

Канд. техн. наук О. М. Борисенко¹, д-р техн. наук С. М. Логвінков¹, д-р техн. наук Г. М. Шабанова², д-р техн. наук А. М. Корогодська², канд. техн. наук І. А. Остапенко³, канд. техн. наук А. А. Івашура¹

(¹ХНЕУ ім. С. Кузнеця, м. Харків, Україна;

²НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна;

³ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», м. Дружківка, Україна)

Термодинамічні дослідження в системі MgO—FeO—Al₂O₃

Вступ

Прогнозування фазового складу є одним із найважливіших завдань при розробленні нових вогнетривких матеріалів та їх експлуатації в теплових агрегатах. Найбільш повну інформацію про фазові взаємодії та термодинамічну стабільність комбінацій фаз містять діаграми стану.

Бінарні системи, що входять до складу системи MgO—FeO—Al₂O₃, вивчені доволі повно. У системі MgO—FeO стабільних сполук не існує [1]. У системі MgO—Al₂O₃ магнезіальна шпінель (MgAl₂O₄) є єдиною стабільною сполукою [2]. Відсутність легкоплавких евтектик у системі MgO—Al₂O₃ обумовлює виключне значення її для технології вогнетривів. У системі FeO—Al₂O₃ єдиною стабільною сполукою є герциніт (алюмозалізіста шпінель — FeAl₂O₄) [3]. Додавання герциніту до складу шихт на сьогодні є актуальним для виробництва вогнетривких матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Ці вогнетриви використовують для футерівки обертових печей цементної промисловості, які працюють за сухим способом. Вони добре набирають обмазку, здатні протидіяти розтріскуванню під час термічних навантажень та відрізняються високою стійкістю до хімічної корозії під час дії газового середовища і компонентів цементного клінкеру [4, 5]. Однак синтез герциніту є достатньо складним процесом, оскільки пов'язаний з необхідністю збереження заліза у двовалентному стані (FeO) до завершення реакції з Al₂O₃ [4, 6].

Система MgO—FeO—Al₂O₃ до цього часу недостатньо вивчена. Найчастіше цю систему описують у складі різних

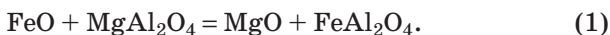
багатокомпонентних систем, наприклад, автори [7–10]. У роботі [2] запропоновано субсолідусну будову системи MgO—FeO—Al₂O₃, але без пояснень. Відповідно до [2], у даній системі співіснують фази FeO—MgAl₂O₄ та MgAl₂O₄—FeAl₂O₄.

Таким чином, недостатня вивченість системи MgO—FeO—Al₂O₃ викликає дослідницький інтерес до будови системи, а також до процесів, що відбуваються в ній у різних температурних інтервалах.

Теоретична частина

На основі аналізу бінарних систем у трикомпонентній системі MgO—FeO—Al₂O₃ стабільними фазами є MgO, FeO, Al₂O₃ та MgAl₂O₄, FeAl₂O₄.

Для встановлення термодинамічної ймовірності існування комбінацій фаз було розраховано зміни енергії Гіббса в інтервалі температур 800—1900 К для реакції обміну:



Вихідні термодинамічні дані для розрахунків наведено в табл. 1. Результати розрахунку величини вільної енергії Гіббса залежно від температури представлені в табл. 2.

Таблиця 1

Термодинамічні константи сполук

Сполука	$-\Delta H_{298}$	ΔS_{298}	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$			Література
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
			$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	
FeO	272,044	60,752	48,785	8,37	2,80	[11, 12]
MgAl ₂ O ₄	2297,02	80,58	153,97	26,78	40,92	[12]
MgO	601,241	26,924	42,59	7,28	6,19	[11, 12]
FeAl ₂ O ₄	1982,4	106,3	156,48	26,15	31,34	[13]

Таблиця 2

Результати розрахунку величини вільної енергії Гіббса для реакції 1 системи MgO—FeO—Al₂O₃

№ реакції	Величина вільної енергії Гіббса (ΔG), кДж/моль, за температури, К						
	800	900	1100	1300	1500	1700	1900
1	-5,718	-4,121	-0,733	2,877	6,681	10,661	14,801

Результати та їх обговорення

Аналіз результатів розрахунку величини вільної енергії Гіббса для реакції (1) вказує на термодинамічну стабільність комбінації фаз MgO , FeAl_2O_4 до температури 1141 К, відповідно до негативного значення ΔG . Вище температури 1141 К стабільними фазами є FeO , MgAl_2O_4 , відповідно до позитивного значення ΔG , що відповідає субсолідусній будові системи, яка запропонована в роботі [2].

Відповідно до табл. 2, проведено триангуляцію системи $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, що представлено на рис. 1 для температур 800—1141 К та рис. 2 для температур 1141—1900 К.

