

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко¹, К. Т. Н. О. Н. Борисенко², К. Т. Н. Д. А. Бражник¹,
Д. Т. Н. С. М. Логвинков², В. В. Повшук¹, К. Т. Н. И. Ю. Шутеева³,
К. Т. Н. Л. А. Анголенко¹ (✉), К. Т. Н. Н. С. Чопенко⁴, О. А. Васюк¹

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет имени Семёна Кузнеца,
г. Харьков, Украина

³ «Аквастика», г. Харьков, Украина

⁴ Полтавский национальный технический университет имени Ю. Кондратюка,
г. Полтава, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-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 $SiC + Al + Ni (NiO)^{*1}$

Приведены результаты исследования синтеза и сосуществования образовавшихся фаз из компонентов комплексного органо-неорганического антиоксиданта, образующегося при модифицировании фенолформальдегидной смолы (ФФС) и графита алкоксидом кремния и неорганическими или органическими прекурсорами никеля. Представлен термодинамический анализ систем $Mg-Al-C$, $Mg-O-Ni-C$. Показаны сосуществование периклаза и углерода с алюминием и никелем, взаимодействие окислившихся антиоксидантов, т. е. Al_2O_3 и NiO , соответственно с периклазом и синтезирующимся при окислении антиоксиданта SiC , образовавшегося при модифицировании ФФС кремнеземом. При рассмотрении системы $NiO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ установлено, что в процессе службы из компонентов комплексного антиоксиданта будет синтезироваться в основном благородная шпинель, способствующая повышению эксплуатационной стойкости ПУ-огнеупоров в службе.

Ключевые слова: периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), органо-неорганический комплекс, комплексный антиоксидант, термодинамический анализ, системы $Mg-Al-O-C$, $Mg-Ni-O-C$ и $Ni-Mg-Al-Si$.

В качестве антиоксиданта для $MgO-C$ -огнеупоров обычно применяют Al [1–3], наибольшее действие которого проявляется при температуре выше 1100 °С; аналогично ведет себя и металлический Si [4], однако применять его в составе ПУ-огнеупоров нецелесообразно из-за значительного снижения огнеупорности. В процессе службы металлический алюминий не только окисляется, но и взаимодействует с углеродом с образованием карбида алюминия Al_4C_3 [5, 6]. Так как Al и Al_4C_3 обладают большим

сродством к кислороду, они легче окисляются кислородом и оксидами железа шлаков, что снижает скорость окисления углерода [7].

Продукты окисления металлического Al в ПУ-изделиях вступают в химическую реакцию с дисперсным периклазом связки огнеупора и образуют шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, синтезом которой объясняется повышение коррозионной стойкости огнеупора. Однако при концентрации $Al > 3 \%$ наблюдается разрыхление изделий, связанное с объемными изменениями при синтезе $MgO \cdot Al_2O_3$, не компенсированными пористой структурой огнеупора [7], что ограничивает содержание Al в шихтах ПУ-огнеупоров (используют в шихтах до 2 %).

В качестве антиоксидантов при производстве ПУ-изделий применяют материалы, имеющие более высокое сродство к кислороду в условиях службы по сравнению с углеродом [8, 9]; таковыми являются Al , Mg и другие металлы, в

*1 Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2016 г., часть 3 — в № 1 за 2017 г.

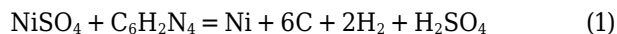


Л. А. Анголенко
E-mail: gala-shabanova@ukr.net

том числе Ni. Роль добавки сводится не только к участию в процессах, снижающих парциальное давление кислорода, но и к участию в фазообразовании на поверхности материала, обеспечивающему условия формирования новых структур с улучшенными прочностными и коррозионными характеристиками. Такой метод стабилизации углерода эффективен для поверхности изделий, контактирующих с расплавленным металлом или шлаком.

В настоящее время используют иной способ повышения стойкости к окислению углеродсодержащих магнезиальных огнеупоров, который заключается в снижении температуры коксования связующего (<1273 K) с образованием кристаллической графитовой фазы путем введения катализатора [10]. Катализаторы вводят в количестве 0,1–10 мас. % от массы углеродистой связки. В качестве катализаторов используют легковосстанавливающиеся соединения переходных металлов (Cu, Cr, Ni, Fe), а также металлические катализаторы типа Ni, Pt, Rh.

Учитывая вышеизложенное, а также высокую активность взаимодействия ионов никеля с другими соединениями, можно считать перспективным использование никеля при изготовлении ПУ-материалов, в том числе солей никеля в качестве прекурсора этого антиоксиданта. В присутствии уротропина в шихтах ПУ-огнеупоров при эксплуатации возможно восстановление солей никеля [30]:



и уже образовавшегося из солевых прекурсоров оксида никеля:



Присутствие графита в MgO–C-огнеупорах способствует повышению их устойчивости к коррозии шлаком, к термоударам, снижению смачиваемости и термического расширения [11]. Нежелательные изменения свойств огнеупоров происходят при окислении графита выше 873 K. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора обычно вводят порошкообразные антиоксиданты; в ПУ-огнеупоры чаще всего вводят алюминий, исходя из условия, что металл, обладающий большей тенденцией к окислению, способствует сохранению углеродистой фазы [12]. Однако по результатам многих исследований в интервале 973–1873 K кроме Al_2O_3 отмечается образование новых фаз, таких как Al_4C_3 и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Прочность ПУ-огнеупоров с появлением в их структуре Al_4C_3 может увеличиться, так как его модуль упругости по аналогии с другими металлическими карбидами составляет 230–250 ГПа [12].

Отмечено [13–15] более чем двукратное повышение высокотемпературного предела прочности при изгибе ПУ-материалов с применением

антиоксиданта Al, что достигнуто за счет образования при высоких температурах Al_2O_3 и Al_4O_7 (в качестве промежуточной фазы) и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC согласно известным реакциям взаимодействия металлического Al с CO, а также за счет уменьшения открытой пористости обезуглероженного слоя в результате распределения продуктов реакций в порах с дальнейшим образованием в изделиях $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В системе Al–O–C устойчивыми фазами являются Al, Al_4C_3 , Al_2O_3 , C, а также $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2OC [16]. В системе Al–O–C кроме оксикарбидов экспериментально установлено также присутствие субоксидов Al_2O и AlO [17], которые при наличии свободного углерода в системе образуют $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2OC [18].

При эксплуатации ПУ-огнеупоров протекает реакция углетермического восстановления MgO [12, 25]. Реакция достигает равновесия при 2123 K, 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 продолжается и при более низких температурах. В системе Mg–C установлено образование карбидов MgC_2 и Mg_2C_3 , однако оба карбида существуют в виде метастабильных фаз, и изменение энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях является положительным [19].

