;
4. $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{MgO}$.

Подальша тетраедрація обумовлюється геометро-топологічним замиканням внутрішньої коноди $\text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10} - \text{CaCr}_2\text{O}_4$ та утворенням елементарних тетраедрів:

5. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10} - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;
6. $\text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;
7. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaCr}_2\text{O}_4$.

Твердофазні взаємодії у системі $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ описуються оборотною реакцією:



Вихідні термодинамічні дані сполук, які складають дану реакцію є загальновідомими та наведені у [11]. Результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури представлені на рис. 1.

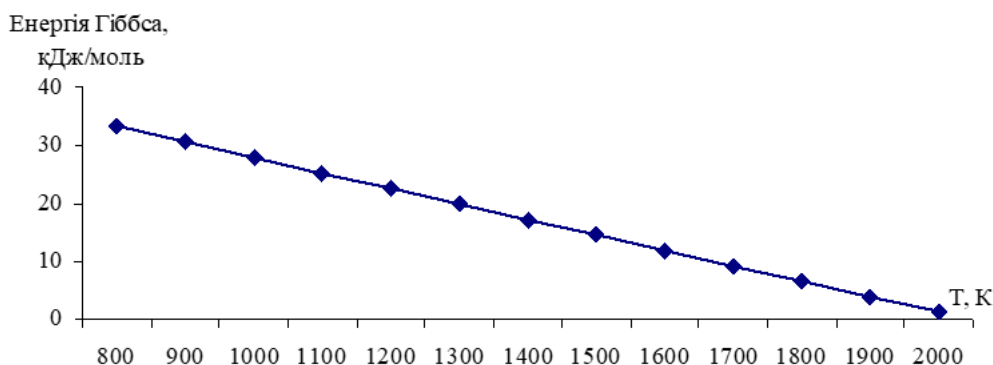


Рис. 1. Зміна величини енергії Гіббса від температури для досліджуваної реакції

В результаті проведених термодинамічних розрахунків реакції (рис. 1) встановлено, що в системі внаслідок існування коноди $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ виділяються такі елементарні тетраедри, що завершують тетраедрацію системи $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$:

8. $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$;
9. $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;
10. $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;
11. $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$;
12. $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$;
13. $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3$;
14. $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Тetraедрація системи $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ з урахуванням стабільних фаз представлена на рис. 2. Таким чином, для розбиття концентраційного тетраедра на елементарні було встановлено три «внутрішні» коноди, що проходять у тривимірному просторі концентраційного тетраедра: $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{MgO}$; $\text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10} - \text{CaCr}_2\text{O}_4$, $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, що

обумовлюють наявність 14 елементарних тетраедрів у субсолідусній області.

Довжини конод та обсяги елементарних тетраедрів розраховані з урахуванням барицентричних координат та елементів евклідової геометрії, результати розрахунків представлені в табл. 1, 2, 3.

