УДК 666.762

Г. Н. ШАБАНОВА, В. В. ПОВШУК, Д. А. БРАЖНИК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИЙ АНТИОКСИДАНТНОВ AL, SiC, Ni, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРАХ ДО ТЕМПЕРАТУР 1000 К

В статті наведено дані о можливості одночасного використання антиоксидантних домішок Al, SiC, Ni при підвищення температури до 1000 К. Шляхом виконання термодинамічного аналізу різних реакцій хімічної взаємодії антиоксидантів визначена термодинамічна можливість їх сумісного використання, пріоритетність перебігу реакції окиснення алюмінію та термодинамічна вірогідність фазоутворення диоксиду кремнію, оксиду та диоксиду вуглецю. Обговорюються питання взаємодії антиоксидантів зі сполуками, що входять до складу периклазовуглевих вогнетривів, а також можливість їх взаємодії поміж собою.

Ключові слова: периклазовуглецеві, антиоксиданти, фаза, термодинамічна вірогідність, температура, карбіди, вуглець.

В статье приводятся данные о возможности одновременного использования антиоксидантных добавок Al, SiC, Ni при повышении температур до 1000 К. Путем выполнения термодинамического анализа различных реакций химического взаимодействия антиоксидантов определена термодинамическая возможность их совместного использования, приоритетность протекания реакции окисления алюминия и термодинамическая вероятность фазообразования диоксида кремния, оксида и диоксида углерода. Обсуждаются вопросы взаимодействия антиоксидантов с соединениями, входящими в состав периклазоуглеродистых огнеупоров, а также возможность их взаимодействия между собой.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые, антиоксиданты, фаза, термодинамическая вероятность, температура, карбиды, углерод.

The article presents data on the possibility of simultaneous using of antioxidant additives Al, SiC, Ni during increase temperatures up to 1000 K. By implementation of thermodynamic analysis of the chemical interaction various reactions of antioxidants, the thermodynamic possibility of their joint using, the priority of the oxidation of aluminum reaction and the thermodynamic probability of phase formation of silicon dioxide, carbon dioxide and carbon monoxide are determined. The smallest thermodynamic probability of oxidation of nickel is determined. The questions of interaction of antioxidants with compounds included in periclase-carbon refractories and the possibility of their interaction between themselves are discussed. The possibility of the appearance of an aluminum melt with during of increase temperature up to 933 K is indicate. The thermodynamic probability of formation of aluminum carbide from a liquid phase is considered and confirmed. The authors considered the structure of the state diagram of the system Ni – Al. The main phases, the features of their interaction with each other and the field of existence are described. A conclusion is made about the impossibility of chemical interaction between aluminum and nickel.

Keywords: periclase-carbon, antioxidants, phase, thermodynamic probability, temperature, carbides, carbon.

Введение. Возрастание стойкости периклазоуглеродистых материалов в условиях действия высоких температур определяется возможностью устойчивости углерода к окислению вследствие действия антиоксидантов. Известно, что в качестве антиоксидантов возможно использование различных добавок таких как B_4C, Al, SiC и Ni [1, 2]. Авторами предполагается, что для увеличения службы периклазоуглеродистых огнеупоров перспективным решением является использование совместного действия антиоксидантов Al, SiC и Ni.

Огнеупоры представляют собой поликомпонентные системы, в которых протекают различные физико-химические процессы их формирования структуры, фазового состава и одновременного их износа.

Срок службы огнеупорных изделий лимитируется не только термомеханическим износом, но и химическим взаимодействием материала с окружающей средой. Поэтому необходимо изучение изменения термодинамических параметров огнеупоров под воздействием внешних факторов, которые позволяют в дальнейшем оценивать износостойкость огнеупорных материалов, т.е. способность сохранять устойчивость максимально возможное время. В случае использования периклазоуглеродистой футеровки сталеплавильной печи предполагается взаимодействие ее с реагентами плавки, т.е. химическим взаимодействием компонентов огнеупора – MgO, SiO_2, Al_2O_3 и других антиоксидантных добавок – Al, Ni и SiC с твердым углеродом, что протекает в процессе окисления графита, коксования феноформальдегидной смолы, а также продуктов ее деструкции до температуры 1000 К при формировании структуры материала.