Цель настоящего исследования — определение термодинамической вероятности образования фаз из смеси периклаза и органо-неорганических комплексов в интервале 1000–2000 K путем исследования систем Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni, а также взаимодействия образовавшихся фаз при эксплуатации ПУ-огнеупоров путем исследования системы $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ –NiO–SiO₂. В первую очередь авторами рассмотрена система Mg–O–C–Al. В связи с тем что в этой системе содержится одно бинарное соединение — Al_4C_3 , триангуляция системы Mg–O–C–Al имеет вид, показанный на рис. 1. Прогнозируя возможность образования (в результате службы до 1923 K) в материалах системы Mg–O–C–Al соединений $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC и Al_3O_4 , авторы решили перейти к изучению четырехкомпонентной системы Mg–O–C–Al. Для детального исследования этой системы были рассмотрены трехкомпонентные системы Mg–O–C, Al–O–C, Mg–O–Al и Mg–C–Al.

Для установления термодинамической вероятности сосуществования фаз (для последующего разбиения системы Mg–O–C–Al на элементарные тетраэдры) была рассчитана энергия Гиббса с помощью термодинамических данных (табл. 1) для реакций, приведенных в табл. 2. Результаты расчетов показаны на рис. 2. Из данных, показанных на рис. 2, установлено, что в интервале 1000–2000 K термо-

Таблица 1. Термодинамические константы веществ

Вещество	$-\Delta H_{f298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$			C_{p298}^0 , Дж/(моль·К)	Литератур- ный источник
			a , Дж/(моль·К)	$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/(моль·К)		
MgO	601,53	27,42	42,62	7,28	-6,2	37,18	[20]
C _{гр}	—	5,69	17,17	4,27	-8,79	—	[20]
Al _к	—	28,365	20,68	12,39	—	24,37	[20]
MgAl ₂ O ₄	2314,9	80,68	154,07	26,79	-40,95	116,27	[20]
CO	110,51	198,0	28,43	4,10	-0,46	29,132	[20, 31]
CO ₂	393,69	213,82	44,17	9,04	-8,54	37,14	[20, 31]
Mg _к	—	32,53	22,32	10,26	-0,431	—	[20, 27]
Al ₄ C ₃	206,9	88,95	158,6	39,57	-28,64	116,779	[23]
α-Al ₂ O ₃	1676,8	50,95	114,84	12,81	-35,46	79,09	[21]
Al ₄ O ₄ C	2249,826	186,2	215,2	20,2	-64,0	—	[24]
Al ₂ OC	665,515	26,9	100,4	9,2	-29,7	—	[24]
Al ₃ O ₄	2145,042	59,5	153,8	22,0	—	—	[24]

Таблица 2. Исследуемые реакции и формулы для расчета энергии Гиббса $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p / T^2 dT$

Реакция	ΔG_T^0 , Дж/моль
(3) $2Al_2O_3 + 4CO = Al_4O_4C + 3CO_2$	$357566,5713 - 4,317T \ln T + 106,1766886T - 0,00265T^2 + 843000/T$
(4) $4Al_4O_4C + Al = 4Al_2OC + 3Al_3O_4$	$-46761,39476 + 18,487T \ln T + 288,9177198T - 0,004805T^2 - 6860000/T$
(5) $Al_4O_4C + 4Al_2O_3 = 4Al_3O_4 + C$	$454629,8874 + 42,197T \ln T - 240,9796132T - 0,010415T^2 - 9852500/T$
(6) $7Al_2O_3 + Al_4O_4C = 6Al_3O_4 + CO$	$1130336,085 + 67,857T \ln T - 634,2638868T - 0,013115T^2 - 15588000/T$
(7) $3Al_2O_3 + C = 2Al_3O_4 + CO$	$675706,1978 + 25,667T \ln T - 393,2842736T - 0,027T^2 - 5735500/T$
(8) $2Al_2O_3 + 3C = Al_4O_4C + 2CO$	$-896773,5682 - 9,17T \ln T - 545,3880211T - 0,005015T^2 + 1618500/T$
(9) $Al_2O_3 + 3C = Al_2OC + 2CO$	$803811,9588 + 9,097T \ln T - 435,7785464T + 0,004117T^2 - 1560500/T$
(10) $Al_4O_4C + 3C = 2Al_2OC + 2CO$	$710841,4094 + 9,057T \ln T - 325,968159T + 0,003205T^2 - 1502500/T$
(11) $4Al_3O_4 + 7C = 3Al_4O_4C + 4CO$	$1338935,129 - 23,937T \ln T - 898,0582547T + 0,020445T^2 + 6615500/T$
(12) $Al + 3Al_4O_4C = Al_4C_3 + 3Al_3O_4$	$174615,6148 + 46,287T \ln T - 72,69548544T - 0,01629T^2 - 818000/T$
(13) $Al + 12Al_2OC = 4Al_4C_3 + 3Al_3O_4$	$838748,4195 + 129,687T \ln T - 1157,535101T - 0,050745T^2 - 12092000/T$
(14) $4Al_2OC = Al_4O_4C + Al_4C_3$	$221377,0096 + 27,87T \ln T - 361,6132052T - 0,011485T^2 - 1308000/T$
(15) $3Mg + Al_2O_3 = 2Al + 3MgO$	$-118084,0873 + 12,587T \ln T - 84,01731945T - 0,001515T^2 - 907650/T$
(16) $2MgO + C = 2Mg + CO_2$	$816902,0712 + 13,67T \ln T - 312,8700198T - 0,005365T^2 - 589400/T$
(17) $MgO + CO = Mg + CO_2$	$317358,7128 + 4,567T \ln T - 47,80740617T - 0,00396T^2 + 115550/T$
(18) $MgO + C = Mg + CO$	$498320,3584 + 9,047T \ln T - 265,0626137T - 0,001405T^2 + 704950/T$

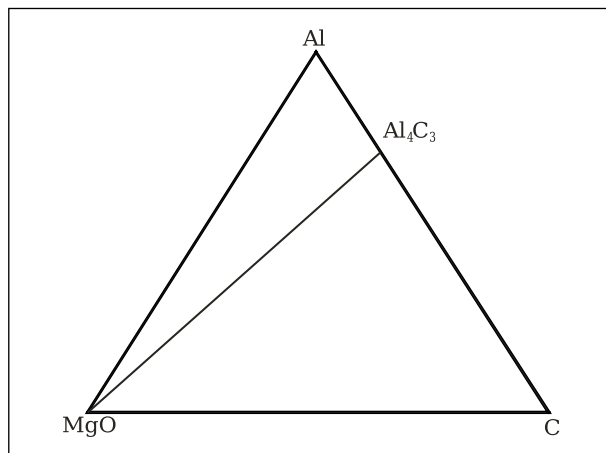


Рис. 1. Триангуляция системы MgO-C-Al

динамически возможно сосуществование следующих фаз [20]:

1. Для системы Mg-O-C в интервале 1000–2000 К: MgO-CO₂, MgO-CO, MgO-C (рис. 3, а).

2. Для системы Mg-O-Al в интервале 1000–2000 К: MgO-Al, MgO·Al₂O₃-Al, MgO·Al₂O₃-MgO, MgO·Al₂O₃-Al₂O₃, MgO·Al₂O₃-O, MgO·Al₂O₃-Al₃O₄ (рис. 3, б).