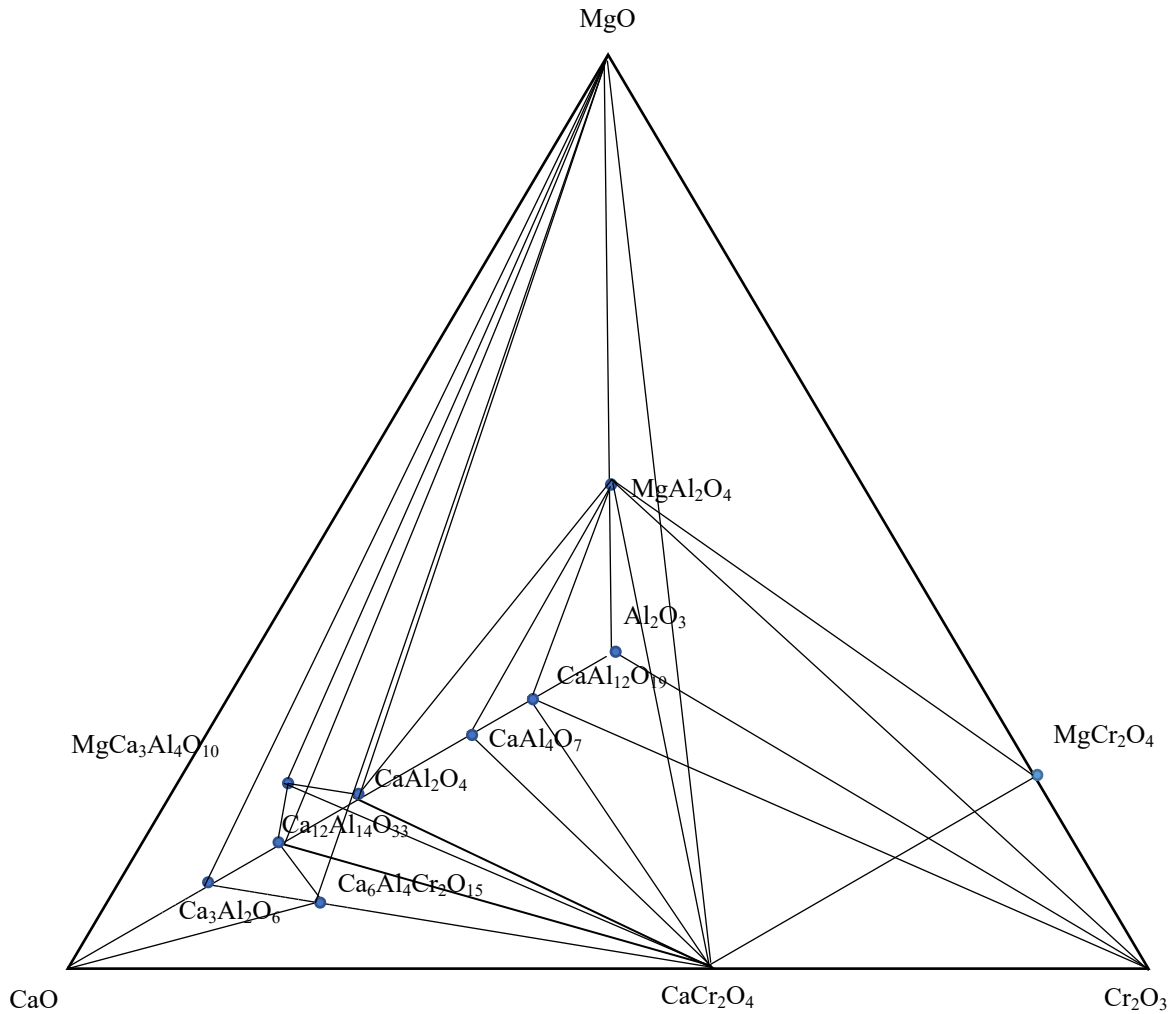


Рис. 2. Тетраедрація системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ з урахуванням стабільних фаз

Таблиця 1 – Характеристика конод системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃

Фаза	Співіснуючі фази та довжини конод,
MgO	CaO (1000,0); CaCr ₂ O ₄ (896,2); MgCr ₂ O ₄ (790,4); MgAl ₂ O ₄ (716,7); CaAl ₂ O ₄ (838,1); Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (866,1); Ca ₃ Al ₂ O ₆ (873,8); MgCa ₃ Al ₄ O ₁₀ (782,6); Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ (827,9)
CaO	MgO (1000,0); CaCr ₂ O ₄ (730,5); Ca ₃ Al ₂ O ₆ (375,4); Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ (446,672)
Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄ (283,3); CaAl ₁₂ O ₁₉ (84,0); Cr ₂ O ₃ (1000,0)
Cr ₂ O ₃	MgCr ₂ O ₄ (209,6); MgAl ₂ O ₄ (892,7); CaCr ₂ O ₄ (269,5); Al ₂ O ₃ (1000,0); CaAl ₁₂ O ₁₉ (960,8)
CaCr ₂ O ₄	CaO (730,5); MgO (896,2); MgCr ₂ O ₄ (245,1); Cr ₂ O ₃ (269,5); MgAl ₂ O ₄ (774,7); CaAl ₁₂ O ₁₉ (838,8); CaAl ₄ O ₇ (758,8); CaAl ₂ O ₄ (691,8); Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (650,1); MgCa ₃ Al ₄ O ₁₀ (635,1); Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ (443,3),
MgCr ₂ O ₄	MgO (790,4); Cr ₂ O ₃ (209,6); CaCr ₂ O ₄ (245,1); MgAl ₂ O ₄ (756,3)
MgAl ₂ O ₄	MgO (716,7); MgCr ₂ O ₄ (774,7); Cr ₂ O ₃ (892,7); CaCr ₂ O ₄ (756,3); CaAl ₁₂ O ₁₉ (252,0); CaAl ₄ O ₇ (256,3); CaAl ₂ O ₄ (352,0)
CaAl ₁₂ O ₁₉	Al ₂ O ₃ (84,0); MgAl ₂ O ₄ (252,0); Cr ₂ O ₃ (960,8); CaCr ₂ O ₄ (838,8); CaAl ₄ O ₇ (131,7)
CaAl ₄ O ₇	CaAl ₁₂ O ₁₉ (131,7); MgAl ₂ O ₄ (256,3); CaCr ₂ O ₄ (758,8); CaAl ₂ O ₄ (139,1)
CaAl ₂ O ₄	CaAl ₄ O ₇ (139,1); MgAl ₂ O ₄ (352,0); MgO (838,1); CaCr ₂ O ₄ (691,8); MgCa ₃ Al ₄ O ₁₀ (132,5); Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (130,5)
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	CaAl ₂ O ₄ (130,5); MgCa ₃ Al ₄ O ₁₀ (88,9); MgO (866,1); CaCr ₂ O ₄ (656,1); Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ (219,9); Ca ₃ Al ₂ O ₆ (139,3)
Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (139,3); Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ (191,2); MgO (873,8); CaO (375,4)
MgCa ₃ Al ₄ O ₁₀	MgO (782,6); CaAl ₂ O ₄ (132,5); Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (139,3); CaCr ₂ O ₄ (635,1)
Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (191,2); Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (219,9); CaCr ₂ O ₄ (444,3); MgO (827,9)

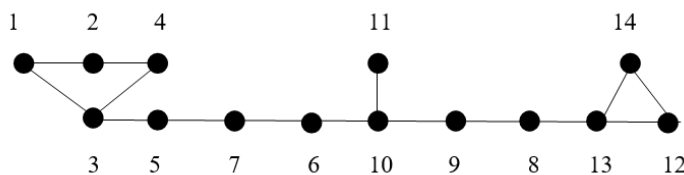
Таблиця 2 – Характеристика елементарних тетраедрів системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$

№ п/п	Елементарний тетраедр	Обсяг, %	Ступінь асиметрії L_{max}/L_{min}
1	$MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	215,13	2,26
2	$MgO - CaO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_3Al_2O_6$	82,84	5,23
3	$CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_{12}Al_{14}O_{33} - MgO$	47,88	1,95
4	$Ca_3Al_2O_6 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_{12}Al_{14}O_{33} - MgO$	30,14	6,27
5	$Ca_{12}Al_{14}O_{33} - MgCa_3Al_4O_{10} - CaCr_2O_4 - MgO$	21,91	10,08
6	$MgCa_3Al_4O_{10} - CaAl_2O_4 - CaCr_2O_4 - MgO$	64,11	6,76
7	$Ca_{12}Al_{14}O_{33} - MgCa_3Al_4O_{10} - CaAl_2O_4 - CaCr_2O_4$	9,31	7,78
8	$CaCr_2O_4 - MgCr_2O_4 - Cr_2O_3 - MgAl_2O_4$	40,47	4,28
9	$CaCr_2O_4 - MgCr_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$	152,67	3,66
10	$CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$	185,76	2,55
11	$CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - CaCr_2O_4 - CaAl_4O_7$	28,79	5,46
12	$CaAl_4O_7 - CaCr_2O_4 - CaAl_{12}O_{19} - MgAl_2O_4$	27,25	6,37
13	$CaCr_2O_4 - CaAl_{12}O_{19} - MgAl_2O_4 - Cr_2O_3$	69,94	3,81
14	$CaAl_{12}O_{19} - Cr_2O_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$	23,80	11,91
	Сума	1000,000	-
	Max	215,13	11,91
	Min	9,31	1,95

Таблиця 3 – Геометро – топологічна характеристика фаз системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$

