

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-298-12-72-78>

УДК 666.3

ПРО БУДОВУ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Пітак Я.М., Балаєв А.Д.

ABOUT THE STRUCTURE OF A MULTICOMPONENT SYSTEM CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Pitak Ya.M., Balaev A.D.

На основі сполук оксидної системи CaO -Fe₂O₃ - Al₂O₃ - SiO₂ розробляються високотемпературні вогнетривкі матеріали для металургії, енергетики та інших галузей. Оскільки такі матеріали використовують за високих робочих температур виникає зацікавленість у дослідженні реакцій в зазначеній системі за температур експлуатації до 1500 °С. До цієї оксидної системи також належать композиції алюмосилікатне волокно — базальтове волокно, які за рахунок високих теплоізоляційних властивостей, є перспективними для використання в чорній та кольоровій металургії, машинобудуванні, енергетиці та інших галузях. У зв'язку з цим викликає інтерес більш детальне теоретичне дослідження її субсолідусної будови. У роботі приведені результати розрахунку вільної енергії Гіббса для супряженої реакції в обраній багатоконпонентній системі. На основі проведених термодинамічних розрахунків встановлено можливість протікання супряженої реакції $CaAl_2Si_2O_8 + 3CaAl_2O_7 + 17Fe_2O_3 = 2Ca_2Al_2SiO_7 + 17Fe_2Al_2O_6$, а також показано, що реакція між фазами Ca₂Al₂SiO₇ та Fe₂Al₂O₆ в інтервалі температур 300-1700 К не відбувається. Встановлено існування коноди Ca₂Al₂SiO₇ - Fe₂Al₂O₆ а комбінація фаз CaAl₂Si₂O₈ + CaAl₂O₇ + Fe₂O₃ в інтервалі температур 300-1500 К утворює між собою "порожній" трикутник. Наведено температурні інтервали співіснування комбінацій фаз та побудовано область системи Ca₂Al₂SiO₇-FeAlO₃-CaAl₂Si₂O₈-CaAl₂O₇-Fe₂O₃. За результатами проведених теоретичних досліджень встановлено, що розглянута багатоконпонентна система розбивається на 25 елементарних тетраєдрів для яких наведено температури і склад евтектик. Побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів, який в подальшому дасть можливість відслідковувати зміну фазового складу композиції. Проведено оцінку

відносного об'єму і температури появи розплаву в елементарних тетраєдрах, визначено мінімальну температуру появи розплаву. Надані перспективні області системи придатні для виготовлення вогнетривких теплоізоляційних матеріалів. Проведені дослідження можуть бути застосовані при розробки та застосування вогнетривких матеріалів, наприклад в системах мулітокремнеземисте волокно -базальтове волокно. вогнетрив-шлак та інших.

Ключові слова багатоконпонентна система, супряжена реакція, вільна енергія Гіббса, елементарні тетраєдри, топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів, температура і склад евтектики

Вступ. Перспективи відновлення та розвитку в Україні металургії, енергетики, хімічної та інших галузей промисловості залежать від модернізації виробничих потужностей, кваліфікованого кадрового потенціалу, проведення наукових досліджень та впровадження їх у виробничі процеси. Це сприяє створенню конкурентоспроможних продуктів, що відповідають міжнародним стандартам. Пошук шляхів підвищення ефективності та економічності виробництва процесів і установок обумовлює необхідність створення та застосування сучасної ефективної теплової ізоляції [1,2]. Одним із найбільш ефективних видів високотемпературної теплоізоляції є вироби з базальтового [3] та мулітокремнеземистого волокон [4]. Виходячи з цього, розробка нових видів теплоізоляційних матеріалів з необхідними

експлуатаційними характеристиками є важливим завданням сучасної науки та практики у галузі матеріалознавства [1-4].