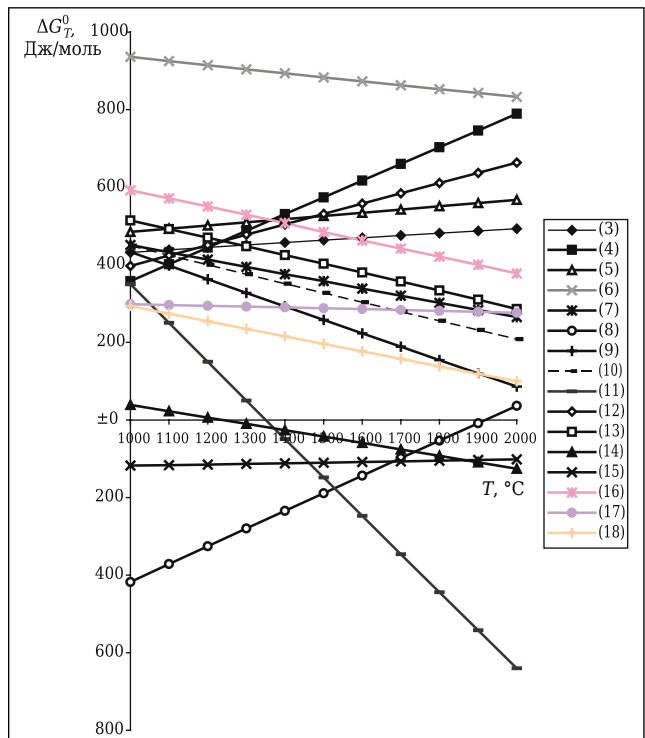


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры T для реакций (3)–(18) (см. табл. 2)

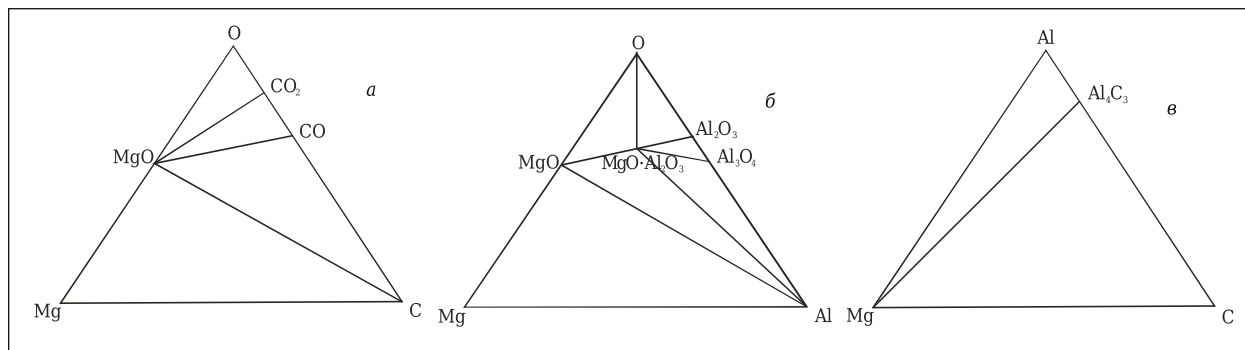


Рис. 3. Системы Mg–O–C (а), Mg–O–Al (б) и Mg–C–Al (в)

3. Для системы Mg–C–Al в интервале 1000–2000 К: Mg–Al₄C₃ (рис. 3, в).

4. Для системы Al–O–C в интервале 1000–2000 К были проведены дополнительные исследования ввиду возможного сопряжения целого ряда реакций (рис. 4). На рис. 4 показаны графические зависимости для термодинамически вероятных взаимодействий, полученных зеркальным отображением относительно температурной оси положительных значений функций $\Delta G = f(T)$ ранее рассмотренных реакций (см. рис. 2). Фактически учитываются возможности протекания реакций (3)–(13) (см. табл. 2) и в прямом, и в обратном направлении.

Коннода Al₂O₃–Al₄O₄C стабильна во всем интервале до 2000 К (см. рис. 4), коннода Al₂O₃–C стабильна до 1005 К, коннода Al₄O₄C–C до 1045 К.

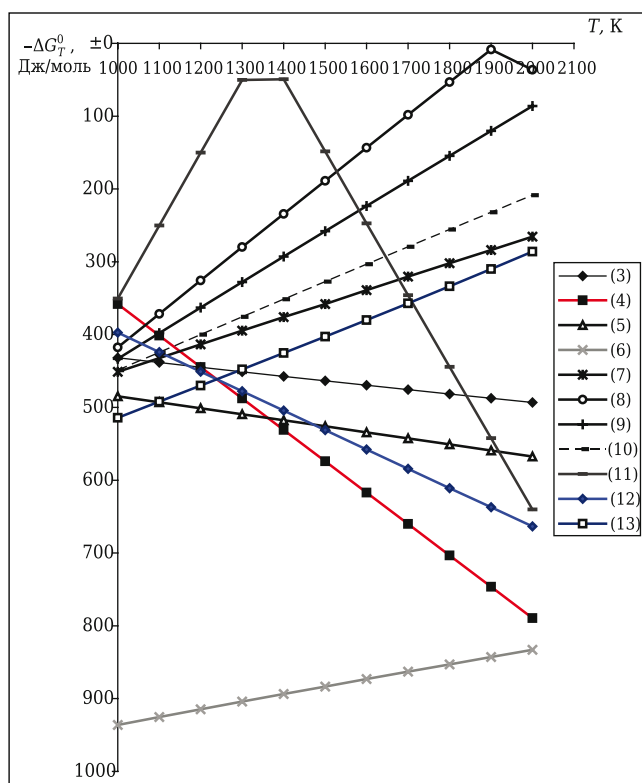


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры T для реакций (3)–(13) (см. табл. 2)

Другие реакции менее доминантны и для низкотемпературной триангуляции: конноды Al₂O₃–C и Al₂O₃–CO₂ безальтернативны из геометротопологических принципов. В концентрационной области Al–Al₃O₄–Al₂O₃–Al₄O₄C–Al₂OC–Al₄C₃ стабильны две конноды — Al–Al₄O₄C и Al–Al₂OC, которые безвариантно определяют дальнейшую триангуляцию этой области из геометротопологических принципов.

В низкотемпературной области системы Al–O–C сосуществуют следующие фазы (рис. 5): Al₂O₃–CO₂, Al₂O₃–CO, Al₂O₃–C, Al₂O₃–Al₄O₄C, Al₄O₄C–Al₂OC, Al₂OC–Al₄C₃, Al₃O₄–Al₄O₄C, Al–Al₄O₄C, Al–Al₂OC, Al₄O₄C–C и Al₂OC–C. В связи с диспропорционированием Al₂OC до 1983 К [22] в результате расчета [22] эта температура составляет 1239 К (см. рис. 4), что объясняется чувствительностью температуры разложения Al₂OC к величине исходного для расчетов значения энтальпии образования. Следовательно, элементарные треугольники с участием Al₂OC вырождены.

Согласно рис. 4 и 5, а, были рассмотрены все возможные сопряжения, установлена область стабильности, показаны вид сопряженности (мнимая или нет) и отношение к триангуляции. Согласно этим расчетам установлено, что в системе Al–O–C в интервале 1239–2000 К сосуществуют следующие фазы: Al₂O₃–CO₂, Al₂O₃–CO, Al₂O₃–C, Al₂O₃–Al₄O₄C, Al₄O₄C–Al₄C₃, Al₃O₄–Al₄O₄C, Al–Al₄O₄C, Al₄O₄C–C. Триангуляция данной системы показана на рис. 5, б. Тетраэдрация четырехкомпонентной системы Mg–O–C–Al в интервале 1239–2000 К показана на рис. 6.

