

*Канд. техн. наук О. Н. Борисенко, д-р техн. наук Г. Д. Семченко,  
В. В. Повшук<sup>1</sup>, С. В. Тищенко, А. А. Колесникова  
(НТУ «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина;*

<sup>1</sup>*ООО «ПО «Запорожспецогнеупор», г. Запорожье, Украина)*

## **Термодинамические исследования системы Mg—O—C—Al**

### **Введение**

Присутствие графита в огнеупорах MgO—С способствует повышению устойчивости к коррозии шлаком, к термоударам, снижению смачиваемости и термического расширения [1]. Нежелательные изменения свойств огнеупоров происходят при окислении графита выше 600 °С. 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 °С, кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отмечается образование новых фаз, таких как карбид алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и шпинель MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прочность периклазоуглеродистых огнеупоров с появлением в их структуре карбида алюминия может увеличиться, так как модуль упругости Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (в качестве промежуточной фазы) и Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC 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 алюромагнезиальной шпинели.

В системе Al—O—С устойчивыми фазами являются Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C [6], а также Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC [7]. В системе

Al—O—C, кроме оксикарбидов, экспериментально установлено также наличие субоксидов  $\text{Al}_2\text{O}$  и  $\text{AlO}$  [8; 9], которые при наличии свободного углерода в системе образуют  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  и  $\text{Al}_2\text{OC}$  [10].

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

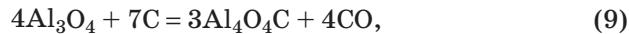
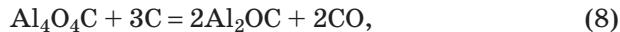
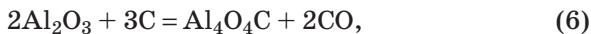
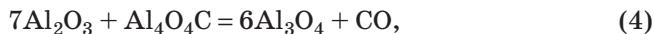
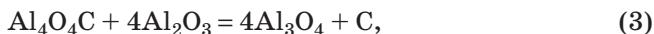
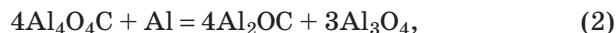
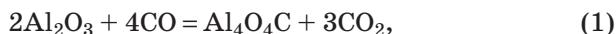
В системе Mg—C установлено образование карбидов  $\text{MgC}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  [11], однако оба карбида существуют в виде метастабильных фаз, и изменения энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях являются положительными [12].

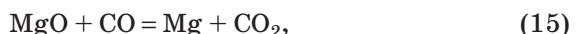
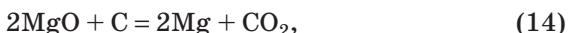
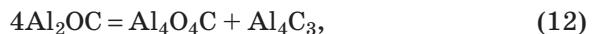
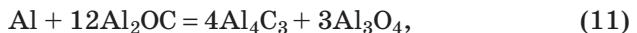
Цель исследования — определение термодинамической вероятности образования фаз в системе Mg—O—C—Al в температурном интервале 1000—2000 K и тетраэдрация концентрационного тетраэдра данной системы.

