

Канд. техн. наук О. Н. Борисенко, д-р техн. наук Г. Д. Семченко,
В. В. Повшук¹, С. В. Тищенко, А. А. Колесникова
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;

¹ООО «ПО «Запорожспецогнеупор», г. Запорожье, Украина)

Термодинамические исследования системы $Mg-O-C-Al$

Введение

Присутствие графита в огнеупорах $MgO-C$ способствует повышению устойчивости к коррозии шлаком, к термоударам, снижению смачиваемости и термического расширения [1]. Нежелательные изменения свойств огнеупоров происходят при окислении графита выше $600^\circ C$. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора вводят порошкообразные антиоксиданты.

Чаще всего в качестве антиоксиданта в периклазоуглеродистые огнеупоры вводят алюминий, исходя из условия, что металл, обладающий большей тенденцией к окислению, способствует сохранению углеродистой фазы. Однако по результатам большого количества исследований в интервале $700-1600^\circ C$, кроме Al_2O_3 , отмечается образование новых фаз, таких как карбид алюминия Al_4C_3 и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. Прочность периклазоуглеродистых огнеупоров с появлением в их структуре карбида алюминия может увеличиться, так как модуль упругости Al_4C_3 по аналогии с другими металлическими карбидами составляет $230-250$ ГПа [2].

В работах [3; 4; 5] отмечено более чем двукратное повышение высокотемпературного предела прочности при изгибе периклазоуглеродистых материалов, что достигнуто за счет образования при высоких температурах Al_2O_3 и Al_4O_7 (в качестве промежуточной фазы) и Al_4O_4C , Al_2OC согласно известным реакциям взаимодействия металлического Al с CO , а также связано с уменьшением открытой пористости обезуглероженного слоя в результате размещения упомянутых продуктов реакций в порах с дальнейшим образованием в изделиях алюмомagneзильной шпинели.

В системе $Al-O-C$ устойчивыми фазами являются Al , Al_4C_3 , Al_2O_3 , C [6], а также Al_4O_4C и Al_2OC [7]. В системе

Al—O—C, кроме оксикарбидов, экспериментально установлено также наличие субоксидов Al_2O и AlO [8; 9], которые при наличии свободного углерода в системе образуют $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2OC [10].

При эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров протекает реакция углетермического восстановления MgO [2]. Эта реакция приходит в равновесие при температуре 1850°C , а при пониженном давлении, например, при использовании MgO—C -огнеупоров в ковшах, которые идут с металлом на вакуумирование, газообразные продукты реакции Mg и CO диффундируют, поэтому реакция развивается и при более низких температурах.

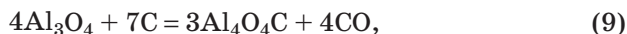
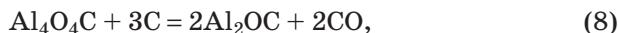
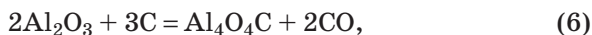
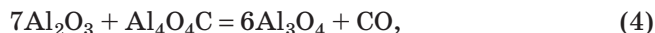
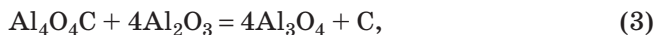
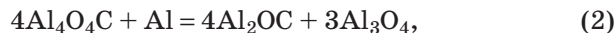
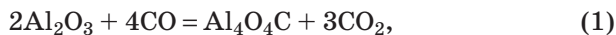
В системе Mg—C установлено образование карбидов MgC_2 и Mg_2C_3 [11], однако оба карбида существуют в виде метастабильных фаз, и изменения энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях являются положительными [12].

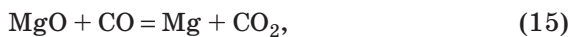
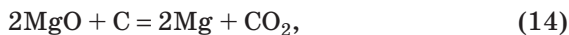
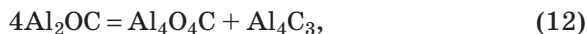
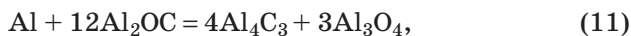
Цель исследования — определение термодинамической вероятности образования фаз в системе Mg—O—C—Al в температурном интервале $1000—2000\text{ K}$ и тетраэдрация концентрационного тетраэдра данной системы.

Экспериментальная часть

Для детального исследования системы Mg—O—C—Al были рассмотрены трехкомпонентные системы Mg—O—C , Al—O—C , Mg—O—Al и Mg—C—Al .