Подтверждено, что в интервале эксплуатации ПУ-огнеупора (1239–2000 К) стойкими и стабильными соединениями являются составные фазы огнеупора MgO, C и образующиеся MgAl₂O₄, Al₄O₄C, Al₂OC, Al₃O₄ и Al₂O₃, которые существенно снижают газификацию углерода, т. е. защищают углеродистую составляющую от окисления. С учетом того, что эксплуатация ПУ-материалов происходит в окислительной среде и более устойчивой фазой по результатам термо-

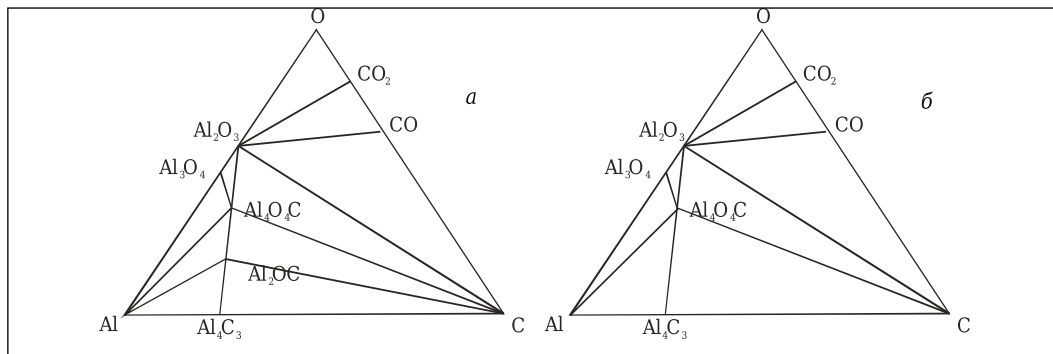
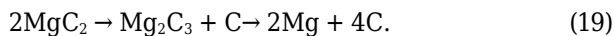


Рис. 5. Триангуляция системы Al–O–C до 1239 К (а) и в интервале 1239–2000 К (б)

динамических расчетов является MgAl_2O_4 , при использовании малого количества антиоксиданта Al перспективными для технологической разработки являются составы, расположенные в тетраэдре $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4\text{-C-CO}$. При использовании антиоксиданта в виде порошка Ni в составе ПУ-огнеупоров необходимо фазообразование и сосуществование фаз рассматривать в системе Mg-O-C-Ni . Изучению диаграммы состояния системы Mg-O-C-Ni предшествовало рассмотрение составляющих ее подсистем, а также тех, которые включают ее простые и сложные соединения.

В системе Mg-C образуются метастабильные карбиды MgC_2 и Mg_2C_3 , которые разлагаются по схеме



Эти реакции протекают при 843–883 и 973 К соответственно, т. е. при температурах ниже температуры службы ПУ-огнеупоров. Это позволяет не учитывать их термодинамические свойства при составлении твердофазных химических реакций с участием карбидов магния.

Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в воде, в щелочах, в некоторых кислотах. Температура его плавления 1728 К. При 200 °С происходит полиморфное превращение $\alpha\text{-Ni}$ (гексагональной формы) в $\beta\text{-Ni}$, который при 1073 К взаимодействует с кислородом с образованием оксида никеля (NiO), но взаимодействие начинается от 773 К. Обобщенная диаграмма состояния системы Mg-Ni показана на рис. 7. Валентности Mg и Ni равны 2, их ионные радиусы близки, благодаря этому существуют интерметаллические соединения MgNi_2 и Mg_2Ni . Из диаграммы состояния системы Mg-Ni устанавливаем, что соединение Mg_2Ni образуется по перитектической реакции при 1033 К, что также ниже температуры службы ПУ-материалов. Соединение MgNi_2 имеет узкую область гомогенности и плавится при 1420 К. Растворимость никеля в магнии при 773 К достигает 0,04 %. Растворимость магния в MgNi_2 при температуре около 1373 К менее 0,24 %, что

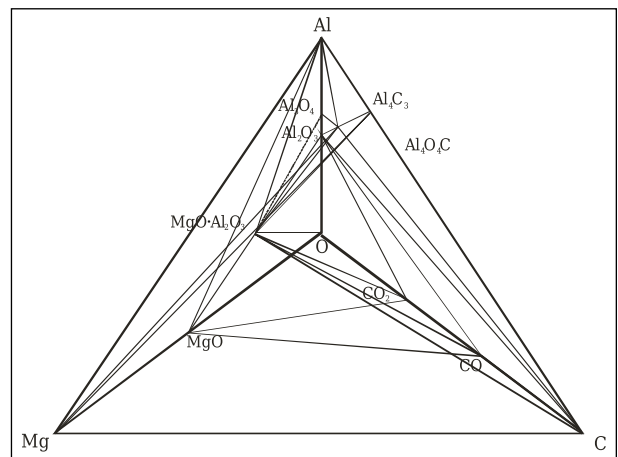


Рис. 6. Тетраэдрация системы Mg-O-C-Al в интервале 1239–2000 К

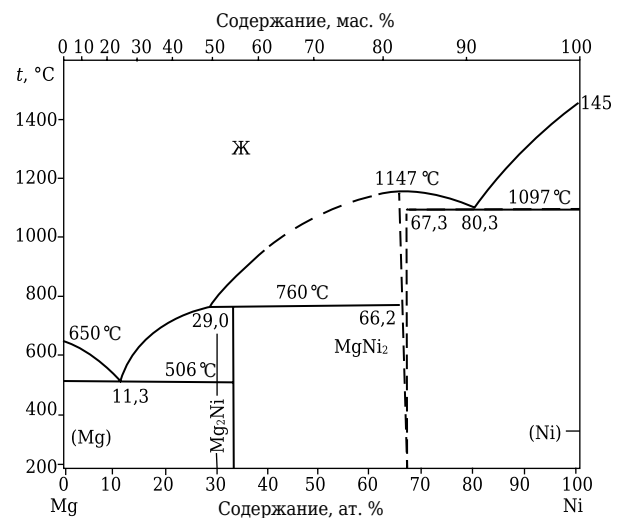


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Mg-Ni [26]

показано на рис. 7 пунктирной линией выделенной области твердых растворов.

