

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ CaO - Al₂O₃ - SiO₂

С.Е. Працкова, В.А. Бурмистров, А.А. Старикова

Светлана Евгеньевна Працкова *, Владимир Александрович Бурмистров, Анна Андреевна Старикова
Кафедра аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет, ул. Братьев
Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001
E-mail: se_pratskova@mail.ru *, burmistrov@csu.ru, anya_starikova@inbox.ru

Оксидные расплавы системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ являются основой металлургических шлаков. Поэтому термодинамические свойства этой системы неоднократно исследовались экспериментально, а также предпринимались попытки их теоретического описания. Выполнено термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных систем CaO–Al₂O₃, CaO–SiO₂, Al₂O₃–SiO₂, а также тройной системы CaO–Al₂O₃–SiO₂. В ходе работы выведены выражения для термодинамического описания активностей компонентов оксидного расплава данной системы. Для расчета использовалась обобщенная теория регулярных ионных растворов. Определены энергетические параметры теории, зависящие от температуры и состава раствора, с помощью экспериментальных данных по теплотам и температурам плавления оксидов кальция, алюминия и кремния. По результатам проведенного моделирования определены координаты точек невариантных превращений на фазовых диаграммах исследуемых двойных и тройной систем. Полученные результаты по термодинамическому моделированию координат линий ликвидуса фазовых диаграмм двойных систем CaO–Al₂O₃, CaO–SiO₂, Al₂O₃–SiO₂ были сопоставлены с литературными данными для исследуемых систем. Расчетные диаграммы хорошо согласуются с экспериментальными, что говорит о применимости выбранной системы для описания подобных оксидных расплавов. Используемая в работе методика моделирования позволила оценить энергии Гиббса образования силикатов и алюмосиликатов кальция 3Al₂O₃·2SiO₂, 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃·2SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ на основе выведенных уравнений для активностей компонентов и рассчитанных параметров теории. Рассчитанные диаграммы позволяют выяснить характер взаимодействия между компонентами системы, условия образования, состав и свойства образующихся соединений, не выделяя их из системы.

Ключевые термодинамическое моделирование, диаграммы состояния, система CaO–Al₂O₃–SiO₂

THERMODYNAMIC MODELING OF OXIDE MELTS OF CaO - Al₂O₃ - SiO₂ SYSTEMS

S.E. Pratskova, V.A. Burmistrov, A.A. Starikova

Svetlana E. Pratskova *, Vladimir A. Burmistrov, Anna A. Starikova
Department of Analytical and Physical Chemistry, Chelyabinsk State University, Bratiev Kashirinykh st., 129,
Chelyabinsk, 454001, Russia
E-mail: se_pratskova@mail.ru *, burmistrov@csu.ru, anya_starikova@inbox.ru

Oxide melts of the CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system are the basis of metallurgical slags. Therefore, the thermodynamic properties of this system have been repeatedly studied experimentally, and attempts have been made to describe them theoretically. Thermodynamic modeling of the state diagrams of the CaO – Al₂O₃, CaO – SiO₂, Al₂O₃ – SiO₂ binary systems, as well as the CaO – Al₂O₃ – SiO₂ ternary system was performed. In the course of the work, expressions for the thermodynamic description of the activities of the components of the oxide melt of this system are derived. For the calculation, a generalized theory of regular ionic solutions was used. The energy parameters of the theory are determined, depending on the temperature and composition of the solution, using ex-

perimental data on the heat and melting point of oxides of calcium, aluminum and silicon. According to the results of the simulation, the coordinates of the points of nonvariant transformations in the phase diagrams of the binary and ternary systems under study are determined. The obtained results on thermodynamic modeling of the coordinates of the liquidus lines of the phase diagrams of the CaO – Al₂O₃, CaO – SiO₂, Al₂O₃ – SiO₂ binary systems were compared with the literature data for the studied systems. The calculated diagrams are in good agreement with the experimental ones, which indicates the applicability of the chosen system for the description of such oxide melts. The modeling technique used in this work allowed to estimate the Gibbs energies of formation of silicates and calcium aluminum silicates to be 3Al₂O₃·2SiO₂, 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃·2SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ on the base of obtained equations for activities of the components and calculated parameters of the theory. The calculated diagrams will allow to determine the nature of the interaction between the components of the system, the conditions of formation, the composition and properties of the compounds formed, without isolating them from the system.