Для установления термодинамической вероятности существования фаз (для последующего разбиения системы Mg—O—C—Al на элементарные тетраэдры) была рассчитана энергия Гиббса с помощью термодинамических данных [13—17] для реакций:





Результаты расчетов представлены на рис. 1.

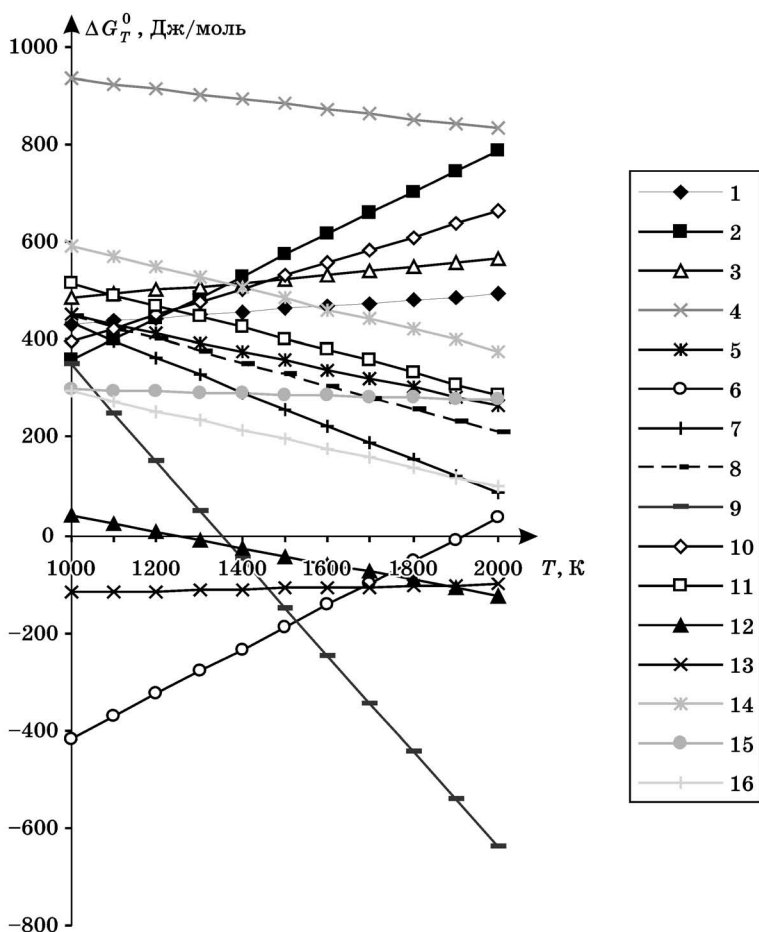


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры для реакций 1—16

Результаты и их обсуждение

Из данных, представленных на рис. 1, установлено, что в температурном интервале 1000–2000 К термодинамически возможно сосуществование фаз:

1. Для системы Mg—O—C в температурном интервале 1000–2000 К — это MgO—CO_2 , MgO—CO , MgO—C (рис. 2).

2. Для системы Mg—O—Al в температурном интервале 1000–2000 К — это MgO—Al , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ —Al, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ —MgO, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_2O_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ —O, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_3O_4 (рис. 3).

3. Для системы Mg—C—Al в температурном интервале 1000–2000 К — это $\text{Mg—Al}_4\text{C}_3$ (рис. 4).

4. Для системы Al—O—C в температурном интервале 1000–2000 К были проведены дополнительные исследования ввиду сопряжения целого ряда реакций (рис. 5).

В низкотемпературной области системы Al—O—C сосуществуют следующие фазы (рис. 6): Al_2O_3 — CO_2 , Al_2O_3 —CO, Al_2O_3 —C, Al_2O_3 — $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ — Al_2OC , Al_2OC — Al_4C_3 , Al_3O_4 — $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al — $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al — Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ —C, Al_2OC —C.

В связи с диспропорционированием Al_2OC при температурах до 1983 К [18], в результате данного расчета эта температура составляет 1239 К (рис. 1), что объясняется чувствительностью температуры разложения Al_2OC к величине энтальпии образования, следовательно, элементарные треугольники с участием Al_2OC — вырождены.