Висновки

Таким чином, у системі $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ до температури 1141 К співіснують фази $\text{MgO}-\text{FeAl}_2\text{O}_4$ та $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{FeAl}_2\text{O}_4$, вище цієї температури — $\text{FeO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ та $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{FeAl}_2\text{O}_4$. На підставі отриманих даних можна прогнозувати термічностимульовані фазові зміни, що надають ефект термопластичності та будуть важливими для отримання вогнетривких матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками на основі системи $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Бібліографічний список

1. Самойлова О. В., Макровец Л. А. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм оксидных систем $\text{FeO}-\text{MgO}$, $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2019. № 1, т. 19. С. 18—25.

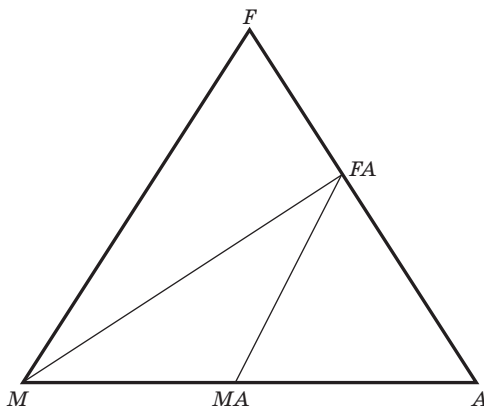


Рис. 1. Триангуляція системи $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ до температури 1141 К

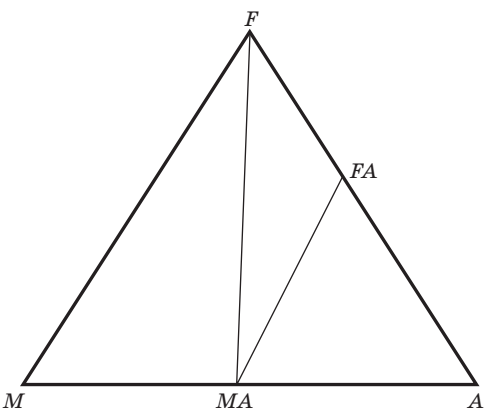


Рис. 2. Триангуляція системи $\text{M}-\text{F}-\text{A}$ в температурному інтервалі 1141—1900 К

2. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев : Наук. думка, 1970. 544 с.

3. Thermodynamic modelling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—PbO—SiO}_2\text{—ZnO}$ system with addition of K and Na with metallurgical applications / E. Jak, P. Hayes., A. Pelton., S. Decterov. Santiago, Chile, 2009. P. 473—490. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/0804/0a0bc1ea0e1f5a0ca22d7b78e3ad3e2a191d.pdf>.

4. Шихта для изготовления алюможелезистой шпинели и огнеупоров с использованием алюможелезистой шпинели : пат. 105389 Россия : МПК С04 В 35/043. Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Киселева Е. А., Найман Д. А. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Группа «Магнезит»». № 2013159119/03 ; заявл. 30.12.2013 ; опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5.

5. Герцинитсодержащие огнеупоры — перспективное направление в ассортименте продукции группы Магнезит / Л. М. Аксельрод и др. *Новые огнеупоры*. 2016. № 3. С. 28.

6. Разработка технологии изготовления и организации производства герцинита / Л. М. Аксельрод и др. *Новые огнеупоры*. 2016. № 3. С. 20.

7. Thermodynamic modelling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO—CrO—Cr}_2\text{O}_3\text{—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—MnO—NiO—SiO}_2\text{—S}$ system and applications in ferrous process metallurgy / S. A. Decterov et al. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 839—850. URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2004/839-Decterov.pdf>.

8. MgO saturation analysis of $\text{CaO—SiO}_2\text{—FeO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ slag system / Rodolfo Arnaldo Montecinos de Almeidaa, Deisi Vieiraa, Wagner Viana Bielefeldtb, Antonio Cezar Faria Vilelab. *Materials Research*. 2018. № 21 (1): e20170041. URL: <http://www.scielo.br/pdf/mr/vr21n1/1516-1439-mr-1980-5373-MR-2017-0041.pdf>.

9. Стрoение системы $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса / Я. Н. Питак и др. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. 2013. № 113. С. 65—70.

10. Viscosity and structure evolution of the $\text{SiO}_2\text{—MgO—FeO—CaO—Al}_2\text{O}_3$ slag in ferronickel smelting process from laterite / X.-M. Lv et al. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2017. № 53 (2). P. 147—154. URL: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1450-5339/2017/1450-53391700002L.pdf>.

11. Malcolm W. Chase, Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth edition. Part 1, Al—Co. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*. 61 p. / URL: <https://janaf.nist.gov/pdf/JANAF-FourthEd-1998-1Vol1-Intro.pdf>.

12. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Москва : Стройиздат, 1986. 408 с.

13. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. Москва : Химия, 1978. 360 с.