Key words: thermodynamic modeling, state diagrams, CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system

Для цитирования:

Працкова С.Е., Бурмистров В.А., Старикова А.А. Термодинамическое моделирование оксидных расплавов системы CaO - Al₂O₃ - SiO₂. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 45–50

For citation:

Pratskova S.E., Burmistrov V.A., Starikova A.A. Thermodynamic modeling of oxide melts of CaO - Al₂O₃ - SiO₂ systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 1. P. 45–50

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные расплавы системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂ являются основой металлургических шлаков. Это имеет большое теоретическое и практическое значение, так как расплавы системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂ играют важную роль в металлургии, керамике и других областях промышленности [1-5]. Поэтому термодинамические свойства системы неоднократно исследовались экспериментально [6-12], а также предпринимались попытки их теоретического описания [13-16].

В данной работе для термодинамического моделирования использовались фазовые диаграммы состояния расплавов системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂, построенные на основании опытных данных. Расчетные диаграммы находят широкое применение. Они позволяют выяснить характер взаимодействия между компонентами системы, условия образования, состав и свойства образующихся соединений, не выделяя их из системы в чистом виде.

В настоящей работе рабочей моделью системы была выбрана обобщенная теория «регулярных» ионных растворов [17], которая не раз доказывала свою применимость к оксидным расплавам [18-20]. За счет концентрационной и температурной зависимостей энергии смешения компонентов проблемы согласования фазовых диаграмм состояния с термодинамическими свойствами снимаются.

Для расчета координат поверхности ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы необходимо провести расчет координат линий ликвидуса диаграмм состояния двойных систем, входящих в состав исследуемой системы. Следовательно, в первую очередь необходимо провести термодинамическое моделирование линий ликвидуса диаграмм состояния систем CaO – Al₂O₃, CaO – SiO₂, Al₂O₃ – SiO₂, а затем, опираясь на полученные данные, рассчитать координаты поверхности ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система CaO – Al₂O₃ – SiO₂ является тройной системой с одним анионом (O²⁻) и тремя катионами (Ca²⁺, Al³⁺ и Si⁴⁺). Введем следующие обозначения: $x_1 = x_{Ca^{2+}}$, $x_2 = x_{Al^{3+}}$, $x_3 = x_{Si^{4+}}$ – катионные доли. Из условия нормировки состава: $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

Выражения для активностей компонентов оксидного расплава следующие:

$$RT \ln a_{(CaO)_{ж}} = RT \ln x_1 + 2x_1x_2(1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + x_2^2(1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1x_2^2(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} + 2x_1x_3(1 - x_1) \cdot Q_{13}^{(1,1)} + x_3^2(1 - 2x_1) \cdot Q_{13}^{(1,2)} + x_1x_3^2(2 - 3x_1) \cdot Q_{13}^{(1,3)} - 2x_2^2x_3Q_{23}^{(1,1)} - 2x_2x_3^2 \cdot Q_{23}^{(1,2)} - 3x_2^2x_3^2Q_{23}^{(1,3)}; \quad (1)$$

$$RT \ln a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}} = RT \ln x_2^2 + x_1^2(1-2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + \\ + 2x_1x_2(1-x_2) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1^2x_2(2-3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} - \\ - 2x_1^2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,1)} - 2x_1x_3^2 \cdot Q_{13}^{(1,2)} - 3x_1^2x_3 \cdot Q_{13}^{(1,3)} + (2) \\ + 2x_2x_3(1-x_2) \cdot Q_{23}^{(1,1)} + x_3^2(1-2x_2) \cdot Q_{23}^{(1,2)} + \\ + x_2x_3^2(2-3x_2) \cdot Q_{23}^{(1,3)};$$

