

References (transliterated):

1. Primachenko V. V. *Izbrannyye nauchnyye trudy* [Selected scientific works] : in 2 vol. Vol. I. *Reologiya i strukturoobrazovanie v ogneupornykh vibrolitykh zernistykh massakh i suspenziyakh* [Rheology and structure formation in refractory vibrocast granular masses and suspensions]. 368 p. Vol. II. *Vibrolit'e ogneuporov* [Vibrocasting of refractories]. 512 p. Kharkov, Tochka Publ., 2020 (in Russian).

2. Klaus Sebastian, Schmidtmeier Dagmar, Zacherl Dale, Buhr Andreas, Schnabel Marion, Kockegey-Lorenz Rainer, Zhou Yunpeng, Ju Zhang, Kaneko Tadahiro, Dutton Jerry. Factors influencing the behavior of castables during installation — How can the robustness be improved. *The refractories engineer*. 2017 (November), pp. 11—16. URL: <https://content.yudu.com/libraryHtml/A439qu/IRENov2017/18.html?page=10&origin=reader>.

3. Sarkar R., Samant A. D. Study on the effect of deflocculant variation in high-alumina low-cement castable. *InterCeram: International Ceramic Review*. 2016, pp. 28—34. Doi: 10.1007/BF03401184.

4. Wohrmeyer Christoph, Auvray Jean-Michel, Zetterstrom Carl. Dry out of dense refractory castables via use of permeability enhancing active compounds. *The refractories engineer*. 2017 (November), pp. 17—16. URL: <https://content.yudu.com/libraryHtml/A439qu/IRENov2017/18.html?page=16&origin=reader>.

5. Wöhrmeyer Chr., Edwards P., Parr Chr. Raw material innovations — a key success factor in a fast changing refractories world. *Refractories worldforum*. 2017, № 9 (4), pp. 89—93.

6. Zetterström C., Szepizdyn M., Frier E., Lacoue F., Wöhrmeyer C. Engineering calcium aluminate hydration to make castable setting less dependent on ambient temperature. *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR)*. 2017, pp. 46—49.

7. Bhattacharya G., Wöhrmeyer C. Active compounds: essential tools to optimize modern deflocculated castables. *3rd Iranian Refractory Symposium*. 2017. URL: http://conf-refractory.org/files_site/files/r_25_180416154506.pdf.

8. Wutz Konrad. Value enhancement for refractory castables by deflocculants based on comb polymer technology. *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR)*. 2017, pp. 596—599.

9. Feng Ting, Guo Bin, Li Ye, Chen Liugang, Ye Guotian. Effects of different dispersants on the change of chemical bond of colloidal silica. *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR)*. 2017, pp. 564—567.

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. Винниченко В. И.,
канд. техн. наук Крахмаль Ю. А.

УДК 544.31

DOI: <https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.10>

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 магнезійна 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 об'єм, 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

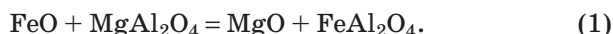
багатокомпонентних систем, наприклад, автори [7–10]. У роботі [2] запропоновано субсолідусну будову системи $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$, але без пояснень. Відповідно до [2], у даній системі співіснують фази $\text{FeO—MgAl}_2\text{O}_4$ та $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—FeAl}_2\text{O}_4$.

Таким чином, недостатня вивченість системи $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$ стабільними фазами є MgO , FeO , Al_2O_3 та MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 .

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	$-\Delta H_{f298}$	ΔS_{298}	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$			Література
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
			$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	
FeO	272,044	60,752	48,785	8,37	2,80	[11, 12]
MgAl_2O_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_2O_4	1982,4	106,3	156,48	26,15	31,34	[13]

Таблиця 2

Результати розрахунку величини вільної енергії Гіббса для реакції 1 системи $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$

№ 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 $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$, що представлено на рис. 1 для температур 800–1141 К та рис. 2 для температур 1141–1900 К.

Висновки

Таким чином, у системі $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$ до температури 1141 К співіснують фази $\text{MgO—FeAl}_2\text{O}_4$ та $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—FeAl}_2\text{O}_4$, вище цієї температури — $\text{FeO—MgAl}_2\text{O}_4$ 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 $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$.

Бібліографічний список

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

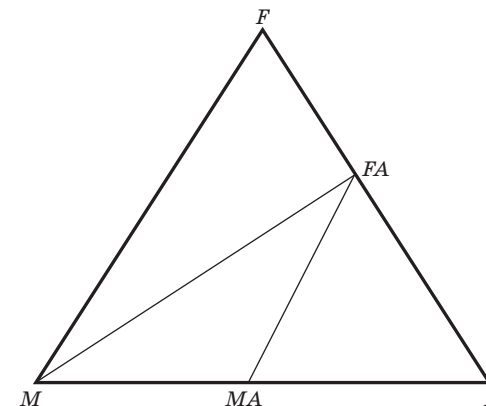


Рис. 1. Триангуляція системи $\text{MgO—FeO—Al}_2\text{O}_3$ до температури 1141 К

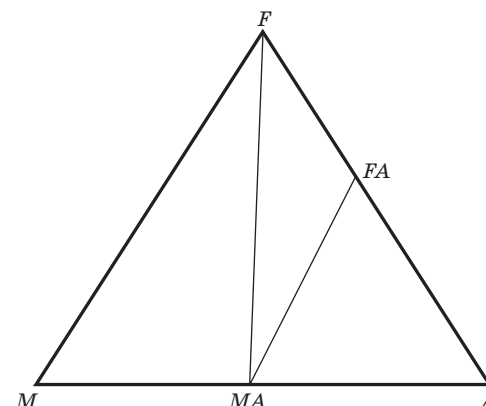


Рис. 2. Триангуляція системи M—F—A в температурному інтервалі 1141–1900 К

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 C04 B 35/043. Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Киселева Е. А., Найман Д. А. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Группа «Мagnezit»». № 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 организация 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 Almeida, Deisi Vieira, Wagner Viana Bielefeldt, Antonio Cezar Faria Vilelab. *Materials Research*. 2018. № 21 (1): e20170041. URL: <http://www.scielo.br/pdf/mr/v21n1/1516-1439-mr-1980-5373-MR-2017-0041.pdf>.

9. Строение 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 ВОГNETРИВІВ 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., Мchedlov-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 ogneuporov 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. Gertsinitosoderzhashchiye ogneupory — perspektivnoye napravleniye v assortimente produktsii gruppy Magnezit [Hercynite-containing refractory — a promising direction in the product range of the Magnesite group]. *Novye ogneupory* [New refractories]. 2016, no. 3, p. 28 (in Russian).

6. Aksel'rod L. M., Nazmiyev M. I., P'yankin 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 hercinitis]. *Novye ogneupory* [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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO—CrO—Cr}_2\text{O}_3\text{—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO—MnO—NiO—SiO}_2\text{—S}$ system and applications in ferrous process metallurgy. *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 Vilelab. MgO saturation analysis of $\text{CaO—SiO}_2\text{—FeO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ 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—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{ v oblasti subsolydusa}* [The structure of the $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ system in the region of the subsolidus]. *Zb. 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 $\text{SiO}_2\text{—MgO—FeO—CaO—Al}_2\text{O}_3$ 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. *Tverdogfaznye 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.*