В даний час на основі сполук системи CaO -Fe₂O₃ - Al₂O₃ - SiO₂ створюють високотемпературні вогнетривкі матеріали для металургії, енергетики та інших галузей. Переважно такі матеріали використовують за високих робочих температур, тому виникає зацікавленість у дослідженні реакцій в зазначеній системі за температур експлуатації до 1500 °С.

Чотирикомпонентна система CaO - Fe₂O₃ - Al₂O₃ - SiO₂ та її підсистеми вивчалися вченими з різних країн. Теоретичну будову системи CaO -Fe₂O₃ - Al₂O₃ - SiO₂ раніше представлено в роботі [5].

Метою роботи є детальне теоретичне дослідження субсолідусної будови оксидної системи CaO - Fe₂O₃ -Al₂O₃ - SiO₂, розрахунок вільної енергії Гіббса для супряженої реакції в системі, взаємодії фаз при різних температурах, наявності та кількості в системі елементарних тетраедрів, їх взаємозв'язку, температури появи розплаву та визначення областей системи, придатних для виготовлення вогнетривких матеріалів.

Виклад основного матеріалу дослідження. При вивченні багатокомпонентних систем слід враховувати можливість протікання супряжених реакцій. При цьому найчастіше виходить Д + Е = А + В + С, де фази А, В, С утворюватимуть «заповнений трикутник». Однак якщо попарно існуючі фази АВ, АС, ВС в потрібній комбінації даватимуть реакцію АВ + АС + ВС =Д + Е (фази Д і Е в цьому випадку не реагують з парними фазами АВ, АС і ВС), контур АВС існуватиме, але він виявляється «порожнім», в свою чергу кількість елементарних тетраедрів збільшується з 2 до 3. Такий вид реакцій називається супряжений та без проведення термодинамічного аналізу, навіть за допомогою експериментальних перевірок, інколи виявляється непередбачуваним [5,6].

Розрахунки вільної енергії Гіббса проводили за методикою наведеною в [5.6,7], яка включає в себе наступну послідовність дій:

1. Визначаємо ентальпію реакції при 298 К за такою формулою:

$$\Delta H_{298\rho}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ вихідних речовин.} \quad (1)$$

2. Визначаємо ентропію реакції при 298 К за формулою

$$\Delta S_{298\rho}^0 = \sum S_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum S_{298}^0 \text{ вихідних речовин.} \quad (2)$$

3. Визначаємо коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури реакції, виражаючи його у вигляді $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$:

$$\Delta C_{p298}^0 = \sum C_{p298}^0 \text{ продуктів} - \sum C_{p298}^0 \text{ вихідних речовин.} \quad (3)$$

4. Підставляємо значення ΔH_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$ у формулу для визначення ΔH_T^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (4)$$

5. Знаючи ΔS_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$, визначаємо ΔS_T^0 за формулою

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (5)$$

6. Знаючи ΔH_T^0 і ΔS_T^0 , визначаємо ΔG_T^0 за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (6)$$

Для побудови поточних температур кривих ліквідуса Л.Ф.Епстейн та У. Х. Хауленд запропонували наближене рівняння [5,6]

$$T = \frac{T_i}{1 - \ln X_i/N_i} \quad (7)$$

де Т – поточна температура кривої ліквідусу, К; T_i – температури плавлення і-того компонента, К; N_i – кількість атомів у формулі компонента (сполуки); X_i – мольна доля компонента (сполуки).

Для трикомпонентних систем в точці евтектики поточні температури кривих ліквідусу для всіх компонентів системи, що складають елементарний трикутник, рівні. Тому для оцінки температури евтектики та її складу в трикомпонентних системах нами запропоновано використовувати таку систему рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_{пл.1}}{1 - \frac{\ln(X_1)}{N_1}} = \frac{T_{пл.2}}{1 - \frac{\ln(X_2)}{N_2}}; \\ \frac{T_{пл.2}}{1 - \frac{\ln(X_2)}{N_2}} = \frac{T_{пл.3}}{1 - \frac{\ln(X_3)}{N_3}}; \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1, \end{array} \right. \quad (8)$$

де $T_{пл.1}$, $T_{пл.2}$, $T_{пл.3}$ – температури плавлення першого, другого та третього компонентів системи, К; N_1 , N_2 , N_3 – кількість атомів у формулі компонента (сполуки); X_1 , X_2 , X_3 – мольна доля компонента (сполуки).