№ п/п	Сполука	Кількість співіснуючих фаз	Кількість тетраедрів у яких існує	Обсяг існування V_i , ваг. %	Ймовірність існування, ω_i
1	MgO	9	8	800,44	0,2001
2	CaO	4	2	297,97	0,0745
3	Al_2O_3	3	1	23,80	0,0060
4	Cr_2O_3	5	3	134,21	0,0336
5	$CaCr_2O_4$	11	11	863,22	0,2158
6	$MgCr_2O_4$	4	2	193,14	0,0483
7	$MgAl_2O_4$	7	7	528,68	0,1322
8	$CaAl_{12}O_{19}$	5	3	120,99	0,0302
9	$CaAl_4O_7$	4	2	56,04	0,0140
10	$CaAl_2O_4$	6	4	287,97	0,0720
11	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	6	4	109,24	0,0273
12	$Ca_3Al_2O_6$	4	2	112,98	0,0282
13	$MgCa_3Al_4O_{10}$	4	3	95,33	0,0238
14	$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	4	4	375,99	0,0940
	Сума			4000,00	1,0000
	Max			863,22	0,2158
	Min			23,80	0,0060

Для вивчення взаємозв'язку елементарних тетраедрів побудовано топологічний граф (рис. 3), у якому за формулою Ейлера [7] було розраховано число ребер, що дорівнює 15.

Рис. 3. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$

У системі є 3 комбінації фаз по 3, які не є до складу чотириккомпонентної системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. У системі немає «вставних» тетраедрів, сполученнями трикомпонентних систем, що входять

у яких жодна з граней не виходить на поверхню концентраційного тетраедру $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. На графі є одна висяча точка, що відповідає елементарному тетраедру № 11, яка має три з чотирьох граней, які виходять на поверхню концентраційного тетраедра системи. Граф – плоский, без «хибних» перетинів ребер.

Як видно з поданих результатів (табл. 1, 2, 3), найбільші відносні обсяги мають тетраедри $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$, $CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$, $CaCr_2O_4 - MgCr_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$, $MgO - CaO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_3Al_2O_6$ (215,13; 185,76; 152,76; 82,84 % відповідно). Однак

найменший ступінь асиметрії мають тетраедри $CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15} - Ca_{12}Al_{14}O_{33} - MgO$; $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ та $CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$ (1,95; 2,26 та 2,55 відн.од. відповідно).

Якщо порівнювати будову чотириккомпонентної системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ з результатами попередніх досліджень, то впливає, що перебудова системи відбувається в області існування потрійної сполуки $Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$. Це вимагає перерахунку значень евтектичних температур у потрійних перерізах тетраедрів, які містять дану трикомпонентну сполуку. Вихідні дані для такого розрахунку наведені у табл. 4.

Таблиця 4 – Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик полікомпонентних перерізів $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$, $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$

Сполука	Температура,		Кількість атомів в сполуці, N	Літературні данні
	К	°C		
$Ca_3Al_2O_6$	1808	1535	11	12
$Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1914	1641	27	13
CaO	2585	2312	2	11
$CaCr_2O_4$	2443	2170	7	14, 15
MgO	3048	2775	2	11

Характеристики евтектичних точок досліджуваного чотириккомпонентного перерізу $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ наведені у табл. 5 та на рис. 4.

Таблиця 5 – Характеристики евтектичних точок чотириккомпонентного перерізу $MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$ системи $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$

№ п/п	Переріз	$T_{пл}$,		Склад евтектики, мол. %			
		К	°C	X_1	X_2	X_3	X_4
1	$MgO - CaO$	2190	1917	45,68	54,33	-	-
2	$MgO - CaCr_2O_4$	2233	1960	48,2	51,8	-	-
3	$CaO - CaCr_2O_4$	2195	1922	54,65	45,34	-	-
4	$MgO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1890	1617	29,35	70,65	-	-
5	$CaO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1883	1610	35,52	64,48	-	-
6	$CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1904	1631	13,76	86,24	-	-
7	$MgO - CaO - CaCr_2O_4$	2006	1733	35,41	42,79	21,8	-
8	$MgO - CaO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1850	1577	27,36	33,61	39,02	-
9	$CaCr_2O_4 - CaO - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1871	1598	11,74	34,8	53,46	-
10	$MgO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1877	1604	12,14	28,74	59,12	-
11	$MgO - CaO - CaCr_2O_4 - Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$	1834	1561	26,61	32,74	9,79	30,85