## 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.

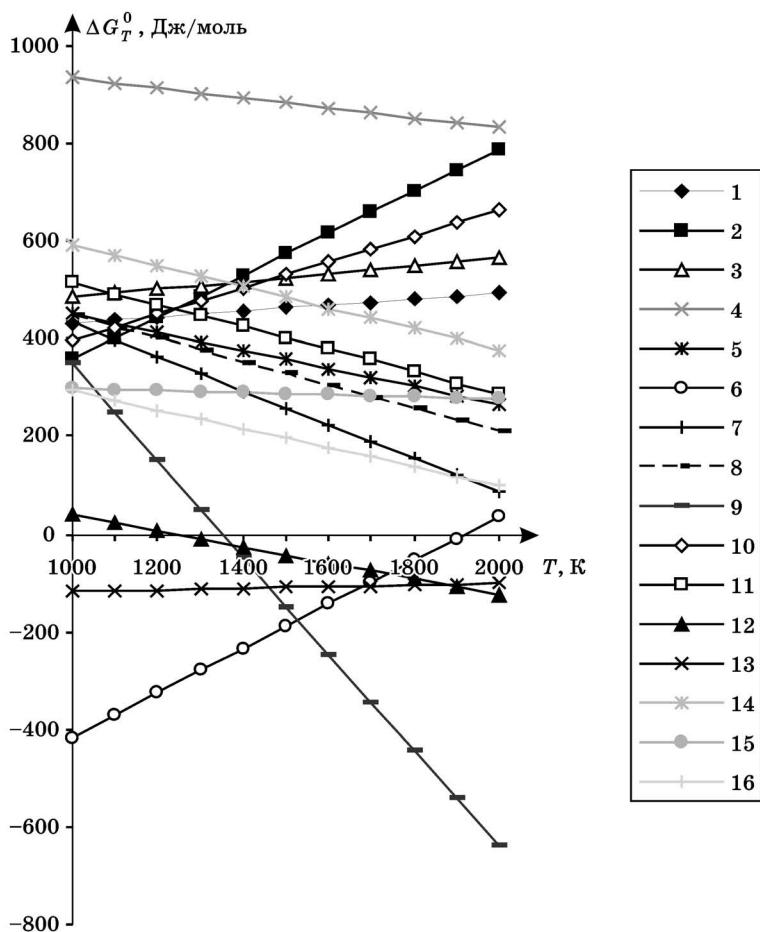


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  от температуры для реакций 1—16

## Результаты и их обсуждение

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

1. Для системы Mg—O—C в температурном интервале 1000—2000 К — это  $\text{MgO}-\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}-\text{CO}$ ,  $\text{MgO}-\text{C}$  (рис. 2).

2. Для системы Mg—O—Al в температурном интервале 1000—2000 К — это  $\text{MgO}-\text{Al}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{O}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_3\text{O}_4$  (рис. 3).

3. Для системы Mg—C—Al в температурном интервале 1000—2000 К — это  $\text{Mg}-\text{Al}_4\text{C}_3$  (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 со-существуют следующие фазы (рис. 6):  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}-\text{Al}_2\text{OC}$ ,  $\text{Al}_2\text{OC}-\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_4-\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}-\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{OC}$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{OC}-\text{C}$ .

В связи с диспропорционированием  $\text{Al}_2\text{OC}$  при температурах до 1983 К [18], в результате данного расчета эта температура составляет 1239 К (рис. 1), что объясняется чувствительностью температуры разложения  $\text{Al}_2\text{OC}$  к величине энталпии образования, следовательно, элементарные треугольники с участием  $\text{Al}_2\text{OC}$  — вырождены.