Для чотирикомпонентних систем в точці евтектики поточні температури кривих ліквідусу для всіх компонентів системи, що складають елементарний тетраедр, рівні. Це дозволяє використовувати таку систему рівнянь для оцінки температури і складу евтектики в чотирикомпонентних системах:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = \frac{T_{пл.1}}{1 - \ln X_1/N_1} = T_2 = \frac{T_{пл.2}}{1 - \ln X_2/N_2}; \\ T_2 = \frac{T_{пл.2}}{1 - \ln X_2/N_2} = T_3 = \frac{T_{пл.3}}{1 - \ln X_3/N_3}; \\ T_3 = \frac{T_{пл.3}}{1 - \ln X_3/N_3} = T_4 = \frac{T_{пл.4}}{1 - \ln X_4/N_4}; \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1, \end{array} \right. \quad (9)$$

де $T_{пл.1}$, $T_{пл.2}$, $T_{пл.3}$, $T_{пл.4}$ – температури плавлення першого, другого, третього та четвертого компонентів, К; N_1 , N_2 , N_3 , N_4 – кількість атомів у формулі відповідного компонента (сполуки); X_1 , X_2 , X_3 , X_4 – мольна доля компонента (сполуки).

Вивчення чотирикомпонентних (та багатокомпонентних) систем неможливе без використання барицентричних координат і евклідової геометрії. Так довжина коноди L в чотирикомпонентній системі між точками з координатами X_1 , Y_1 , Z_1 , T_1 і X_2 , Y_2 , Z_2 , T_2 визначається за формулою наведеною в [5,6]:

$$L^2 = (X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2 + (T_2 - T_1)^2 + (X_2 - X_1) \cdot (Y_2 - Y_1) + (X_2 - X_1) \cdot (Z_2 - Z_1) + (X_2 - X_1) \cdot (T_2 - T_1) + (Y_2 - Y_1) \cdot (Z_2 - Z_1) + (Y_2 - Y_1) \cdot (T_2 - T_1) + (Z_2 - Z_1) \cdot (T_2 - T_1) \quad (10)$$

Відносний об'єм елементарного тетраедра (V_4), беручи об'єм концентраційного тетраедра,

що дорівнює одиниці, визначається розв'язанням рівняння [5,6]:

$$V_4 = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix}$$

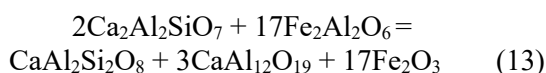
Коли система налічує 4 оксиди набуває істотного прикладного значення визначення сумарного відносного об'єму, у якому наявна дана фаза ($V_{фази}$) і ймовірність її існування ($W_{фази}$) (V_0 – об'єм концентраційного тетраедра):

$$V_{фази} = \sum V_i, \quad W_{фази} = \sum V_i / n \cdot V_0. \quad (11)$$

Ступінь асиметрії (К) елементарних тетраедрів оцінюється як відношення максимальної довжини ребра елементарного тетраедра (L_{max}) до мінімальної (L_{min}) [6]:

$$K = L_{max} / L_{min}. \quad (12)$$

Аналіз субсолідусної будови системи $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ наведеної в [8] показав, що за підвищених температур в цій системі також присутня супряжена реакція:



Для виявлення співіснування фаз та будови окремих областей системи необхідно провести термодинамічний аналіз цієї реакції. Вихідні термодинамічні константи для розрахунків наведено в табл.1 [6,7].