$$RT \ln a_{(\text{SiO}_2)_{\text{ж}}} = RT \ln x_3 - 2x_1^2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,1)} - \\ - 2x_1x_2^2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} - 3x_1^2x_2^2 \cdot Q_{12}^{(1,3)} + \\ + x_1^2(1-2x_3) \cdot Q_{13}^{(1,1)} + 2x_1x_3(1-x_3) \cdot Q_{13}^{(1,2)} + (3) \\ + x_1^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{13}^{(1,3)} + x_2^2(1-2x_3) \cdot Q_{23}^{(1,1)} + \\ + 2x_2x_3(1-x_3) \cdot Q_{23}^{(1,2)} + x_2^2x_3(2-3x_3) \cdot Q_{23}^{(1,3)},$$

где x_1 – катионная доля кальция, x_2 – катионная доля алюминия, x_3 – катионная доля кремния. Зависимость энергий связей от состава раствора и температуры характеризуется значениями энергетических параметров $Q_{ik}^{(j,n)}(T)$, которые отсутствуют в справочной литературе. Нижние индексы i, k обозначают катионы соединений, рассматриваемой системы 1 – Ca^{2+} , 2 – Al^{3+} , 3 – Si^{4+} ; первый верхний индекс j – общий анион соединений 1 – O^{2-} , второй верхний индекс $n = 1, 2, 3$ – номер параметра. Оценка этих энергетических параметров проводилась впервые в рамках обобщенной теории регулярных ионных растворов путем обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [21], $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [21], $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ [21] с учетом теплот и температур плавления оксидов кальция, алюминия и кремния. Принятые значения термодинамических величин, характеризующие процессы плавления, следующие [22]: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 52$, кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2900$, К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 111,4$, кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327$, К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 8,54$, кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{SiO}_2) = 1983$, К.

Значения параметров получились следующие:

$$Q_{12}^{(1,1)} = -5,3 \cdot 10^7 + 136800 \cdot T - 130,18 \cdot T^2 + 0,055 \cdot T^3 - \\ - 8,8 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,2)} = 2,27 \cdot 10^7 - 33800 \cdot T + 20,37 \cdot T^2 - 0,006 \cdot T^3 + \\ + 7,85 \cdot 10^{-7} \cdot T^4, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{12}^{(1,3)} = -7,2 \cdot 10^7 + 97000 \cdot T - 42,20 \cdot T^2 + 0,004 \cdot T^3 + \\ + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot T^4, \text{ Дж/моль} - \text{энергетические параметры} \\ \text{расплавов подсистемы } \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3;$$

$$Q_{23}^{(1,1)} = -1,34 \cdot 10^8 + 1,34 \cdot 10^5 \cdot T - 33,7 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,2)} = -3,12 \cdot 10^8 + 3,25 \cdot 10^5 \cdot T - 84,5 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{23}^{(1,3)} = 2,73 \cdot 10^7 - 3,57 \cdot 10^4 \cdot T + 11,38 \cdot T^2, \text{ Дж/моль} - \\ \text{энергетические параметры расплавов подсистемы} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2;$$

$$Q_{13}^{(1,1)} = -8,61 \cdot 10^2 - 4,09 \cdot 10^3 \cdot T + 1,9 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,2)} = -4,11 \cdot 10^5 - 3,03 \cdot 10^3 \cdot T + 2,33 \cdot T^2, \text{ Дж/моль};$$

$$Q_{13}^{(1,3)} = -6,53 \cdot 10^3 + 2,18 \cdot 10^3 \cdot T - 1,13 \cdot T^2, \text{ Дж/моль} - \\ \text{энергетические параметры расплавов подсистемы} \\ \text{CaO} - \text{SiO}_2;$$

Помимо оксидов кальция, алюминия и кремния в системе присутствуют алюминаты кальция и силикаты кальция и алюминия. Используемая методика расчета позволила оценить стандартные энергии Гиббса образования этих соединений, используя выражения для активностей компонентов, энергетические параметры модели и координаты линий ликвидус экспериментальных диаграмм. Рассчитанные и взятые из литературного источника [23] энергии Гиббса образования соединений из компонентов расплава исследуемой системы сведены в табл. 1.