References (transliterated):

1. Samoylova O. V., Makrovets L. A. Termodinamicheskoye modelirovaniye fazovykh diagramm oksidnykh sistem FeO—MgO , $\text{FeO—Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO—Cr}_2\text{O}_3$ i $\text{FeO—MgO—Cr}_2\text{O}_3$ [Thermodynamic modeling of phase diagrams of oxide systems FeO—MgO , $\text{FeO—Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO—Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{FeO—MgO—Cr}_2\text{O}_3$]. *Vestnik YUUrGU. Ser.: Metallurgiya* [Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy]. 2019, vol. 19, no. 1, pp. 18—25 (in Russian).

2. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kyiv, Nauk. dumka Publ., 1970. 544 p. (in Russian).

3. Jak E., Hayes P., Pelton A., Decterov S. Thermodynamic modelling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—PbO—SiO}_2\text{—ZnO}$ system with addition of K and Na with

metallurgical applications. Santiago, Chile, 2009, pp. 473—490. Available at: <https://pdfs.semanticscholar.org/0804/0a0bc1ea0e1f5a0ca22d7b78e3ad3e2a191d.pdf>.

4. Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennost'yu "Gruppa "Magnezit" [Limited Liability Company "Magnezit Group"]. Shikhta dlya izgotovleniya alyumozhelezistoy shpineli i ognepurov s ispol'zovaniyem alyumozhelezistoy shpineli [Charge for manufacture of aluminum-ferrous spinel and refractory using aluminum-ferrous spinel]. Inventors: Aksel'rod L. M., Pitsik O. N., Kiseleva E. A., Najman D. A. Appl: 2013-30-12, no. 2013159119/03; publ: 2015-20-02, Bull. no. 5. IPC C04 B 35/043. Patent RF, no. 105389 (in Russian).

5. Aksel'rod L. M., Turchin M. Yu., Yeroshin M. A., Pitsik O. N., Kiseleva Ye. A. Gertsinitsoderzhashchiye ognepuroy — perspektivnoye napravleniye v assortimente produktsii gruppy Magnezit [Hercynite-containing refractory — a promising direction in the product range of the Magnesite group]. *Novye ognepuroy* [New refractories]. 2016, no. 3, p. 28 (in Russian).

6. Aksel'rod L. M., Nazmiyev M. I., Ilyankin A. V., Sementsov A. A., Gorodov A. A. Razrabotka tekhnologii izgotovleniya i organizatsiya proizvodstva gertsinita [Development of manufacturing technology and organization of the production of hercynite]. *Novye ognepuroy* [New refractories]. 2016, no. 3, p. 20 (in Russian).

7. Decterov S. A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton A. D. Thermodynamic modelling of the Al_2O_3 —CaO—CoO—CrO—Cr₂O₃—FeO—Fe₂O₃—MgO—MnO—NiO—SiO₂—S system and applications in ferrous process metallurgy. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004, pp. 839—850. Available at: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2004/839-Decterov.pdf>.

8. Rodolfo Arnaldo Montecinos de Almeida, Deisi Vieira, Wagner Viana Bielefeldt, Antonio Cezar Faria Vilela. MgO saturation analysis of CaO—SiO₂—FeO—MgO—Al₂O₃ slag system. *Materials Research*. 2018, no. 21 (1): e20170041. Available at: <http://www.scielo.br/pdf/mr/v21n1/1516-1439-mr-1980-5373-MR-2017-0041.pdf>.

9. Pytak Ya. N., Peschanskaya V. V., Pytak O. Ya., Yuzenko N. A., Dubovys V. H. *Stroenye systemy CaO—MgO—Fe₂O₃—Al₂O₃ v oblasti subsolydusa* [The structure of the CaO—MgO—Fe₂O₃—Al₂O₃ system in the region of the subsolidus]. *Zh. nauk. pr. PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO"* [Coll. Sci. Proc. of PJSC "THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY"]. Kharkov, PAT "UKRNDI VOGNETRYVIV IM. A. S. BEREZHNOGO" Publ., 2013, no. 113, pp. 65—70. (in Russian).

10. Lv X.-M., Lv X.-W., Wang L.-W., Qiu J., Liu M. Viscosity and structure evolution of the SiO₂—MgO—FeO—CaO—Al₂O₃ slag in ferronickel smelting process from laterite. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2017, no. 53 (2), pp. 147—154. Available at: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1450-5339/2017/1450-53391700002L.pdf>.

11. Malcolm W. Chase, Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth edition. Part 1, Al—Co. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*. 61 p. Available at: <https://janaf.nist.gov/pdf/JANAF-FourthEd-1998-1Vol1-Intro.pdf>.

12. Babushkin V. I., Matveyev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986. 408 p. (in Russian).

13. Tret'yakov Yu. D. *Tverdogaznye reaktsii* [Solid-phase reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 360 p. (in Russian).

*Рецензенти: д-р техн. наук Пітак Я. Н.,
канд. техн. наук Хончик І. В.*