Таблиця 1

Термодинамічні константи сполук

№	Фаза	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ (моль·град)	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·град)		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$
1	Fe_2O_3	822,15	89,96	98,28	77,82	14,85
2	$Fe_2Al_2O_6$	2525,46	143,09	180,50	224,18	-
3	$CaAl_{12}O_{19}$	10667,96	308,82	-	301,96	65,50
4	$Ca_2Al_2SiO_7$	3984,19	198,22	266,56	33,46	63,23
5	$CaAl_2Si_2O_8$	4220,89	202,41	269,40	57,30	70,63

Залежність ентропії, ентальпії від температури наведена в табл.2

Таблиця 2

Залежність ентропії, ентальпії від температури

T	ΔH^0_t , Дж/моль	S^0_t , Дж / (моль·град)
300	607076	-179
500	374565	-771
700	108332	-1217
900	-211592	-1617
1100	-590654	-1996
1300	-1030948	-2364
1500	-1533450	-2722
1700	-2098679	-3076

Залежність вільної енергії Гіббса G^0_T від температури наведена в рис. 1.

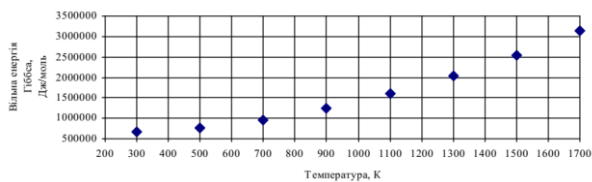


Рис. 1. Залежність вільної енергії Гіббса G^0_T від температури

Аналіз таблиці 2 та рисунка 1 показав що $Ca_2Al_2SiO_7$ не реагує з $Fe_2Al_2O_6$, а комбінація фаз $CaAl_2Si_2O_8 + CaAl_{12}O_{19} + Fe_2O_3$ утворює “порожній” трикутник. Таким чином область $Ca_2Al_2SiO_7 - Fe_2Al_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8 - CaAl_{12}O_{19} - Fe_2O_3$ системи $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ утворює 3 елементарних тетраедра (рис.2):

- 1) $Ca_2Al_2SiO_7 - Fe_2Al_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8 - CaAl_{12}O_{19}$
- 2) $Ca_2Al_2SiO_7 - Fe_2Al_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8 - Fe_2O_3$
- 3) $Ca_2Al_2SiO_7 - Fe_2Al_2O_6 - CaAl_{12}O_{19} - Fe_2O_3$

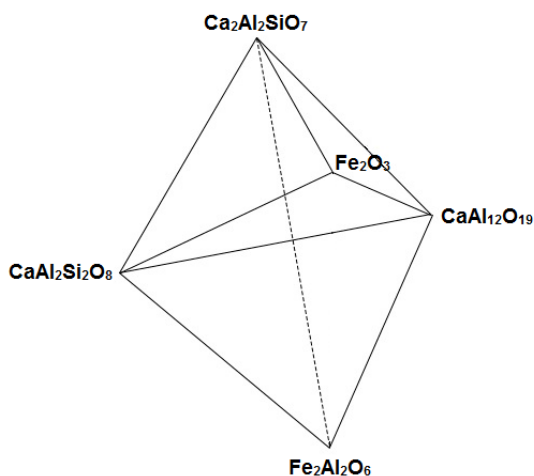


Рис. 2. Елементарні тетраедри області $Ca_2Al_2SiO_7 - Fe_2Al_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8 - CaAl_{12}O_{19} - Fe_2O_3$ системи $CaO-Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$.

Система $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ складається з 25 елементарних тетраедрів характеристика яких наведена в табл.3.