Таблица 1

Выражения для энергии Гиббса образования оксидов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Table 1. Expressions for Gibbs energy of oxides formation of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соединение	ΔG_T^o , Дж/моль
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$-699000 + 296 \cdot T$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$14720 - 18,14 \cdot T$ [23]
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$22900 - 28,10 \cdot T$ [23]
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$-6300 - 9,94 \cdot T$ [23]
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	$-2880 - 5,00 \cdot T$ [23]
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-117000 - 18,00 \cdot T$
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-56400 + 1,10 \cdot T$
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$-135000 + 25,20 \cdot T$
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$-47500 + 8,30 \cdot T$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$-40100 + 28,10 \cdot T$
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$-54500 + 42,00 \cdot T$

Результаты расчетов фазовых равновесий систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ представлены на рис. 1-3. Линии ликвидус расчетных диаграмм состояния практически совпадают с экспериментальными, что свидетельствует об применимости используемой модели раствора для описания термодинамических свойств расплавов.

Результаты выполненного в ходе настоящей работы расчета координат поверхности ликвидуса тройной оксидной системы приведены на рис. 4. На диаграмму нанесены точки невариантных превращений, реализующихся в системе, приведенные в табл. 2.

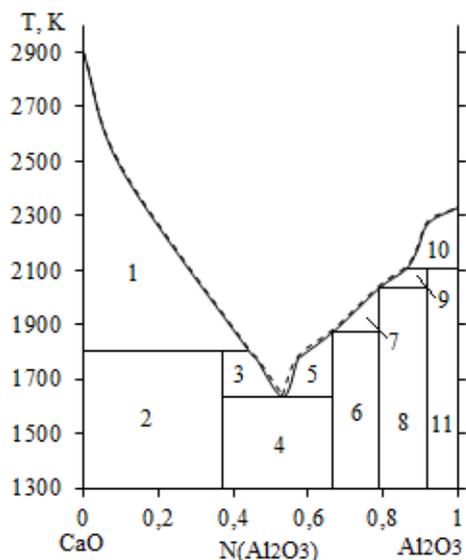


Рис. 1. —Экспериментальная и --- расчётная фазовые диаграммы CaO – Al₂O₃. Фазы: 1- CaO+ж; 2 - CaO+3CaO·Al₂O₃; 3 - 3CaO·Al₂O₃+ж; 4 - 3CaO·Al₂O₃+CaO·Al₂O₃; 5 - CaO·Al₂O₃+ж; 6 - CaO·Al₂O₃+ CaO·2Al₂O₃; 7 -CaO·2Al₂O₃+ж; 8 - CaO·2Al₂O₃+ CaO·6Al₂O₃; 9 - CaO·6Al₂O₃+ж; 10 - Al₂O₃+ж; 11 - CaO·6Al₂O₃+Al₂O₃

Fig. 1. —Experimental and --- calculated phase diagrams of CaO - Al₂O₃. Phases: 1- CaO+L; 2 - CaO+3CaO·Al₂O₃; 3 - 3CaO·Al₂O₃+L 4 - 3CaO·Al₂O₃+CaO·Al₂O₃; 5 - CaO·Al₂O₃+L; 6 - CaO·Al₂O₃+ CaO·2Al₂O₃; 7 -CaO·2Al₂O₃+L; 8 - CaO·2Al₂O₃+ CaO·6Al₂O₃; 9 - CaO·6Al₂O₃+L; 10 - Al₂O₃+L; 11 - CaO·6Al₂O₃+Al₂O₃