Цель исследования. Поэтому, представляется целесообразным рассмотреть изменение термодинамических параметров химического взаимодействия антиоксидантов, входящих в состав периклазоуглеродистых огнеупоров с кислородом при повышении температуры, а также с углеродом, входящего в состав формирующегося материала, что позволит прогнозировать целесообразность использования рассматриваемых добавок.

Методы исследования. Для термодинамических расчетов использовали данные приведенные в таблице 1. Рассматриваемые реакции представлены в таблице 2, в той же таблице представлены функциональ-

© Г. Н. Шабанова, В. В. Повшук, Д. А. Бражник, 2017

ное выражение термодинамического потенциала, без учета изменения температурной зависимости изменения теплоемкости. Результаты изменения температурной зависимости термодинамического потенциала представлены на рисунке 1.

Результаты и обсуждения. Как видно из рисунка 1 рассматриваемые химические реакции 1 – 6 термодинамически вероятны. Реакции 5 и 6, которые характеризуют окисление углерода, стремятся к увеличению термодинамической возможности их протекания. Наибольшая термодинамическая вероятность протекания наблюдается для реакции 3 (окисление алюминия), наименьшая термодинамическая вероятность протекания для реакции 4 (окисление никеля).

В отличии от реакции 3 реакции 1 и 2 менее термодинамически вероятны, но прогнозируют фазообразование SiO_2, формирование которого сопровождается увеличением объема, т.е. способствует уплотнению материала огнеупора при увеличении температуры до 1000 К.

Таблица 1 – Термодинамические константы веществ

№	Вещество	$-\Delta H_{f298}$, Дж/(моль)	ΔS_{298}, Дж/(моль·К)	Источник
1	SiC	66,1	16,61	3
2	O	0	205,035	4
3	CO	110,51	198,0	4
4	SiO_2	906,585	41,87	5
5	CO_2	393,69	213,82	4
6	Ni	0	29,87	4
7	NiO	239,74	37,99	7
8	Al	0	28,4	6
9	Al_2O_3	1676,8	50,95	5
10	C	0	5,69	6

Таблица 2 – Функциональные зависимости термодинамического потенциала для реакций взаимодействия антиоксидантов с кислородом

№ реакции	Химическая реакция	Функциональная зависимость термодинамического потенциала, кДж/моль
1	$2\ SiC + 3\ O_2 = 2\ SiO_2 + 2\ CO$	–1901,99 + 0,1686·T
2	$SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$	–1186,51 + 0,1711·T
3	$4\ Al + 3\ O_2 = 2\ Al_2O_3$	–3353,6 + 0,6268·T
4	$2\ Ni + O_2 = 2\ NiO$	–479,48 + 0,1889·T
5	$2C + O_2 = 2\ CO$	–221,02 – 0,1889·T
6	$C + O_2 = CO_2$	– 393 – 0,00272·T
7	$4\ Al_{ag} + 3C_{ss} = Al_4C_3$	–215,688 + 0,0418·T

Термодинамические возможности взаимодействия компонентов периклазоуглеродистых огнеупоров – Mg, MgO, Al_2O_3, Ni с углеродом, а также оксикарбидов Al при температурах выше 1000 К подробно изложены авторами [8].

Учитывая, что согласно [9] синтез карбидов Mg термодинамически невыгоден, а углерод с Ni образует эвтектику при температуре 1572 ± 2 К, то авторами также была рассмотрена реакция взаимодействия Al с углеродом (реакция 7, приведенная в таблице 2).

Согласно авторам [10] появление расплава Al при повышении температуры до 933 К, как представлено на рисунке 2, способствует химическому взаимодеству, согласно реакции 7. По приведенной формуле функциональной зависимости термодинамического потенциала [10], нами была рассчитана энергия Гиббса, результаты которой также представлены на рисунке 1. Согласно результатам реакция 7, протекающая с образованием карбида алюминия из жидкой фазы термодинамически вероятна, несмотря на самые высокие значения энергии Гиббса.

Согласно автору [11] карбид алюминия является устойчивым соединением, и термодинамически вероятно его появление в процессе формирования периклазоуглеродистых материала при повышении температуры до 1000 К.