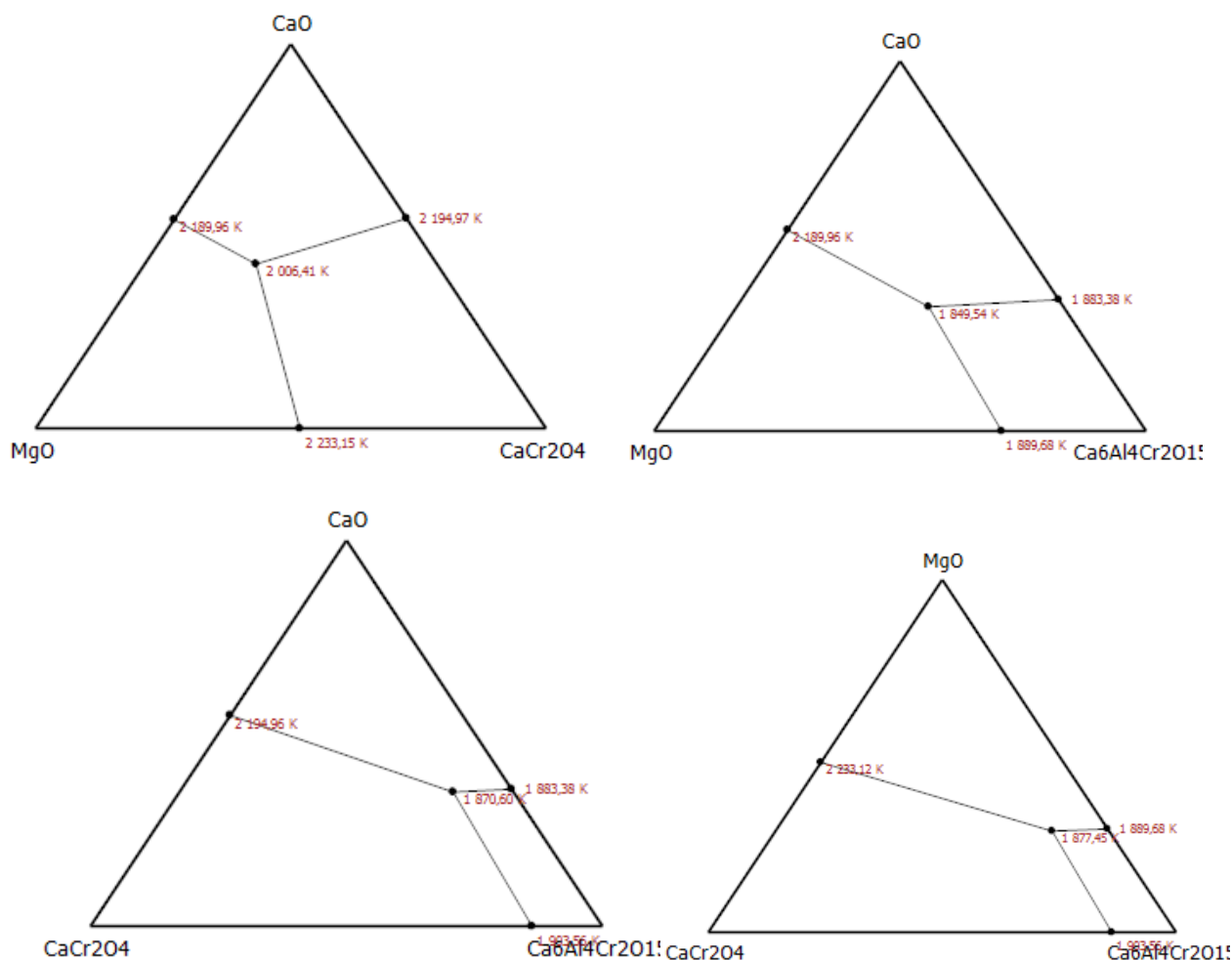


Рис. 4. Евтектичні точки потрійних підсистем перерізу MgO – CaO – CaCr₂O₄ – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅

Аналіз отриманих результатів показує, що всі композиції бінарних, потрійних та чотириккомпонентного перерізів можуть бути використані при температурах понад 1500 °С.