Учитывая температуру плавления диникелида магния представляется рациональным рассматривать влияние этого соединения при термодинамическом анализе системы Mg-Ni-O-C . На рис. 8 и 9 показаны соответственно диаграм-

мы состояния систем Ni–O₂ и Ni–C. Как видно из рис. 8, никель и кислород имеют эвтектику при 1713 К. Состав эвтектической точки, определенный путем экстраполяции кривой растворимости кислорода в жидком никеле при снижении температуры, составляет 0,9 % (ат.) кислорода. Установлена пониженная растворимость кислорода в никеле при снижении температуры, которая соответствует 0,44 % (ат.) при 1473 К и 0,073 % (ат.) при 873 К. При этом кубическая решетка NiO сохраняется до 473 К ($a = 0,4172$ нм), а ниже 473 К превращается в ромбоэдрическую ($a = 0,29518$ нм, $c = 0,7228$ нм). Термически NiO выше 1503 К становится неустойчивым; проходит обратимая диссоциация [28, 29]; возможно существование оксидов никеля Ni₂O₃ и Ni₃O₄ [29–31]. Отмечается [29] при этом возможная

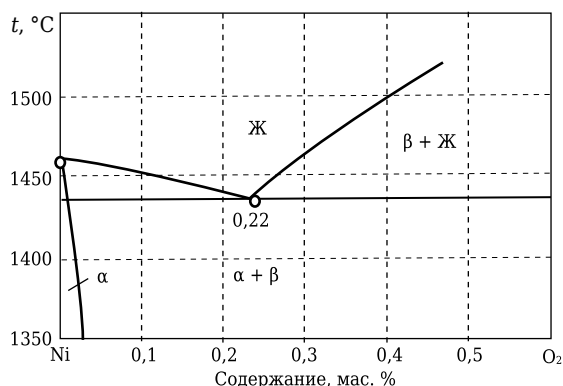


Рис. 8. Диаграмма состояния системы Ni–O₂ [26]

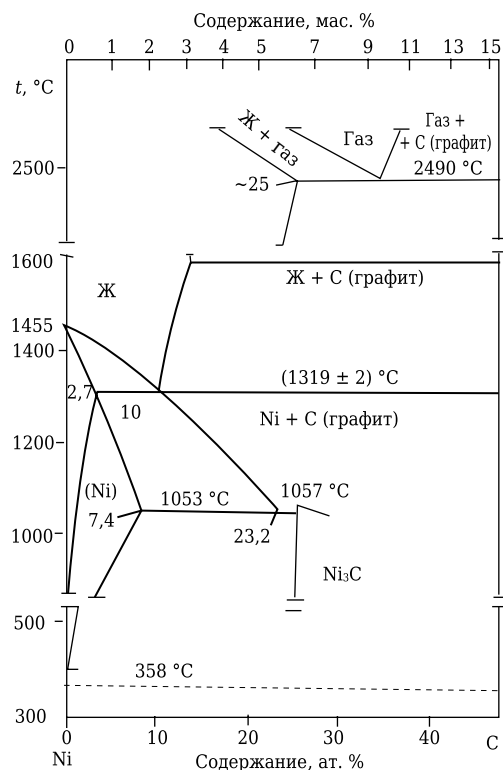
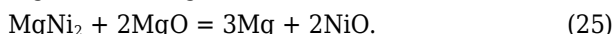
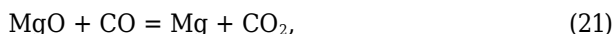


Рис. 9. Диаграмма состояния системы Ni–C [26]

диссоциация до NiO₂ и Ni₂O₃ при 603 и 1143 К соответственно. Согласно [32] возможно существование Ni₃O₄ в виде твердых растворов NiO с Ni₂O₃. Наиболее стабильным соединением в системе Ni–O₂ является оксид никеля (II) [29, 32].

Углерод с никелем (см. рис. 9) образуют эвтектику при (1536 ± 2) К; сведения о составе эвтектики разные (от 0,22 до 10 % углерода). Никель практически не растворяется в углероде, но углерод растворяется в никеле. При этом максимальная растворимость углерода в никеле достигает 2,7 % при эвтектической температуре, а при снижении температуры растворимость углерода уменьшается и становится близкой к нулю при 631 К. При большой скорости охлаждения (105–107 град/мин) и повышенном давлении возможно образование метастабильной фазы Ni₃C (гексагональная решетка с $a = 0,2632$ нм и $c = 0,4323$ нм). При охлаждении расплава при аналогичных условиях возможна реализация эвтектики Ni и Ni₃C (при 1053 °С, состав с 23,2 ат. % углерода); при этом температура плавления метастабильного карбида никеля составляет 1230 К. Увеличенное давление (до 5 ГПа) повышает температуру плавления эвтектики никеля и углерода до (1758 ± 5) К, а эвтектики никеля и карбида никеля до 1570 К. При этом наблюдается повышение растворимости углерода в никеле. Следует отметить, что стойкость карбида никеля при повышенном давлении возрастает, но он не становится термодинамически стабильным.

Для проведения термодинамического анализа диаграммы состояния системы Mg–O–C–Ni рассматривали следующие реакции:

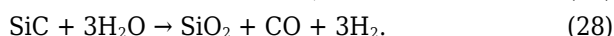
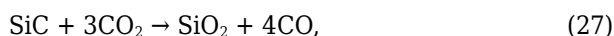


При расчетах использовали уравнения энергии Гиббса без учета температурной зависимости теплоемкости и полиморфных превращений никеля, так как температура этих превращений ниже температуры возможной эксплуатации огнеупорных изделий. Исходные данные для термодинамических расчетов приведены в табл. 3. Расчетные формулы изменений энергии Гиббса для реакций (20)–(25) и сосуществующие фазы приведены в табл. 4.

Исходя из полученных расчетных формул энергии Гиббса, можно сделать вывод о преобладающем влиянии абсолютного значения энтальпии и, следовательно, об однозначном сосуществовании выше 1073 К таких фаз (см. рис. 3, а, б): MgO и CO₂, NiO и CO₂, MgO и NiO, а также MgNi₂ и C. Полученные результаты дали возможность осуществить триангуляцию

диаграммы состояния системы Mg–O–C–Ni (рис. 10). Как видно из рис. 10, а, Ni может сосуществовать с углеродом, CO, CO₂, NiO, MgO и MgNi₂. При уменьшении количества Ni за счет образования NiO становится невозможным его существование с углеродом, т. е. начинается взаимодействие никеля с кислородом. В связи с невозможностью контроля количества кислорода в условиях службы ПУ-материалов необходимо осуществлять синтез составов, которые ограничены фазами MgO, Ni, NiO, а также Ni, MgNi₂ и MgO. В качестве антиоксиданта в этом случае будет эффективно использование Ni или NiO, в качестве прекурсора которого могут быть применены неорганические и органические соли никеля. Известно, что по химической активности соединения никеля находятся в такой последовательности [28]: NiO·Al₂O₃ → NiO·Fe₂O₃ → NiSO₄ → 2NiO·SiO₂ → NiO. Восстановление ионов Ni возможно при использовании химических восстановителей тетрагидробарита натрия NaBN₄ («Ferak», ФРГ) и гипофосфита калия KH₂PO₂·H₂O («Вектор», РФ); NaBN₄ — наиболее сильный восстановитель, но в связи с тем, что KH₂PO₂·H₂O используют вместе с аммиаком для восстановления, выход Ni в этом случае выше на порядок. Изменяя условия восстановления, можно контролировать содержание никеля в образцах [29]. Вводить такие щелочные восстановители в состав ПУ-огнеупоров нецелесообразно, а восстановителем солей никеля, которые входят в состав комплексного антиоксиданта, является уротропин, который вводится в шихту этих огнеупоров при использовании ФФС в качестве связующего [7].