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

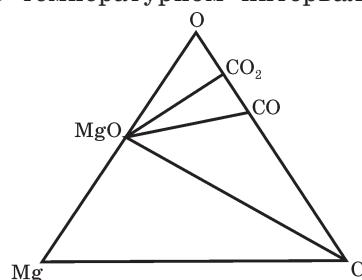


Рис. 2. Система Mg—O—C

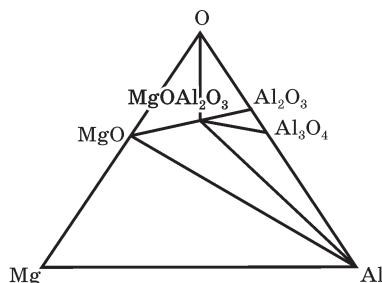


Рис. 3. Система Mg—O—Al

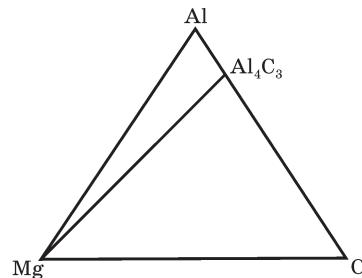


Рис. 4. Система Mg—C—Al

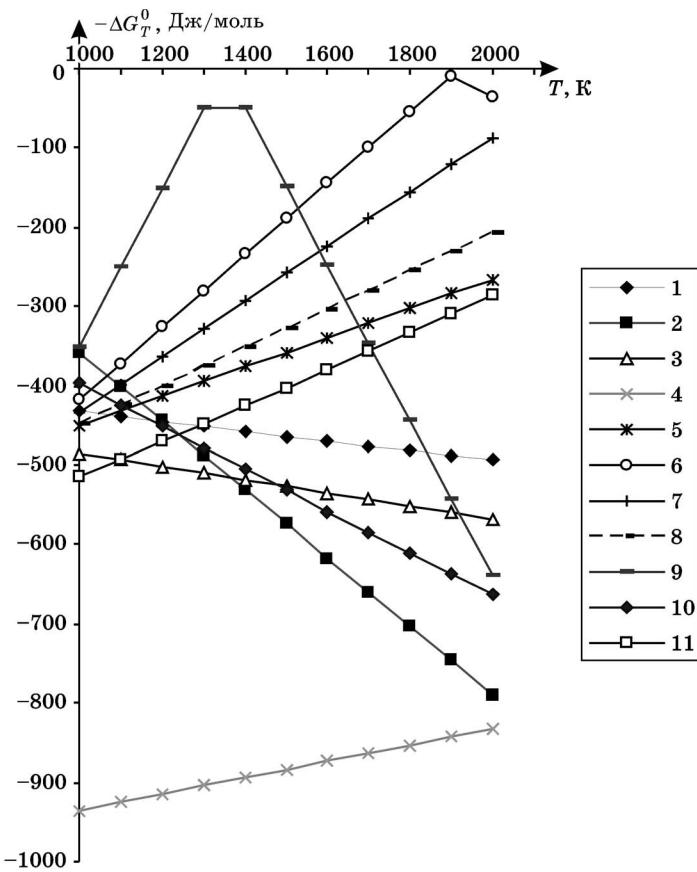


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса  $-\Delta G_T^0$  от температуры

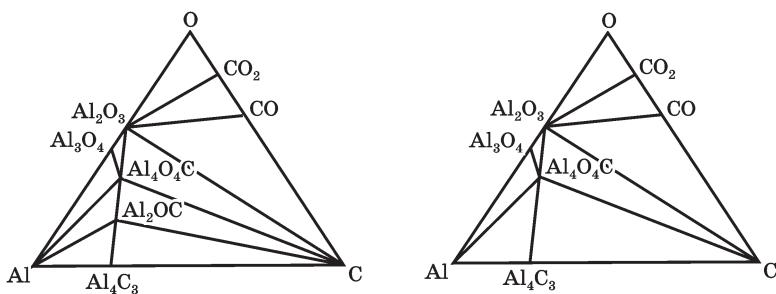


Рис. 6. Триангуляция системы  
Al—O—С до температуры 1239 К

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

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

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

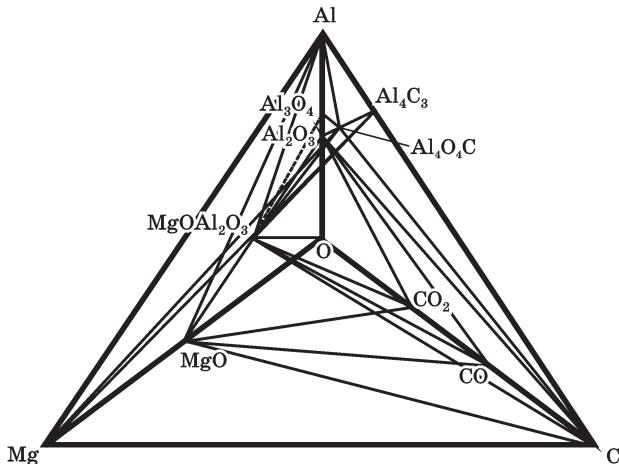


Рис. 8. Тетраэдрация системы  $\text{Mg}—\text{O}—\text{C}—\text{Al}$  в температурном интервале 1239—2000 К

### Заключение

Установлено, что в температурном интервале эксплуатации (1239—2000 К) периклазоуглеродистых огнеупоров стабильными соединениями являются составные фазы огнеупора  $\text{MgO}$ ,  $\text{C}$  и образующиеся:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{OC}$ ,  $\text{Al}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые существенно снижают газификацию углерода, то есть защищают углеродистую составляющую от окисления.

### Библиографический список

1. Oxidation mechanism of C in  $\text{MgO}—\text{C}$  refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, 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. *Hiroyuki S. Trends of refractories for BOF / S. Hiroyuki, K. Yukinobu // Shinagawa technical report. — 1997. — Vol. 40. — P. 51—62.*

5. *Тада Х. Влияние алюминия на уплотнение структуры магнезиально-углеродистых оgneупорных 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. Оgneупоры для службы в восстановительных средах / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. И. Кабакова // Черметинфомация. Серия 11. Оgneупорное 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 магния / 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., Свят Т. Ф. — Л. : Химия, 1977. — 392 с.*

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

16. *Кубашевский О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Б. Олкокк. — 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. *Клинов В. Л. Термодинамические свойства оксикарбидов алюминия: согласование с диаграммой состояния  $Al_2O_3-Al_4C_3$  [Электронный ресурс] / В. Л. Клинов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина // [http://thermophysics.ru/pdf\\_doc/Klimov\\_dr.doc](http://thermophysics.ru/pdf_doc/Klimov_dr.doc).*

Рецензент к. т. н. Кущенко П. А.