Характеристики евтектичних точок досліджуваного чотириккомпонентного перерізу MgO – CaO – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅– Ca₃Al₂O₆ системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃ наведені в табл. 6 та на рис. 5.

Таблиця 6 – Характеристики евтектичних точок чотириккомпонентного перерізу MgO – CaO – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅– Ca₃Al₂O₆ системи MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃

№ п/п	Переріз	T _п , °C		Склад евтектики, мол. %			
		K	°C	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	MgO – CaO	2190	1917	45,68	54,33	-	
2	Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1784	1511	13,92	86,08	-	
3	MgO – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1765	1492	23,38	76,62		
4	MgO – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅	1890	1617	29,35	70,65		
5	CaO – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅	1883	1610	35,52	64,48		
6	CaO – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1755	1482	28,43	71,56		
7	Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1784	1511	13,92	86,08	-	-
8	MgO – CaO – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1709	1436	26,08	20,89	53,02	-
9	CaO – MgO – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅	1850	1577	33,61	27,36	39,03	-
10	CaO – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1741	1468	27,71	6,83	65,46	-
11	MgO – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ – Ca ₃ Al ₂ O ₆	1750	1477	22,68	7,95	69,37	-
12	MgO – CaO – Ca ₃ Al ₂ O ₆ – Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅	1702	1429	20,55	25,69	50,31	3,45