Для улучшения технологических свойств ФФС и физико-механических свойств ПУ-огнеупоров на ФФС предложено использовать [34] алкоксид кремния и его производные в виде этилсиликатов и золей. Как известно [35], при превращении таких кремнийорганических модификаторов образуется SiC в виде наночастиц, которые упрочняют углеродистую связку. Несмотря на все преимущества, SiC в кислородсодержащих средах окисляется. Взаимодействие SiC с кислородом и газами, содержащими кислород, начинается выше 800 °С. На поверхности SiC образуется защитная пленка кремнезема, которая предохраняет SiC от дальнейшего окисления до 1630 °С. Синтез SiO₂ происходит по реакциям:



Таким образом, учитывая вышеперечисленные преобразования введенных при модифицировании ФФС и графита составляющих органо-неорганического комплекса в ПУ-огнеупорах, при их службе возможны физико-химические

Таблица 3. Термодинамические свойства фаз системы Mg–C–O–Ni

Формула вещества	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Источник
MgO	601,53	27,42	[20, 31]
Mg	–	32,53	[20, 31]
CO	110,51	198,0	[20]
CO ₂	393,69	213,82	[20]
C	–	5,69	[20]
Ni	4,786	29,87	[32, 33]
NiO	6,736	37,89	[32, 33]
MgNi ₂	39,7746	88,76016	[32, 33]

Таблица 4. Формулы для расчета энергии Гиббса реакций (20)–(25) и сосуществующие фазы

Реакция	Расчетная формула изменения энергии Гиббса, Дж/моль	Сосуществующие фазы
(20)	$491020 - 197,42T$	MgO и C
(21)	$318350 - 20,93T$	MgO и CO
(22)	$-281230 - 184,29T$	Ni и CO ₂
(23)	$-108560 - 184,29T$	Ni и CO
(24)	$-599580 + 13,13T$	MgO и Ni
(25)	$1229362 - 29,769T$	MgNi ₂ и MgO

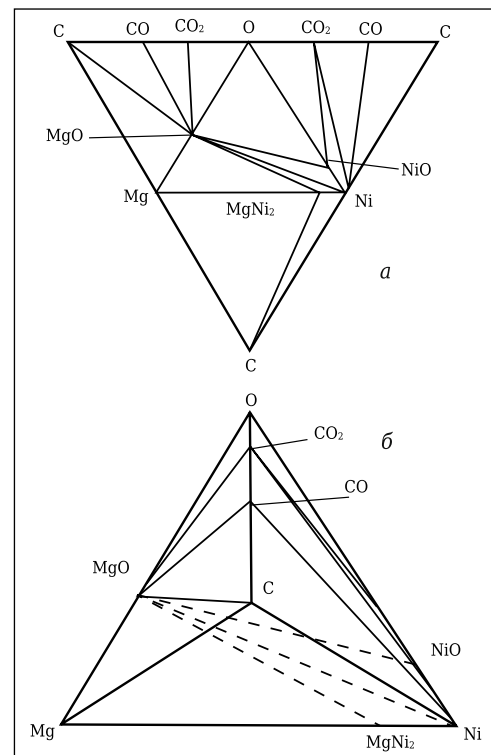


Рис. 10. Развернутый вид строения диаграммы состояния системы Mg–C–O–Ni (а) и субсолидусное строение этой диаграммы (б)

процессы при высоких температурах, обусловленные особенностями фазообразования в системе MgO–Al₂O₃–NiO–SiO₂*².

В литературе имеются сведения о строении двойных подсистем исследуемой четырехкомпонентной оксидной системы [38]. В настоящее время о строении тройных подсистем также на-

*² Здесь и далее приняты сокращения: N — NiO, M — MgO, A — Al₂O₃, S — SiO₂ (см. табл. 5).

коплена информация [37, 39, 40], которая позволяет анализировать ранее не исследовавшееся субсолидусное строение системы N–M–A–S. При исследовании характера субсолидусного строения системы N–M–A–S учтено присутствие в ней 6 бинарных и 4 тройных подсистем, включающих 4 простых оксида (N, M, A, S), 6 бинарных оксидов (NA, N₂S, MA, MS, M₂S, A₃S₂) и 2 тройных оксида (M₂A₂S₅ и M₄A₄S₂). В исследовании применяли термодинамический анализ твердофазных реакций с расчетом для реперных температур T изменения свободной энергии Гиббса ΔG по стандартным значениям изменения энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 соответствующих соединений с учетом температурной зависимости их теплоемкостей C_p [36]. Для ортосиликата никеля коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости рассчитаны по методике Б. Вуда и Д. Фрейзера [41]. Исходные данные для термодинамических расчетов сведены в табл. 5.

Изменение энергии Гиббса для реакции (30) указывает (табл. 6) на тенденцию к сосуществованию N₂S и M, которой препятствует более высокая термодинамическая предпочти-

тельность сосуществования N и N₂S по реакции (29). Результаты расчетов реакции (31) позволяют триангулировать подсистему N–M–A, в которой устанавливается наличие коннод N–MA и NA–MA. Триангуляция подсистемы N–A–S [39] подвергается авторами настоящей статьи корректировке в соответствии с тем, что сосуществование NA с S по реакции (33) менее термодинамически выгодно, чем A₃S₂ с N₂S по реакции (44), а стабильность конноды A₃S₂–N₂S (также опровергающей сосуществование NA с S) устанавливается по результатам расчета реакции (43). В дальнейшей тетраэдрации системы N–M–A–S эти обстоятельства авторами учтены. Анализ результатов расчета для обратной реакции (38) указывает на кажущуюся очевидность сосуществования N и M₂A₂S₅ до температуры примерно 1097 K, но этому противоречит более высокая термодинамическая вероятность взаимодействия этих фаз по реакции (40), по которой определяется стабильность конноды N₂S–MA. Не подтверждается и стабильность трехфазной композиции NA, MS, S по реакции (39), так как более термодинамически вероятно сосуществование MA с N₂S (реакция

Таблица 5. Термодинамические данные для соединений системы M–A–S–N

Обозначение (соединение)	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	Источ- ник	S_{298}^0 , Дж/(моль·K)	Источ- ник	$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2}$, Дж/(моль·K)			
					a	b	c	источник
A (корунд)	1676,0577	[2]	50,92	[7]	115,02	11,8	35,06	[35]
S (α-кварц)	910,4383	[10]	41,46344	[10]	43,89016	1,00416	6,02496	[34]
MA (шпинель)	2300,7816	[8]	80,58384	[10]	153,9712	26,7776	40,91952	[34]
MS (клиноэстатит)	1548,9	[7]	67,86	[7]	102,7172	19,83216	26,27552	[36]
M ₂ S (форстерит)	2171,9144	[8]	95,14	[7]	149,83	27,36	35,65	[35]
A ₃ S ₂ (муллит)	6816,9912	[9]	269,57512	[9]	454,29872	66,1072	125,3108	[21]
M ₂ A ₂ S ₅ (кордиерит)	9158,3576	[8]	407,1032	[9]	601,78472	107,9472	161,5024	[21]
M ₄ A ₄ S ₂ (сапфирин)	11107,497	[2]	390,34172	[2]	654,23205	117,35512	175,57781	[37]
N (NiO)	239,74	[7]	37,99	[7]	46,78	8,46	0	[35]
NA (алюмоникелевая шпинель)	1915,4	[7]	92,5	[7]	159,2012	23,34672	30,7524	[34]
N ₂ S (ортосиликат никеля)	1429,7	[7]	111,3	[7]	119,589	20,935	0	–
M (MgO)	601,7	[7]	26,94	[7]	48,982	3,138	11,439	[35]