Исходя из условия одновременного присутствия в составе формирующегося периклазоуглеродистых огнеупора Ni и Al нами была рассмотрена диаграмма равновесного состояния системы Ni – Al, представленная согласно авторам [12] на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3 в рассматриваемой системе образуется пять интерметаллических соединений – Al_3Ni, Al_3Ni_2, AlNi (β'), $AlNi_3$(α'), Al_3Ni_5. Соединение Al_3Ni имеет постоянный состав, остальные интерметаллиды характеризуются наличием существенных областей гомогенности твердых растворов. Фаза AlNi плавится конгруэнтно при температуре 640 °С, для

остальных фаз Al_3Ni_2, AlNi, $AlNi_3$ плавление проходит по перитектическим реакциям. Между фазами Al и $NiAl_3$ в системе образуется эвтектика, температура которой варьируется в пределах 630 – 640 °С.

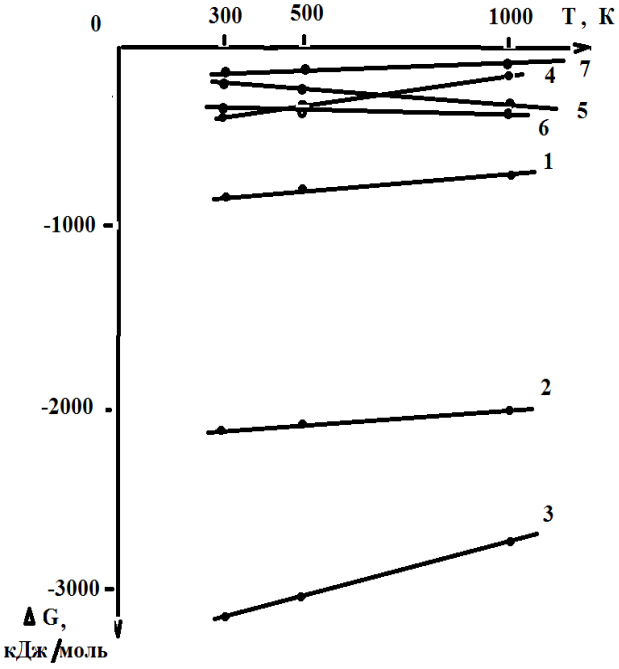

Рис. 1 – Изменения энергии Гиббса исследуемых реакций в зависимости от температуры

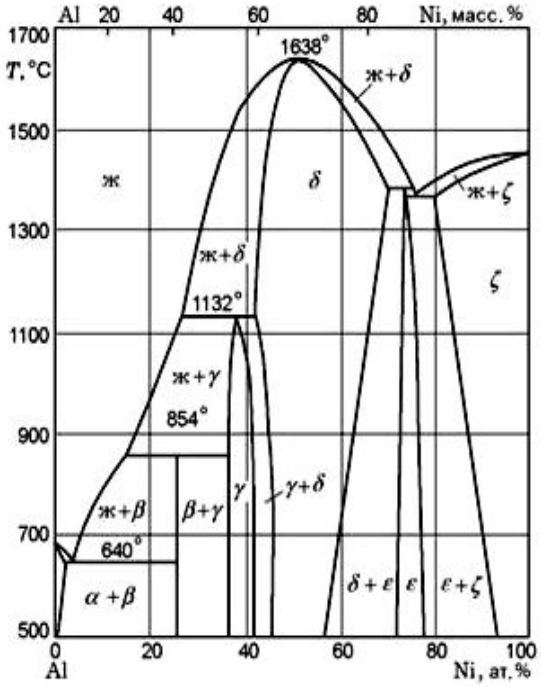

Рис. 3 – Диаграмма состояния системы Ni – Al: α – твердый раствор на основе Al, β – Al_3Ni, γ – Al_3Ni_2, δ – AlNi, ε –$AlNi_3$, ζ – твердый раствор на основе Ni по авторам [12].

Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение Al_3Ni, равна 854 °С, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, 28,4 % мас. % Ni. Фаза Al_2Ni_3 образуется при температуре 1132 °С. Моноалюминад никеля (NiAl) плавится при температуре 1638 °С.