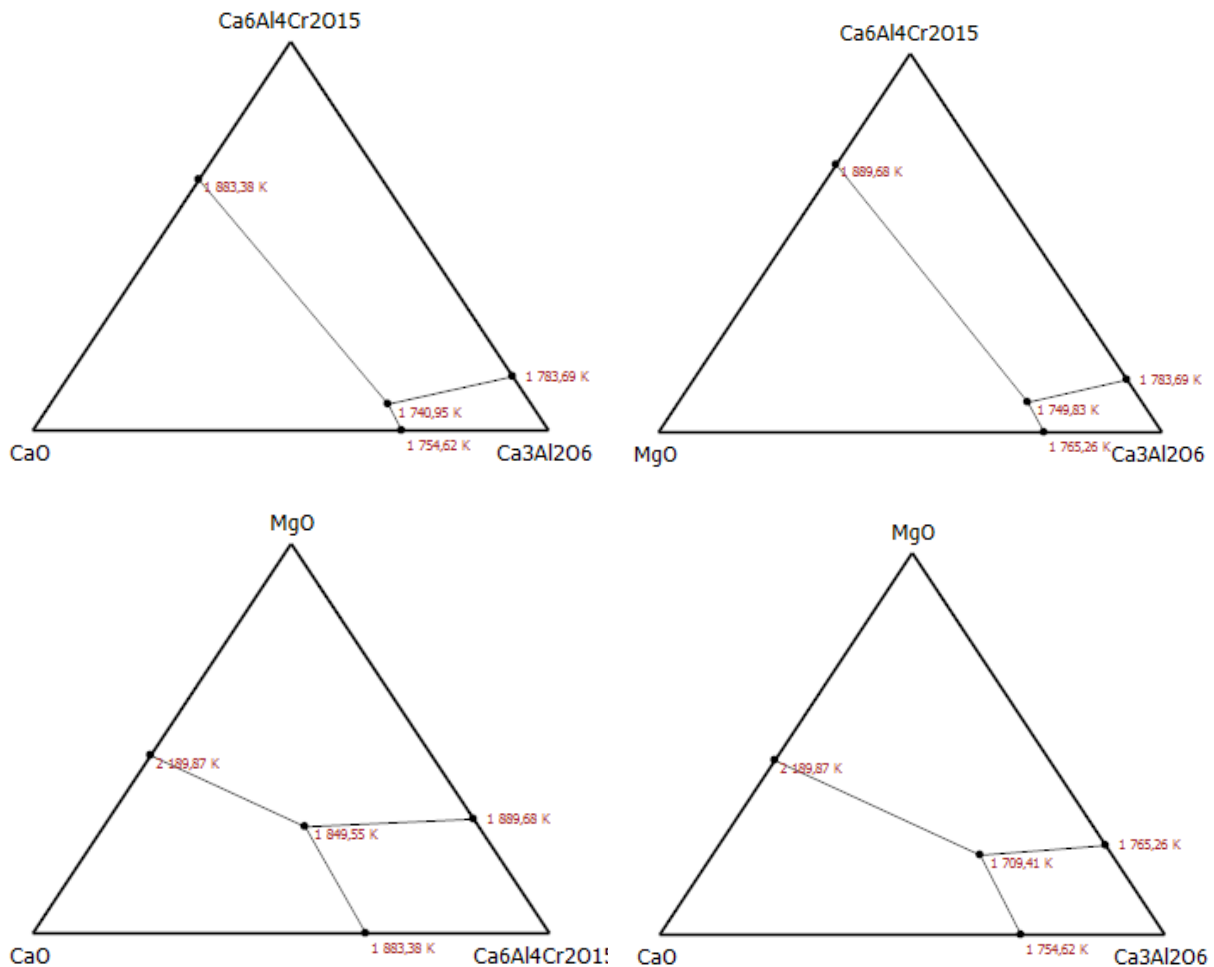


Рис. 5. Евтектичні точки потрійних підсистем перерізу MgO – CaO – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅– Ca₃Al₂O₆

Аналіз отриманих результатів показує, що всі композиції бінарних, потрійних та чотириккомпонентного перерізів можуть бути використані при температурах понад 1400 °С.

Висновок. За результатами проведених теоретичних розрахунків та досліджень встановлено, що фази, які входять до складу тетраедрів CaCr₂O₄ – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – MgO; MgO – CaO – CaCr₂O₄ – Ca₆Al₄Cr₂O₁₅ та CaCr₂O₄ – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – MgO, мають найбільшу ймовірність існування в системі MgO – CaO – Al₂O₃ – Cr₂O₃, що дозволить розробити стійку технологію створення композиційних матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу, з периклазом як заповнювачем, без спеціальних прийомів дозування вихідних компонентів. При цьому у разі порушення технологічного процесу у складі неформованого матеріалу синтезуватиметься магнійалюмінатна шпинель, що не призведе до погіршення експлуатаційних характеристик композиту, що використовується. Слід зазначити, що елементарні тетраедри з високим ступенем асиметрії, що вимагають відповідної точності дозування при прогнозуванні фазового складу синтезованих

композиційних матеріалів, розташовані в областях системи, що не є технологічно вигідними з точки зору отримання неформованих вогнетривів на основі спеціальних в'язучих матеріалів, і становлять інтерес для матеріалознавців керамічної та вогнетривкої галузей.

Список літератури

1. Subir B., Debasish S. *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. Berlin, Springer Int. Publ., 2020. 447 p.
2. Vert T., Smith J.D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. London, Wiley & Sons, 2016. 390 p.
3. Korgul P., Wilson D.R., Lee W.E. Microstructural Analysis of Corroded Alumina – Spinel Castables Refractories. *J. Euro Ceram. Soc.* 1997. Vol. 17. Pp. 77-84.
4. Sakaguchi N., Maeda Sh. Improvement of Steel Ladle Refractories under High Production. *UNITECR*. 2005. Pp. 385-389.
5. Yilmaz S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33, №2. Pp. 151-156.

6. Somnath S., Paromita D., Kausik D., Himanshu Sh.T. Magnesium Aluminate Spinel: Structure, Properties, Synthesis and Applications. *Transact. Indian Ceram. Soc.* 2020. Vol. 81, No 3. Pp. 97-120.

7. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев, Наукова думка, 1970. 544 с.

8. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korohodska A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system $Fe_2O_3 - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 2. Pp. 144-149.

9. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики. Харьков, ХНЭУ, 2013. 250 с.

10. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем. *Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров*. 1967. Вып. 10. С. 3-14.

11. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Petrosyan O.P. *Термодинамика силикатов*. Москва, Стройиздат, 1986. 408 с.

12. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Дейнека В.В., Цапко Н.С. *Кальцийбариевые оксидные системы и вяжущие материалы на основе их композиций*. Харьков, ТОВ «Планета – Принт», 2014. 273 с.