Следовательно, для системы Al—O—C в температурном интервале 1239–2000 К сосуществуют следующие фазы:

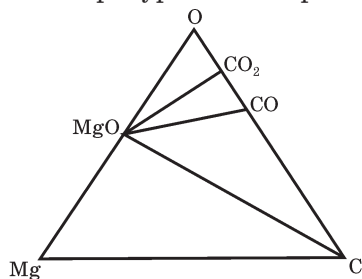


Рис. 2. Система Mg—O—C

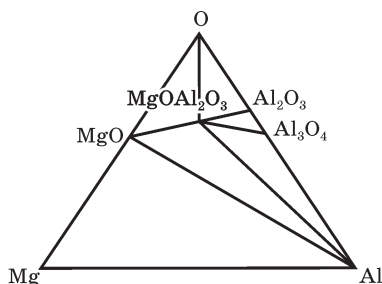


Рис. 3. Система Mg—O—Al

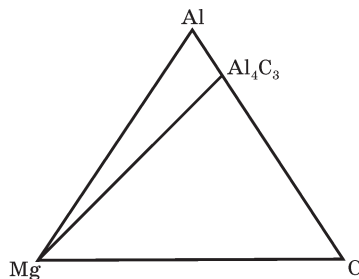


Рис. 4. Система Mg—C—Al

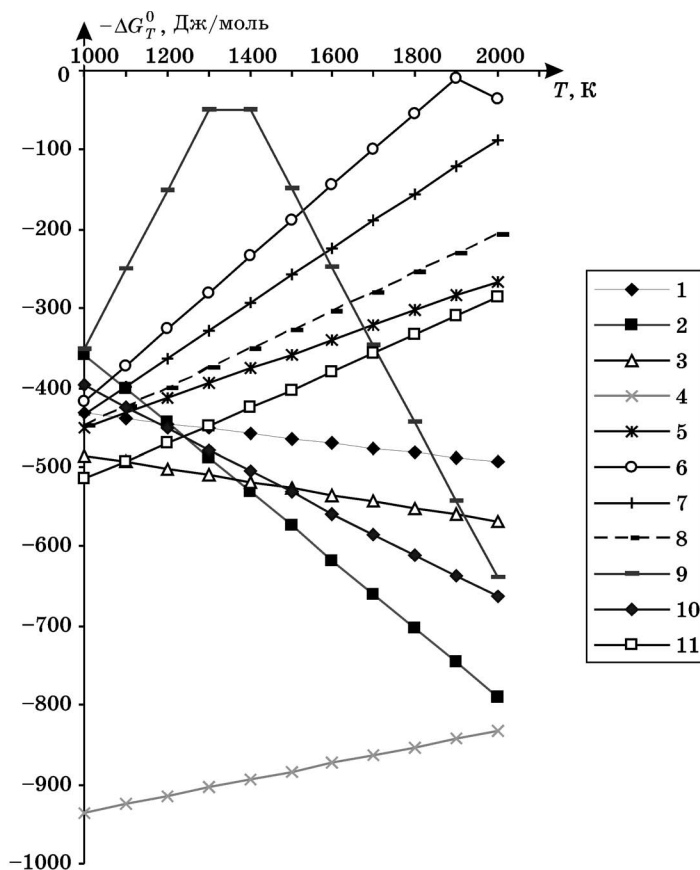


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса $-\Delta G_T^0$ от температуры

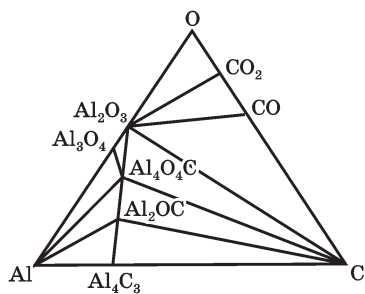


Рис. 6. Триангуляция системы Al—O—C до температуры 1239 К

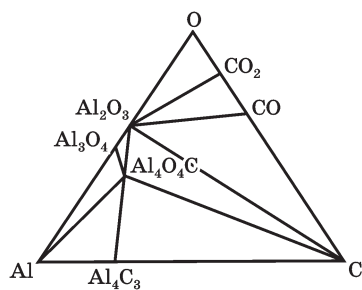


Рис. 7. Триангуляция системы Al—O—C в температурном интервале 1239—2000 К

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C—Al}_4\text{C}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{—Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al—Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C—C}$, а триангуляция данной системы представлена на рис. 7.

Для четырехкомпонентной системы Mg—O—C—Al в температурном интервале 1239—2000 К тетраэдрация представлена на рис. 8.