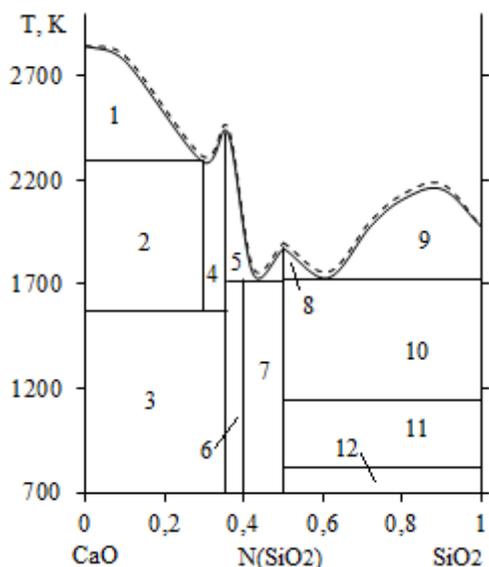


Рис. 2. —Экспериментальная и --- расчётная фазовые диаграммы CaO – SiO₂. Фазы: 1 - CaO+ж; 2 - Ca₃SiO₅+CaO; 3 - Ca₂SiO₄+CaO; 4 - Ca₃SiO₅+Ca₂SiO₄; 5 - Ca₂SiO₄+ж; 6 - Ca₃Si₂O₇+Ca₂SiO₄; 7 - α-Ca-SiO₃+Ca₃Si₂O₇; 8 - α-CaSiO₃+ж; 9 - 2ж; 10 - Кристобалит +ж; 11 - Тридимит+α-CaSiO₃; 12 - Тридимит+β-CaSiO₃

Fig. 2. Experimental and calculated phase diagrams of CaO - SiO₂. Phases: 1 - CaO+L; 2 - Ca₃SiO₅+CaO; 3 - Ca₂SiO₄+CaO; 4 - Ca₃SiO₅+Ca₂SiO₄; 5 - Ca₂SiO₄+L; 6 - Ca₃Si₂O₇+Ca₂SiO₄; 7 - α-Ca-SiO₃+Ca₃Si₂O₇; 8 - α-CaSiO₃+L; 9 - 2L; 10 - Cristobalite+L; 11 - Tridymite+α-CaSiO₃; 12 - Tridymite+β-CaSiO₃

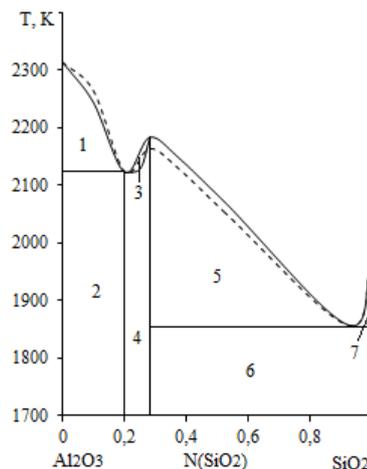


Рис. 3. —Экспериментальная и --- расчётная фазовые диаграммы Al₂O₃ – SiO₂. Фазы: 1- Al₂O₃+ж; 2- Муллит+Al₂O₃; 3- Муллит+ж; 4 -Муллит+Кристобалит; 5 - 3Al₂O₃·2SiO₂+ж; 6 - Кристобалит+3Al₂O₃·2SiO₂; 7 - Кристобалит+ж

Fig. 3. —Experimental and --- calculated phase diagrams of Al₂O₃ – SiO₂. Phases: 1- Al₂O₃+L, 2 - Mullite+Al₂O₃; 3 - Mullite+L; 4 - Mullite+Cristobalite; 5 - 3Al₂O₃·2SiO₂+L; 6 - Cristobalite+3Al₂O₃·2SiO₂; 7 - Cristobalite+L

Таблица 2

Координаты точек невариантных превращений на диаграмме состояния системы CaO–Al₂O₃–SiO₂
Table 2. Coordinates of nonvariant transformation points on the state diagram of the CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system

№ точки	Состав, масс. %			Т, К
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
E ₁	37	0	63	1778
E ₂	55	0	45	1723
E ₃	71	0	29	2403
E ₄	0	6	94	1858
E ₅	0	77	23	2118
E ₆	50,5	49,5	0	1557
E ₇	12	19	69	1885
E ₈	25	14	61	1778
E ₉	17	38	45	1945
E ₁₀	49	10	41	1655
E ₁₁	33	20	47	1687
E ₁₂	30	42	28	1645
E ₁₃	61	31	8	1740
E ₁₄	50	39	11	1410
E ₁₅	48	42	10	1517
P ₁	58	0	42	1733
P ₂	73	0	27	2374
P ₃	58	42	0	1950
P ₄	38,5	61,5	0	1774
P ₅	21,5	78,5	0	2033
P ₆	15	84	0	2133
P ₇	25	40	35	1793
P ₈	33	45	22	1838
P ₉	39	55	6	2017
P ₁₀	51	11	38	1576
P ₁₁	63	32	5	1760

ВЫВОДЫ

Установлено, что в диаграммах состояний $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ расплав оксидов может быть описан в рамках обобщенной теории регулярных ионных растворов.