Таблица 6. Результаты термодинамических расчетов

Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, K				
	800	1000	1200	1300	1500
(29) 22N + M ₂ S = N ₂ S + 2M	15,723	10,436	3,476	–0,580	–9,771
(30) 2N + MS = N ₂ S + M	–5,483	–10,515	–17,110	–20,943	–29,590
(31) N + MA = M + NA	23,540	24,530	25,024	24,131	24,191
(32) 4N + A ₃ S ₂ = 3A + 2N ₂ S	–90,427	–94,520	–101,739	–106,406	–117,684
(33) 3N + A ₃ S ₂ = 3NA + 2S	–19,518	–21,586	–25,522	–28,116	–34,588
(34) 7N + A ₃ S ₂ = 3NA + 2N ₂ S	–96,639	–102,199	–110,773	–116,068	–128,483
(35) 4N + M ₄ A ₄ S ₂ = 4NA + 2M ₂ S	70,309	85,446	104,211	114,755	137,873
(36) 4N + M ₄ A ₄ S ₂ + 2S = 4NA + 4MS	46,565	67,767	94,353	109,430	142,790
(37) 4N + M ₄ A ₄ S ₂ = 2N ₂ S + 4MA	7,598	11,018	14,9518	17,074	21,575
(38) 2N + M ₂ A ₂ S ₅ = 2NA + 2MS + 4S	9,440	3,880	–5,460	–11,458	–25,969
(39) 2N + M ₂ A ₂ S ₅ = 2NA + 2MS + 3S	–2,432	–4,959	–10,388	–14,121	–23,511
(40) 10N + M ₂ A ₂ S ₅ = 5N ₂ S + 2MA	–176,117	–194,559	–220,592	–236,159	–271,909
(41) 16N + 2M ₂ A ₂ S ₅ = 8N ₂ S + M ₄ A ₄ S ₂	–359,914	–400,135	–456,136	–489,390	–565,392
(42) 2N ₂ S + M ₄ A ₄ S ₂ = 4NA + 4MS	123,686	148,379	179,606	197,360	236,684
(43) A ₃ S ₂ + 4NA = 7A + 2N ₂ S	–82,145	–84,282	–89,692	–93,523	–103,287
(44) 2A ₃ S ₂ + 3N ₂ S = 6NA + 7S	76,646	77,747	76,828	75,616	71,666
(45) 2N + 2MS = M ₂ S + N ₂ S	–26,758	–31,576	–37,848	–41,474	–49,620
(46) 2NA + M ₂ S = 2MA + N ₂ S	–31,356	–37,214	–41,630	–48,826	–58,149

(46), см. табл. 6). Результаты расчетов остальных реакций табл. 6 несложны для анализа (в том числе при триангуляции подсистемы N–M–S) и в явном виде указывают направление протекания соответствующих процессов, что позволило установить [42] стабильные конноды для последующей тетраэдрации системы N–M–A–S.

Ортосиликат никеля (N_2S) при его синтезе в ПУ-огнеупорах из взаимодействующих фаз сосуществует со всеми фазами в исследуемой системе N–M–A–S выше 1287 К, а при более низких температурах реагирует только с М. Соответственно, N_2S присутствует в элементарных тетраэдрах с максимальным суммарным объемом и имеет наибольшую вероятность существования, что свидетельствует о высокой стабильности N_2S в исследуемой системе. Высокая вероятность существования отмечается также [42] для МА, M_2S и N в области до 1287 К. При более высоких температурах ситуация изменяется и наряду с N_2S высока вероятность существования твердого раствора (M_4A_5), М и кордиеритового твердого раствора ($M_4A_5S_{10}$). Наиболее низкая вероятность существования отмечается у NA, A_3S_2 и А во всем температурном интервале. В низкотемпературной области максимальный объем занимает элементарный тетраэдр N–M–МА– M_2S , представленный четырехфазной комбинацией огнеупорных соединений.

Вторым по занимаемому объему является также элементарный тетраэдр с огнеупорными соединениями в его вершинах N– N_2S –МА– M_2S . Несмотря на то что объем элементарного тетраэдра N–M–МА– M_2S максимален и степень его асимметрии невелика (т. е. имеются очевидные предпосылки для исключения высокой точности дозировки исходных компонентов при синтезе материалов с прогнозированием их фазового состава в концентрационной области этого тетраэдра), необходимо учитывать возможности химического взаимодействия NiO с M_2S [42] и соответствующих негативных структурных изменений. Но с учетом содержания Ni в комплексном антиоксиданте в количестве 0,25–0,75 % (а SiC, который может окислиться в SiO_2 , только в количестве долей процента) это взаимодействие практически невозможно. В высокотемпературной области максимальный объем в системе занимают вышеотмеченные элементарные тетраэдры, которые представлены огнеупорными фазами и имеют сравнительно низкую асимметрию.

Установленные характеристики субсолидусного строения системы N–M–A–S (рис. 11) позволяют прогнозировать фазовый состав ПУ-материалов, в составе которых применен комплексный антиоксидант Al + SiC + Ni(NiO), прекурсором трех последних соединений которого являются модификаторы ФФС и графита. Учитывая то, что комплексный антиоксидант вводили в состав ПУ-образцов в количестве не более 2 %, в

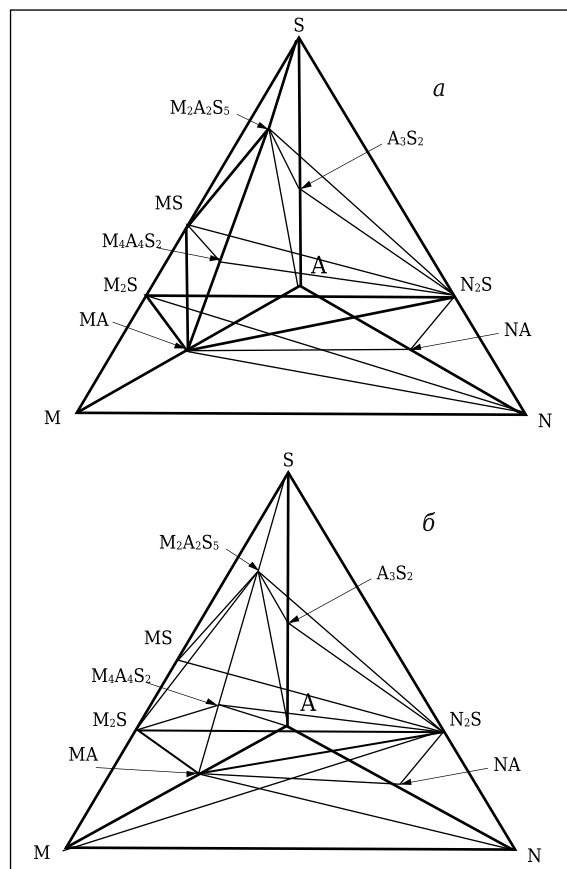


Рис. 11. Субсолидусное строение системы N–M–A–S до 1287 К (а) и выше 1287 К (б)