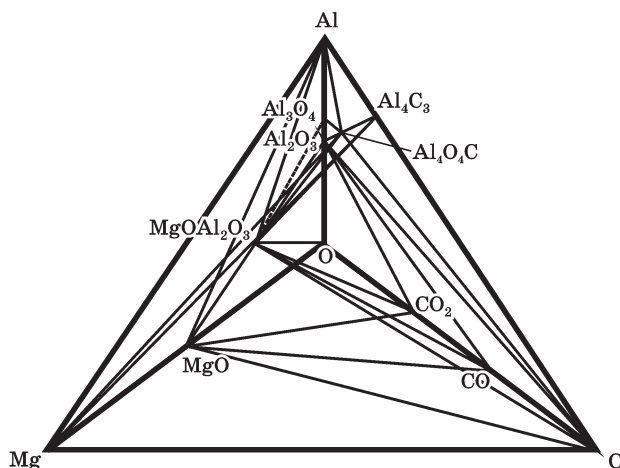


Рис. 8. Тетраэдрация системы Mg—O—C—Al в температурном интервале 1239—2000 К

Заключение

Установлено, что в температурном интервале эксплуатации (1239—2000 К) периклазоуглеродистых огнеупоров стабильными соединениями являются составные фазы огнеупора MgO , C и образующиеся: MgAl_2O_4 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , Al_3O_4 , Al_2O_3 , которые существенно снижают газификацию углерода, то есть защищают углеродистую составляющую от окисления.

Библиографический список

1. Oxidation mechanism of C in MgO—C refractory bricks / S. K. Sadrnezhad, S. Mahshid, B. Hashemi [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308—1316.
2. Кащеев И. Д. Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118—120.
3. Очагова И. Г. Периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки кислородных конвертеров, дуговых печей и агрегатов внепечной обработки стали /

И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1995. — № 1. — С. 137—149.

4. *Hiroiyuki S.* Trends of refractories for BOF / S. Hiroiyuki, K. Yukinobu // Shinagawa technical report. — 1997. — Vol. 40. — P. 51—62.

5. Тада Х. Влияние алюминия на уплотнение структуры магнезиально-углеродистых огнеупорных изделий / Х. Тада, О. Номура, Х. Нисио // Тайкабуцу. — 1995. — Т. 2, № 2. — С. 60—65.

6. Хрущев М. С. Термодинамическое исследование системы $Al-O-C$ при высоких температурах / М. С. Хрущев // Изв. АН СССР. Металлы. — 1969. — № 6. — С. 46—49.

7. Электроплавка алюмосиликатов / [М. И. Гасик, Б. Н. Емлин, Н. С. Климович, С. И. Хитрик]. — М.: Металлургия, 1971. — 304 с.

8. Кайнарский И. С. Огнеупоры для службы в восстановительных средах / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. И. Кабакова // Черметинформация. Серия 11. Огнеупорное производство. — 1970. — № 2. — С. 16.

9. Филиненко Н. Е. Об оксикарбидах алюминия / Н. Е. Филиненко, И. В. Лавров, С. В. Андреев // ДАН СССР. — 1959. — Т. 124, № 1. — С. 155—158.

10. Водопьянов А. Г. О кинетике и механизме взаимодействия окиси алюминия с углеродом / А. Г. Водопьянов, А. В. Серебрякова, Г. Н. Кожевникова // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — № 1. — С. 43—47.

11. Шульженко А. А. Синтез алмаза из графита в растворах системах, содержащих нетрадиционные растворители углерода / А. А. Шульженко // Прогресивні матеріали і технології. — К.: Академперіодика, 2003. — Т. 2. — 663 с.

12. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов: справочник. — Челябинск: Металлургия, 1988. — 320 с.

13. Стрелец Х. Л. Металлургия магнезия / Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. — М.: Металлургиздат, 1960. — 480 с.

14. Рябин В. А. Термодинамические свойства веществ: справочник / Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. — Л.: Химия, 1977. — 392 с.

15. Термодинамические свойства неорганических веществ / [под. ред. А. П. Зефинова]. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.

16. Кубашевский О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Б. Олюкко. — М.: Металлургия, 1982. — 392 с.

17. Анопчук А. В. О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикарбидов алюминия / А. В. Анопчук, О. М. Катков, И. К. Карпов // Известия вузов. Цветная металлургия. — 1986. — № 6. — С. 50—53.

18. Климов В. Л. Термодинамические свойства оксикарбидов алюминия: согласование с диаграммой состояния $Al_2O_3-Al_4C_3$ [Электронный ресурс] / В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина // http://thermophysics.ru/pdf_doc/Klimov_dr.doc.

Рецензент к. т. н. Кущенко П. А.