Таблиця 3

Характеристики елементарних тетраедрів системи $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ (CaO-C, Fe_2O_3-F , Al_2O_3-A , SiO_2-S)

№ елементарного тетраедру	Елементарні тетраедри				Об'єм елементарного тетраедру ΔV , %
	a	б	в	г	
1	C	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	33
2	C	C ₃ S	C ₂ F	C ₄ AF	32
3	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	11
4	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ F	C ₄ AF	11
5	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	C ₄ AF	17
6	C ₂ S	C ₁₂ A ₇	CA	C ₄ AF	9
7	C ₂ S	C ₂ F	C ₄ AF	CF	11
8	C ₂ S	CA	CF	C ₄ AF	32
9	C ₂ S	CA	CF	CF ₂	23
10	C ₂ S	C ₂ AS	CA	CF ₂	44
11	C ₂ S	C ₂ AS	CF ₂	F	19
12	C ₂ S	C ₃ S ₂	C ₂ AS	F	26
13	C ₃ S ₂	CS	C ₂ AS	F	37
14	CS	C ₂ AS	CAS ₂	F	78
15	C ₂ AS	CA	CA ₂	CF ₂	34
16	C ₂ AS	CA ₂	CF ₂	F	25
17	C ₂ AS	CA ₂	CA ₆	F	29
18	C ₂ AS	FA	CAS ₂	CA ₆	70
19	C ₂ AS	FA	CAS ₂	F	52
20	CAS ₂	CA ₆	FA	A	22
21	A ₃ S ₂	CAS ₂	FA	F	22
22	A ₃ S ₂	CAS ₂	FA	A	32
23	A ₃ S ₂	CAS ₂	F	S	145
24	CS	CAS ₂	F	S	177
25	C ₂ AS	FA	CA ₆	F	7

Взаємозв'язок між елементарними тетраедрами системи $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ наведено нижче (е- залишок із 3 фаз елементарного тетраедра не повторюється в іншому елементарному тетраедрі).

- | | | | | |
|---------|---------|-----------|-----------|---------|
| 1a — 3б | 7a — е | 13a — 14в | 19a — 21a | 25a - е |
| б — е | б — 8б | б — 12a | б — 14a | б - 17б |
| в — 2в | в — е | в — е | в — 25в | в - 19в |
| г — е | г — 4a | г — е | г — 18г | г - 18в |
| | | | | |
| 2a — 4б | 8a — е | 14a — 19б | 20a — е | |
| б — е | б — 7б | б — 24г | б — 22a | |
| в — 1в | в — 6б | в — 13a | в — е | |
| г — е | г — 9г | г — е | г — 18a | |
| | | | | |
| 3a — 5в | 9a — е | 15a — е | 21a — 19a | |
| б — 1a | б — е | б — 16г | б — е | |
| в — 4в | в — 10б | в — 10a | в — 23г | |
| г — е | г — 8г | г — е | г — 22г | |

4а — 7г	10а — 15в	16а — е	22а — 20б
б — 2а	б — 9в	б — 11а	б — е
в — 3в	в — 11г	в — 17в	в — е
г — е	г — е	г — 15б	г — 21г
5а — е	11а — 16б	17а — е	23а — 24а
б — 6в	б — е	б — 25б	б — е
в — 3а	в — 12б	в — 16в	в — е
г — е	г — 10в	г — е	г — 21в
6а — е	12а — 13б	18а — 20г	24а — 23а
б — 8в	б — 11в	б — е	б — е
в — 5б	в — е	в — 25г	в — е
г — е	г — е	г — 19г	г — 14б

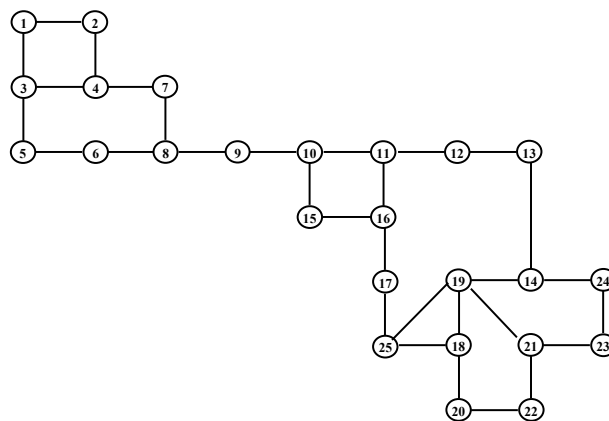


Рис. 3. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів наведено на рис.3.