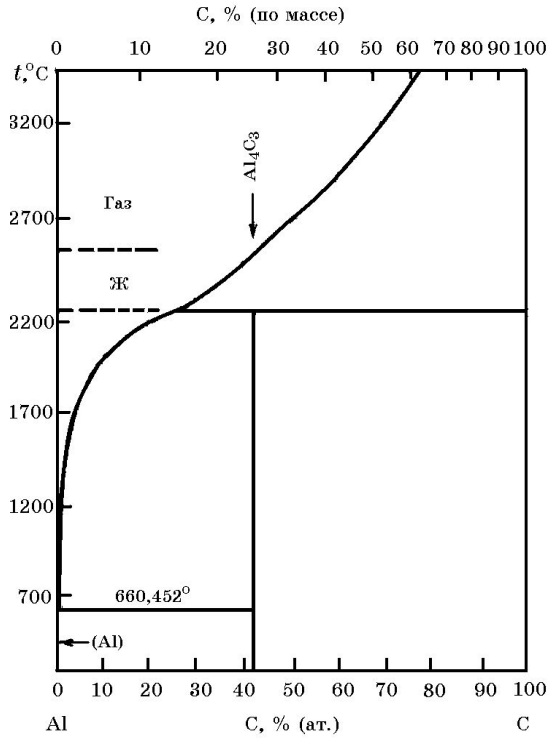

Рис. 2 – Диаграмма равновесного состояния система Al – C [10]

При дальнейшем понижении температуры до 1395 °С проходит перитектическая реакция, в результате которой образуется фаза $AlNi_3$, которая характеризуется наличием эвтектики с фазой Ni при температуре 1380 °С.

Учитывая вышеизложенное, необходимым условием химического взаимодействия при температурах до 1000 К, является наличие фаз Al и Al_3Ni и/или Al_3Ni и Al_3Ni_2, что предполагает невозможность химической реакции между Al и Ni.

Выводы.

Таким образом, установлено, что при одновременном введении в состав периклазоуглеродистого огнеупора антиоксидантов Al, SiC, Ni наиболее термодинамически вероятно протекание реакции окисления Al, что свидетельствует о его преобладающей возможности способствовать повышению износостойкости разрабатываемых материалов.

Также термодинамически возможно фазообразование карбида алюминия при условии появления жидкофазного алюминия в системе.

Термодинамическая вероятность фазообразова-

ния SiO_2 по реакции окисления кремния позволяет предположить уплотнение формирующегося периклазоуглеродистого огнеупора, что способствует его дальнейшему упрочнению.

Химическое взаимодействие антиоксидантов между собой не прогнозируется.

Список литературы:

1. *Бамбуров В. Г.* Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / [*В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова, В. П. Семянников, В. А. Киселёв*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 2. – С. 2 – 5.
2. *Семченко Г. Д.* Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / [*Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник и др.*] // Новые огнеупоры. – 2015. – № 12. – С. 21 – 24.
3. *Гнесин Г. Г.* Карбидкремниевые огнеупоры / *Г. Г. Гнесин*. – М.: Металлургия, 1977. – 104 с.
4. *Рябин В. А.* Термодинамические свойства веществ. Справочник / *В. В. Рябин, М. А. Остроумова, Т. Ф. Свит*. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.
5. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов / *А. С. Бережной*. – К. : Наукова думка, 1970. – 544 с.
6. *Стрелец Х. Л.* Металлургия магния / *Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий*. – М.: Металлургиздат, 1960. – 480 с.
7. Куликов И. С. Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
8. *Семченко Г. Д.* Стойкие к окислению наноупрочненные периклазоуглеродистые-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 4. Термодинамическая оценка фазообразования в системах Mg – O – C – Al, Mg – O – C – Ni и $MgO – Al_2O_3 – NiO – SiO_2$ при использовании комплексного антиоксиданта SiC + Al + Ni (NiO) / *Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, Д. А. Бражник* // Новые огнеупоры. – 2017. – № 7. – С. 23 – 33.
9. *Куликов И. С.* Термодинамика карбидов и нитридов: справочное издание / *И. С. Куликов*. – Челябинск: Металлургия Челябинское отделение, 1989. – 320 с.
10. *Гасик М. И.* Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов и сплавов» / *М. И. Гасик, Н. П. Лякишев*. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
11. *Кащеев И. Д.* Окидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев*. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с.
12. *Ковалев О. Б.* Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия / *О. Б. Ковалев, В. А. Неронов* // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 52 – 60.