Выведены уравнения для расчета активностей компонентов оксидной системы.

Уточнена диаграмма состояния тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в рамках обобщенной теории регулярных ионных растворов с привлечением данных о теплотах и температурах плавления чистых оксидов.

Рассчитаны отсутствующие в справочной литературе значения энергий Гиббса образования соединений, получаемые из компонентов расплава исследуемой системы.

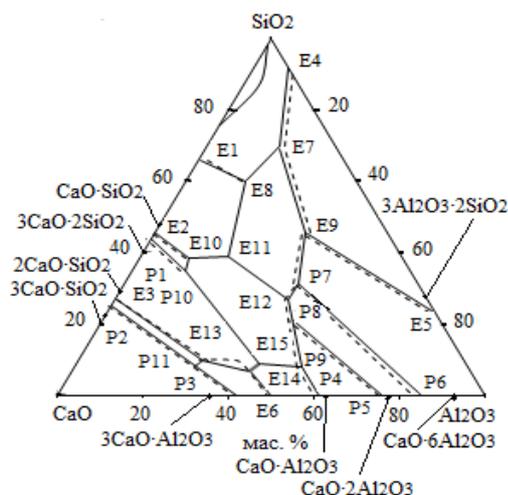


Рис. 4. — Экспериментальная и ---расчётная фазовые диаграммы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Fig. 4. —Experimental and ---calculated phase diagrams of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменков М.И., Сушкевич А.В., Манак Т.Н. Синтез клинкера для стоматологического цемента для пломбирования корневых каналов. *Тр. БГТУ. Химия и технол. неорг. в-в.* 2011. № 3. С. 79-83.
2. Сушкевич А.В., Кузьменков М.И., Шалуха Н.М., Манак Т.Н. Проявление метастабильного парагенезиса при твердофазовом взаимодействии в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Тр. БГТУ. Химия и технол. неорг. в-в.* 2012. № 3. С. 51-56.
3. Сергиевич О.А., Алексеенко И.А., Артемьев Е.А. Керамические материалы с повышенной износостойкостью для машиностроительной и легкой промышленности. *Тр. Кольск. науч. центра РАН.* 2017. Т. 8. № 5. С. 167-172.
4. Трибушевский Л.В., Немененок Б.М., Румянцева Г.А., Кулик М.А. Внепечная обработка стали отходами от переработки вторичного алюминия. *Литье и металлургия.* 2018. № 1(90). С. 100-105.
5. Горбатова Е.А., Харченко С.А., Ожогина Е.Г., Якушина О.А. Минералогия доменных шлаков. *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН.* 2017. № 4. С. 24-28. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-4-24-28.
6. Lindvall M., Berg M., Sichen Du. The Effect of Al_2O_3 , CaO and SiO_2 on the phase relationship in $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ based slag with 20 mass% vanadium. *J. Sustain. Metall.* 2017. V. 3. P. 289-299. DOI: 10.1007/s40831-016-0088-y.
7. Закалашный А.В., Сигаев В.Н., Савинков В.И., Алексеев Р.О. Синтез ситаллов на основе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ системы с образованием кристаллической фазы – сапфирина. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2016. Т. 30. № 7. С. 41-43.
8. Папко Л.Ф., Дяденко М.В., Кузьмин А.В., Поротникова Н.М. Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов. *Тр. БГТУ. Сер. 2.* 2018. № 2. С. 94-99.
9. Князян Н.Б. Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики. *Тр. Кольск. науч. центра РАН.* 2018. Т. 9. № 2. С. 48-53. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.48-53.
10. Четверикова А.Г., Маряхина В.С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами. *Вестн. Оренбург. гос. ун-та.* 2015. № 1 (176). С. 250-255.