Для елементарних тетраедрів визначено температуру і склад евтектики (табл.4).

В системі виявлено 6 внутрішніх конод, температура і склад евтектики яких наведена в табл. 5.

З табл. 4 та 5 випливає, що найбільш перспективними для технології вогнетривів і теплоізоляційних матеріалів є композиції в елементарних тетраедрах 18 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) та 22 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$) і в перетинах 4 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) та 5 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)

Таблиця 4

Температура і склад евтектики елементарних тетраедрів системи $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($\text{CaO}-\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{F}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{A}$, SiO_2-S)

№ елементарного тетраеду	Фази елементарного тетраедра				Температура евтектики, К	Склад евтектики			
	а	б	в	г		а	б	в	г
1	C	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	1624	0,2083	0,0119	0,2876	0,4921
2	C	C ₃ S	C ₂ F	C ₄ AF	1589	0,1926	0,0089	0,4716	0,3268
3	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	1643	0,0140	0,0394	0,3325	0,6141
4	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ F	C ₄ AF	1611	0,0107	0,0319	0,5365	0,4208
5	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	C ₄ AF	1641	0,0387	0,3254	0,0416	0,5943
6	C ₂ S	C ₁₂ A ₇	CA	C ₄ AF	1636	0,0376	0,0350	0,3628	0,5646
7	C ₂ S	C ₂ F	C ₄ AF	CF	1438	0,0091	0,1686	0,435	0,7787
8	C ₂ S	CA	CF	C ₄ AF	1446	0,0098	0,1269	0,8138	0,0495
9	C ₂ S	CA	CF	CF ₂	1329	0,0035	0,0570	0,4309	0,5087
10	C ₂ S	C ₂ AS	CA	CF ₂	1390	0,0061	0,0165	0,0881	0,8893
11	C ₂ S	C ₂ AS	CF ₂	F	1366	0,0049	0,0124	0,7183	0,2643
12	C ₂ S	C ₃ S ₂	C ₂ AS	F	1568	0,0241	0,2755	0,1027	0,5976
13	C ₃ S ₂	CS	C ₂ AS	F	1497	0,1459	0,3432	0,0519	0,4590
14	CS	C ₂ AS	CAS ₂	F	1514	0,3675	0,0613	0,0814	0,4898
15	C ₂ AS	CA	CA ₂	CF ₂	1391	0,0166	0,0882	0,0038	0,8915
16	C ₂ AS	CA ₂	CF ₂	F	1367	0,0125	0,0028	0,7201	0,2646
17	C ₂ AS	CA ₂	CA ₆	F	1639	0,1893	0,0537	0,0001	0,7569
18	C ₂ AS	FA	CAS ₂	CA ₆	1703	0,3173	0,2265	0,4559	0,0004
19	C ₂ AS	FA	CAS ₂	F	1583	0,1169	0,0947	0,1601	0,6284
20	CAS ₂	CA ₆	FA	A	1728	0,5542	0,0007	0,2665	0,1785
21	A ₃ S ₂	CAS ₂	FA	F	1608	0,0008	0,2011	0,1145	0,6835
22	A ₃ S ₂	CAS ₂	FA	A	1727	0,0056	0,5511	0,2653	0,1780
23	A ₃ S ₂	CAS ₂	F	S	1526	0,002	0,0922	0,5128	0,3948
24	CS	CAS ₂	F	S	1444	0,2747	0,0384	0,3713	0,3156
25	C ₂ AS	FA	CA ₆	F	1620	0,1618	0,1258	0,0001	0,7123