13. Kaiser A., Sommer E. The System $CaO - CaCr_2O_4$ – « $CaAl_2O_4$ » in Air and Under Mildly Reducing Conditions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75, No 6. Pp. 1463-1471.

14. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. *Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства*. Москва, Стройиздат, 1994. 584 с.

15. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Гуренко И.В., Роженко А.Ю., Ивашенко М.Ю. Термодинамическая база данных соединений типа $RO \cdot Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba). *Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2007. № 107. С. 147-155.

References

1. Subir B., Debasish S. *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. Berlin, Springer Int. Publ., 2020. 447 p.

2. Vert T., Smith J.D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. London, Wiley & Sons, 2016. 390 p.

3. Korgul P., Wilson D.R., Lee W.E. Microstructural Analysis of Corroded Alumina – Spinel Castables Refractories. *J. Euro Ceram. Soc.* 1997. Vol. 17. Pp. 77-84.

4. Sakaguchi N., Maeda Sh. Improvement of Steel Ladle Refractories under High Production. *UNITECR*. 2005. Pp. 385-389.

5. Yilmaz S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33, №2. Pp. 151-156.

6. Somnath S., Paromita D., Kausik D., Himanshu Sh.T. Magnesium Aluminate Spinel: Structure, Properties, Synthesis and Applications. *Transact. Indian Ceram. Soc.* 2020. Vol. 81, No 3. Pp. 97-120.

7. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1970. 544 p.

8. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korohodska A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system $Fe_2O_3 - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 2. Pp. 144-149.

9. Logvinkov S.M. *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki* [Solid state exchange reactions in ceramics technology]. Kharkov, KhNEU Publ., 2013. 250 p.

10. Tarnopol'skaya R.A. Primeneniye geometricheskogo metoda k izucheniyu mnogokomponentnykh sistem [Application of the geometric method to the study of multicomponent systems]. *Sbornik nauchn. trudov UkrNIIOgneuporov* [Collection of scientific Proceedings of the UkrSRIR]. 1967. Vol. 10. Pp. 3-14.

11. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moskva: Stroyizdat [Construction Publishing House], 1986. 408 p.

12. Korogodskaya A.N., Shabanova G.N., Mirgorod O.V., Deyneka V.V., Tsapko N.S. *Kal'tsiybarievye oksidnye sistemy i vyazhushchie materialy na osnove ikh kompozitsiy* [Calcium barium oxide systems and binders based on their compositions]. Khar'kov: Planeta – Print LLC, 2014. 273 p.

13. Kaiser A., Sommer E. The System $CaO - CaCr_2O_4$ – « $CaAl_2O_4$ » in Air and Under Mildly Reducing Conditions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75, No 6. Pp. 1463-1471.

14. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. *Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: Struktura i svoystva: Spravochnoe posobie* [Binders, Ceramics, and Glass-Crystalline Materials: Structure and Properties: A Reference Guide]. Moskva: Stroyizdat [Construction Publishing House], 1994. 584 p.

15. Korohodska A.N., Shabanova G.N., Tkacheva Z.I., Hurenko I.V., Rozhenko A.Yu., Ivaschenko M.Yu. Термодинамическая база данных соединений типа $RO \cdot Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) [Thermodynamic database of $RO \cdot Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) type compounds]. *Zbirnyk naukovykh prats' VAT UkrNDIVohnetryviv im. A.S. Berezhnoho* [Collection of scientific works of UkrNDIVohnetryviv OJSC named after A.S. Berezhnoy"]. 2007. No 107. Pp. 147-155.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Корогодська Алла Миколаївна (Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Mykolaivna) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khpi.edu.ua

Шабанова Галина Миколаївна (Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Halyna Mykolaivna) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-7204-940X, E-mail: gala-shabanova@ukr.net

Дев'ятова Наталія Борисівна (Девятова Наталья Борисовна, Deviatova Natalia Borisovna) – доктор філософії, старший викладач кафедри хімії та бойових токсичних хімічних речовин Гвардійського факультету військової підготовки імені Верховної Ради України, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0003-2283-6442, E-mail: nataliya.devatova@gmail.com

Волобуєв Максим Миколайович (Волобуев Максим Николаевич, Volobuev Maksym Mykolayovych) – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0001-9779-1176, E-mail: Maksym.Volobuyev@khpi.edu.ua