REFERENCES

1. Kuzmenkov M.I., Sushkevich A.V., Manak T.N. Synthesis of clinker for dental cement for root canal filling. *Tr. BGTU. Khimiya Tekhnol. Neorg. V-v.* 2011. N 3. P. 79-83 (in Russian).
2. Sushkevich A.V., Kuzmenkov M.I., Shalukho N.M., Manak T.N. Manifestation of metastable paragenesis during solid-phase interaction in the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Tr. BGTU. Khimiya Tekhnol. Neorg. V-v.* 2012. N 3. P. 51-56 (in Russian).
3. Sergievich O.A., Alekseenko I.A., Artemyev E.A. Ceramic materials with high wear resistance for machine-building and light industry. *Tr. Kolsk. Nauch. Tsentra RAN.* 2017. V. 8. N 5. P. 167-172 (in Russian).
4. Tribushevsky L.V., Nemenenok B.M., Rumyantseva G.A., Kulik M.A. Out-of-furnace processing of steel with waste from recycling of secondary aluminum. *Lit'yo Metallurgiya.* 2018. N 1 (90). P. 100-105 (in Russian).
5. Gorbatova E.A., Kharchenko S.A., Ozhogina E.G., Yakushina O.A. Mineralogy of blast furnace slag. *Vestn. IG Komi UrO RAN.* 2017. N 4. P. 24-28. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-4-24-28 (in Russian).
6. Lindvall M., Berg M., Sichen Du. The Effect of Al_2O_3 , CaO and SiO_2 on the phase relationship in $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ based slag with 20 mass% vanadium. *J. Sustain. Metall.* 2017. V. 3. P. 289-299. DOI: 10.1007/s40831-016-0088-y.
7. Zakalashny A.V., Sigaev V.N., Savinkov V.I., Alekseev R.O. Synthesis of glass-based $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with the formation of a crystalline phase - sapphire. *Usp. Khimii Khim. Tekhnol.* 2016. V. 30. N 7. P. 41-43 (in Russian).
8. Papko L.F., Dyadenko M.V., Kuzmin A.V., Porotnikova N.M. High-temperature glass fiber for solid oxide fuel cells. *Tr. BGTU. Ser. 2.* 2018. N 2. P. 94-99 (in Russian).
9. Knyazyan N.B. Effect of precrystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics. *Vestn. IG Komi UrO RAN.* 2018. V. 9. N 2. P. 48-53. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.48-53. (in Russian).
10. Chetverikova A.G., Maryakhina V.S. Studies of polymineral clay containing three-layer aluminosilicates by physical methods. *Vestn. Orenburg. Gos. Un-ta.* 2015. N 1 (176). P. 250-255 (in Russian).