References (transliterated)

1. Bamburov V. G., Sivtsova O. V., Semyannikov V. P., Kiselev V. A. *Antioxidants in carbon-bearing refractories*. Refractories and Industrial Ceramics, 2000, Vol. 41, Iss. 2, pp. 33 – 36
2. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Starolat E. E., Rozhko I. N., Rudenko L. V. *Creation of a Combined Liquid Phenolfomaldehyde Antioxidant-Modifier for Improving Periclase-Carbon Refractory Life*. Refractories and Industrial Ceramics, 2016, Vol. 56, Iss. 6, pp. 644 – 647
3. Gnesin G. G. *Karbidkremnievyie ogneuporyi*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977, 104 p.
4. Ryabin V. V., Ostroumova M. A., Svit T. F. *Termodinamicheskie svoystva veschestv: cpravochnik*. Leningrad, Himiya Publ., 1977, 392 p.
5. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970, 544 p.
6. Strelets H. L., Tayts A. Yu., Gulyanitskiy B. S. *Metallurgiya magniya*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1960, 480 p.
7. Kulikov I. S. *Termodinamika oksidov*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 344 p.
8. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A. *Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic evaluation of phase formation in Mg – O – C – Al, Mg – O – C – Ni and $MgO – Al_2O_3 – NiO – SiO_2$ systems using the complex antioxidant SiC + Al + Ni (NiO)*. Refractories and Industrial Ceramics, 2017, Vol. 58, Iss. 3, pp. 23 – 33.
9. Kulikov I. S. *Termodinamika karbidov i nitridov: spravochnoe izdanie*. Chelyabinsk, Metallurgiya Publ. (Chelyabinskoe otdelenie), 1989, 320 p.
10. Gasik M. I., Lyakishev N. P. *Teoriya i tehnologiya elektrometallurgii ferrosplavov: ucheb. dlya studentov vuzov, obuchayuschihsya po spetsialnosti «Metallurgiya chernyih metallov i splavov»*. Moscow, SP Intermet Inzhiniring Publ., 1999. – 764 p.
11. Kascheev I. D. *Okidnouglerodistyie ogneuporyi*. Moscow, SP Intermet Inzhiniring Publ., 2000. – 265 p.
12. Kovalev O. B., Neronov V. A. Metallochemical *Analysis of the Reaction in a Mixture of Nickel and Aluminum Powders*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2004, Vol. 40, Iss. 2, pp. 172 – 179.

Поступила (received) 21.09.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічна оцінка антиоксидантов Al, SiC, Ni, що перебігають в периклазовуглецевих вогнетривах до температур 1000 К. / Г. М. Шабанова, В. В. Повшук, Д. А. Бражник // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамическая оценка реакций антиоксидантов Al, SiC, Ni, протекающих в периклазо-углеродистых огнеупорах до температур 1000 К / Г. Н. Шабанова, В. В. Повшук, Д. А. Бражник // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 93 – 97. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic evaluation of the reactions of antioxidants Al, SiC, Ni, flowing in periclase-carbon refractories up to temperatures 1000 K / G. N. Shabanova, V. V. Povshuk, D. A. Brazhnik // Bulletin of NTU

"KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2017. – No 48 (1269). – P. 93 – 97. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Шабанова Галина Николаевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Shabanova Galina Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Sci. D.), Full Professor, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Professor, Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

Повшук Василій Володимирович – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (095) 151-41-63.

Повшук Василий Владимирович – аспирант, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел.: (095) 151-41-63.

Povshuk Vasiliy Vladymirovich – post-graduate student, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", post-graduate student at the Department of Technology of ceramics, refractories, glass and enamels; tel.: (095) 151-41-63

Бражник Діна Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, тел.: (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

Бражник Дина Анатольевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.

Brazhnik Dina Anatolivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Researcher at the Department of Technology of ceramics, refractories, glass and enamels, tel. (098) 208-41-61, e-mail: dina-brazhnik@ukr.net.