Таблиця 5

**Внутрішні коноди системи
CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂**

Конода	Т евт., К	1 комп., мол.%	2 комп., мол.%
Fe ₂ O ₃ – Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1652	0,789	0,211
Fe ₂ O ₃ - CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1634	0,746	0,254
cafe ₄ O ₇ – Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1402	0,981	0,019
Fe ₂ Al ₂ O ₆ – CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1754	0,317	0,683
Fe ₂ Al ₂ O ₆ – Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1791	0,397	0,603
Ca ₂ SiO ₄ – Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	1683	0,050	0,950

Висновки. В системі CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ встановлено можливість протікання супряженої реакції $2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 17\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + 17\text{Fe}_2\text{O}_3$. Встановлено що в інтервалі температур 300-1700К Ca₂Al₂SiO₇ не реагує з Fe₂Al₂O₆, а комбінація фаз CaAl₂Si₂O₈ + CaAl₁₂O₁₉ + Fe₂O₃ утворює “порожній” трикутник. В системі CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ – SiO₂ встановлено 25 елементарних тетрадрів для яких наведено температури і склад евтектик. Побудовано топологічний граф взаємозв’язку елементарних тетрадрів який в подальшому дасть можливість відслідковувати зміну фазового складу композицій: наприклад вогнетрив-шлак, мулітокремнеземисте волокно-базальтове волокно та інших. Проведено оцінку відносного об’єму і температури появи розплаву в елементарних тетрадрах і надано перспективні області складів для технології вогнетривких матеріалів. Отримані дані слід враховувати в подальшому при дослідженні композицій на основі базальтового волокна та мулітокремнеземистого волокна.

Литература

1. Мазур В.В. Розвиток технології виробництва теплоізоляційних матеріалів для використання в металургії та машинобудуванні. *Метал та лиття України*. 2023. Т. 31, № 4. С. 59-63. URL: <https://doi.org/10.15407/steelcast2023.04.07>
2. Павленко А.М., Чейлітко А.О., Носов М.А. Композиційна високопориста теплова ізоляція з ефективними параметрами пористості. *Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2016, № 42. С. 92-96. URL: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.42.15>

3. Джигірис Д.Д., Махова М.Ф. Основи виробництва базальтових волокон та виробів. Київ : Теплоенергетик, 2002. 416 с.
4. Мазур В.В. Застосування вогнетривів із мулітокремнеземистого волокна — ефективний засіб теплоізоляції і енергозбереження в металургії. *Литво. Металургія. 2025* : матеріали XXI Ювілейної Міжнародної науково-практичної конференції (27-29 травня 2025 р., м. Харків-м. Київ) / НТУ «ХПІ». Харків, 2025. С.180-181. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/93177>
5. Бережний А.С. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів : Навчальний посібник. Київ : НМК ВО, 1992. 172с.
6. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. у 2 ч. Ч.2. Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ / О.Ю. Федоренко, Я.М. Пітак, та ін.; за ред.М. І. Рищенка. Харків : НТУ «ХПІ», 2015. 336 с.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов : под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. Москва : Стройиздат, 1986. 408 с.
8. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев : Наукова думка, 1970. 544 с.