11. Александров А.В., Немчинова Н.В. Роль полиморфных модификаций двухкальциевого силиката нефелиновых спеков при производстве глинозема. *Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та*. 2016. Т. 20. № 11. С. 170–183. DOI: 10.21285/1814-3520-2016-11-170-183.
12. Шепелев И.И., Алгебраистова Н.К., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Прокопьев И.В. Исследование измельчаемости нефелиновой руды и шлака ферротитанового производства для переработки их по спекательной технологии. *Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. № 11. С. 167–178. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-11-167-178.
13. Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К. Расчет кривых плавкости многокомпонентных силикатных систем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 50-54. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5377.
14. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидных системах, содержащих B_2O_3 . *Вестн. ЮУрГУ. Металлургия*. 2014. Вып. 14. № 4. С. 11-16.
15. Сенин А.В., Кузнецова О.В., Лыкасов А.А. Расчет активностей компонентов системы $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ в приближении теории ассоциированных растворов. *Вестн. ЮУрГУ. Математика, физика, химия*. 2005. Вып. 6. С. 187-190.
16. Сурков Н.В., Гартвич Ю.Г. Моделирование глубинных высокоглиноземистых парагенезисов на основе полей устойчивости корунд-, шпинельно-ассоциаций системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 1. С. 67-81.
17. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств известково-глинозёмистых расплавов. *Вестн. ЮУрГУ. Химия*. 2012. Вып. 7. № 1. С. 29-34.
18. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. Моделирование термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы $Ca^{2+}, Al^{3+}/O^{2-}, F^-$. *Расплавы*. 2014. №3. С.73-84.
19. Працкова С.Е., Тюрин А.Г. Моделирование квазибинаров системы $Na^+, Ca^{2+}/O^{2-}, F^-$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 1. С.19-22.
20. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы $Ca^{2+}, Al^{3+}/O^{2-}, F^-$. *Вестн. ЮУрГУ. Химия*. 2013. Вып. 5. № 1. С. 23-27.
21. Бережной А.С. Диаграмма состояния многокомпонентных окислов. Киев: Наукова думка. 1970. 544 с.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.
23. Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов алюминатов кальция. *Докл. Акад. Наук*. 1995. Т. 340. № 3. С. 350-352.
11. Aleksandrov A.V., Nemchinova N.V. The role of polymorphic modifications of dicalcium silicate nepheline specs in the production of alumina. *Vestn. Irkut. Gos. Tekhn. Un-ta*. 2016. V. 20. N 11. P. 170–183. DOI: 10.21285/1814-3520-2016-11-170-183. (in Russian).
12. Shepelev I.I., Algebraistova N.K., Sakhachev A.Yu., Zhizhayev A.M., Prokopyev I.V. Investigation of the grindability of nepheline ore and slag of ferrotitanium production for their processing by sintering technology. *Vestn. Irkut. Gos. Tekhn. Un-ta*. 2017. V. 21. N 11. P. 167–178 DOI: 10.21285/1814-3520-2017-11-167-178 (in Russian).
13. Volokitin O.G., Skripnikova N.K. Calculation of melting curves of multicomponent silicate systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 50-54. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5377. (in Russian).
14. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of phase equilibria in oxide systems containing B_2O_3 . *Vestn. YuUrGU. Metallurgiya*. 2014. V. 14. N 4. P. 11-16 (in Russian).
15. Senin A.V., Kuznetsova O.V., Lykasov A.A. Calculation of the activities of the components of the $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ system in the approximation of the theory of associated solutions. *Vestn. YuUrGU. Matematika, Fizika, Khimiya*. 2005. V. 6. P. 187-190 (in Russian).
16. Surkov N.V., Gartvich Yu.G. Modeling of deep alumina parageneses based on the stability fields of corundum and spinel standard associations of the $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ system. *Geolog. Geofizik*. 2012. V. 53. N 1. P. 67-81 (in Russian).
17. Tyurin A.G., Pratskova S.E. Simulation of thermodynamic properties of lime-alumina melts. *Vestn. YuUrGU. Khimiya*. 2012. V. 7. N 1. P. 29-34 (in Russian).
18. Tyurin A.G., Pratskova S.E. Simulation of thermodynamic properties of oxide-fluoride melts of the system $Ca^{2+}, Al^{3+}/O^{2-}, F^-$. *Rasplavy*. 2014. N 3. P.73-84 (in Russian).
19. Pratskova S.E., Tyurin A.G. Simulation of quasi-binary system $Na^+, Ca^{2+}/O^{2-}, F^-$. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 1. P. 19-22 (in Russian).
20. Tyurin A.G., Pratskova S.E. To thermodynamics of oxide-fluoride melts of the system $Ca^{2+}, Al^{3+}/O^{2-}, F^-$. *Vestn. YuUrGU. Khimiya*. 2013. V. 5. N 1. P. 23-27 (in Russian).
21. Berezhnoy A.S. State diagram of multicomponent oxides. Kiev: Naukova Dumka. 1970. 544 p.
22. Thermodynamic properties of individual substances. M.: Nauka. 1981. V. 3. B. 1. 472 p. (in Russian).
23. Schulz M.M. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of calcium aluminate melts. *Dokl. Akad. Nauk*. 1995. V. 340. N 3. P. 350-352 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.05.2019
Принята к опубликованию 04.12.2019

Received 13.05.2019
Accepted 04.12.2019