References

1. Mazur V.V. Rozvytok tekhnolohii vyrobnytstva teploizoliatsiinykh materialiv dlia vykorystannia v metalurhii ta mashynobuduvanni. *Metal ta lyttia Ukrainy*. 2023. T. 31, № 4. S. 59-63. URL: <https://doi.org/10.15407/steelcast2023.04.07>
2. Pavlenko A.M., Cheilitko A.O., Nosov M.A. Kompozitsiina vysokoporysta teplova izoliatsiia z efektyvnymy parametramy porystosti. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskiy politekhnichnyi instytut"*. Seria: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh. 2016, № 42. S. 92-96. URL: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.42.15>
3. Dzhahirys D.D., Makhova M.F. Osnovy vyrobnytstva bazaltovykh volokon ta vyrobiv. Kyiv : Teploenerhetyk, 2002. 416 s.
4. Mazur V.V. Zastosuvannia vohnetryviv iz mulitokremnezemystoho volokna — efektyvnyi zasib teploizoliatsii i enerhozberezhennia v metalurhii. *Lytvo. Metalurhiia. 2025* : materialy XXI Yuvileinoi Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (27-29 travnia 2025 r., m. Kharkiv-m. Kyiv) / NTU «KhPI». Kharkiv, 2025. S.180-181. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/93177>
5. Berezhnyi A.S. Fyzyko-khimichni systemy tuhoplavkykh, nemetalichnykh i sylikatnykh materialiv : Navchalnyi posibnyk. Kyiv : NMK VO, 1992. 172s.

6. Khimichna tekhnolohiia tuhoplavkykh nemetalevykh i sylykatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh : navch. posib. u 2 ch. Ch.2. Fyzyko-khimichni systemy, fazovi rivnovahy, termodynamika, resurso-ta enerhozberezhennia v tekhnolohii TNSM / O.Yu. Fedorenko, Ya.M. Pitak , ta in.; za red.M. I. Ryshchenka. Kharkiv : NTU «KhPI», 2015. 336 s.
7. Babushkyn V.Y., Matveev H.M., Mchedlov-Petrosian O.P. Termodynamyka sylykatov : pod red. O.P. Mchedlova-Petrosiana. Moskva : Stroiyzdat, 1986. 408 s.
8. Berezhnoi A.S. Mnohokomponentnye systemy okyslov. Kyev : Naukova dumka, 1970. 544 s.

Pitak Ya.M., Balaev A.D. About the structure of a multicomponent system $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

High-temperature refractory materials for metallurgy, energy and other industries are being developed based on compounds of the $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ oxide system. Since such materials are used at high operating temperatures, there is interest in studying the reactions in this system at operating temperatures up to 1500 °C. This oxide system also includes aluminosilicate fibre-basalt fibre compositions, which, due to their high thermal insulation properties, are promising for use in ferrous and non-ferrous metallurgy, mechanical engineering, energy and other industries. In this regard, a more detailed theoretical study of its subsolid structure is of interest. The paper presents the results of Gibbs free energy calculations for the conjugate reaction in the selected multicomponent system. Based on the thermodynamic calculations, the possibility of the conjugate reaction $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 3\text{CaAl}_2\text{O}_7 + 17\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 17\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ has been established. It was also shown that the reaction between the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ phases does not occur in the temperature range of 300-1700 K. The existence of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ conodes has been established, and the combination of phases $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{O}_7 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in the temperature range 300-1500 K forms an 'empty'

triangle between them. The temperature ranges of coexistence of phase combinations are given and the region of the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{-FeAlO}_3\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system is constructed. The results of theoretical studies have established that the multicomponent system under consideration breaks down into 25 elementary tetrahedra for which the temperatures and compositions of eutectics are given. A topological graph of the interrelationship of elementary tetrahedra has been constructed, which will subsequently make it possible to track changes in the phase composition of the compositions. The relative volume and temperature of melt appearance in elementary tetrahedra were estimated, and the minimum temperature of melt appearance was determined. The promising areas of the system are suitable for the manufacture of refractory thermal insulation materials. The research can be applied in the development and use of refractory materials, for example in mullite-silica fibre-basalt fibre systems, refractory slag and others.

Keywords: multicomponent system, coupled reaction, Gibbs free energy, elementary tetrahedra, topological graph of elementary tetrahedra interrelationships, temperature and eutectic composition.

Пітак Ярослав Миколайович – д.т.н., професор, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "Харківський політехнічний інститут", ruarn11@ukr.net

Балаєв Антон Дмитрович – аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ "Харківський політехнічний інститут", balaevton@gmail.com

Стаття подана 13.11.2025.