в процессе службы выше 1287 К сосуществующими фазами будут М, МА, N, а также N_2S (в случае его синтеза при очень малом содержании модифицирующей добавки ФФС в виде тетраэтоксисилана).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении органо-неорганического комплекса, включающего алкокисл кремния и неорганические или органические соли никеля, в состав ПУ-огнеупора с обычно используемым антиоксидантом (Al) создается комплексный антиоксидант Al + SiC + Ni(NiO), компоненты которого сосуществуют с периклазом и углеродом и могут использоваться для защиты ПУ-огнеупоров от окисления. Иначе говоря, совместно с Al добавки, введенные в качестве модификаторов ФФС и графита, сначала будут превращаться в SiC и Ni, которые окисляются сами, предохраняя графит от окисления, превращаясь в оксиды SiO_2 и NiO. В образовавшейся четырехкомпонентной системе N–M–A–S периклаз сосуществует со шпинелью и оксидом никеля до 1287 К, а выше 1287 К и с N_2S . Однако, учитывая преобладающее количество образующейся шпинели над, возможно, синтезирующейся в весьма малых количествах фазой N_2S (которая может сосуществовать с 11 фазами в системе), в

процессе службы ПУ-огнеупора с комплексным антиоксидантом будут наблюдаться улучшение его физико-механических свойств и повышение стойкости к металлу и шлаку именно благодаря синтезу шпинели.

Библиографический список

1. **Окке, С.** Характеристика окислительных процессов в углеродсодержащих огнеупорных материалах для металлургии / С. Окке, С. Андре, Ж.-П. Эраув [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 1. — С. 55–60.
2. **Кривокорытов, Е. В.** Высокоуглеродистые связующие в технологии огнеупорных изделий и коррозионностойкой керамики / Е. В. Кривокорытов, А. Г. Гурьев, Б. И. Поляк // Стекло и керамика. — 1998. — № 5. — С. 12–15.
3. **Пат. 5438026 США, МПК⁷ С 04 В 35/01, С 04 В 35/66.** Magnesite-carbon refractories and shapes made there from with improved thermal stress tolerance / Slusser W.; заявитель и патентообладатель «Indresco» Inc. — № 19910232381; заявл. 25.04.91; опубл. 01.08.95.
4. **Taffin, C.** The behaviour of the metal additives in MgO-C and Al₂O₃-C refractories / C. Taffin, J. Poirier // Interferam. — 1994. — Vol. 43, № 5. — P. 458–460.
5. **Sadrnezhaad, S. K.** Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory / S. K. Sadrnezhaad, Z. A. Nemati, S. Mahshid [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 509–515.
6. **Семченко, Г. Д.** Неформованные огнеупоры композиции Al₂O₃-SiC-C; 2-е изд., испр. и доп. / Г. Д. Семченко, Л. А. Анголенко, В. В. Повшук, А. С. Катюха; под ред. Г. Д. Семченко. — Харьков: Граф-ИКС, 2015. — 220 с.
7. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
8. **Бамбуров, В. Г.** Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова, В. П. Семянников [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 2. — С. 2–5.
9. **Бамбуров, В. Г.** Антиокислители в углеродсодержащих огнеупорах / В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова // Химия твердого тела, структура и применение новых неорганических материалов. — 1998. — № 2. — С. 66–72.
10. **Пат. 19954893 Германия, МПК⁷ С 04 В 35/66.** Углеродсодержащий огнеупор с повышенной стойкостью к окислению и способ его изготовления / Barhta Peter, Jansen Helge; заявитель и патентообладатель «Refractech Holding, GmbH & Co. KG». — № 19954893; заявл. 15.11.99; опубл. 17.05.05.
11. **Sadrnezhaad, S. K.** Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316.
12. **Кащеев, И. Д.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118–120.
13. **Kashcheev, I. D.** Interaction between aluminum and periclase-carbon components / I. D. Kashcheev, L. V. Serova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 125–127.

13. **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.
14. **Hiroyuki, S.** Trends of refractories for BOF / S. Hiroyuki, K. Yukinobu // Shinagawa technical report. — 1997. — Vol. 40. — P. 51–62.
15. **Тада, Х.** Влияние алюминия на уплотнение структуры магнезиально-углеродистых огнеупорных изделий / Х. Тада, О. Номура, Х. Нисиро // Тайкабуцу. — 1995. — Т. 2, № 2. — С. 60–65.
16. **Хрущев, М. С.** Термодинамическое исследование системы Al-O-C при высоких температурах / М. С. Хрущев // Изв. АН СССР. Металлы. — 1969. — № 6. — С. 46–49.
17. **Филиненко, Н. Е.** Об оксикарбидах алюминия / Н. Е. Филиненко, И. В. Лавров, С. В. Андреев // ДАН СССР. — 1959. — Т. 124, № 1. — С. 155–158.
18. **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.
19. **Куликов, И. С.** Термодинамика карбидов и нитридов: справочник / И. С. Куликов. — Челябинск: Металлургия, 1988. — 320 с.
20. **Борисенко, О. Н.** Термодинамическая оценка фазообразований в системе MgO-C-Al / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Всероссийская конф., посвященная 110-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР П. Г. Стрелкова, 1–3 декабря 2009 г.: тез. докладов. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. — С. 57, 58.
21. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев: Наукова думка, 1970. — 544 с.
22. **Климов, В. Л.** Термодинамические свойства оксикарбидов алюминия: согласование с диаграммой состояния Al₂O₃-Al₄C₃ / В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина. — http://thermophysics.ru/pdf_doc/Klimov_dr.doc
23. **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
24. **Рипан, Р.** Неорганическая химия. В 2 т. Т. 2. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. — М.: Мир, 1972. — 872 с.
25. **Угай, Я. А.** Неорганическая химия / Я. А. Угай. — М.: Высшая школа, 1989. — 463 с.
26. **Куликов, И. С.** Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.
27. **Третьяков, Ю. Д.** Химия нестехиометрических окислов / Ю. Д. Третьяков. — М.: МГУ, 1974. — 364 с.
28. **Чекушкин, В. С.** Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфатных соединений / В. С. Чекушкин, Н. В. Олейникова // J. of Siberian Federal University, Engineering and Technologies. — 2008. — № 1. — P. 58–67.
29. **Михаилиди, А. М.** Получение частиц никеля в матрице гидроцеллюлозной пленки, активированной растворами щелочей / А. М. Михаилиди, Н. Е. Котель-

никова, Н. П. Новасив // Химия растительного сырья. — 2010. — № 3. — С. 21–28.

30. 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.

Semchenko, G. D. Creation of a combined liquid phenolfomaldehyde antioxidant-modifier for improving periclase-carbon refractory life / G. D. Semchenko, V. V. Povshuk, D. A. Brazhnik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 644–647.

31. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Смит. — Л.: Химия, 1972. — 392 с.

32. Пащенко, А. А. Теория цемента / А. А. Пащенко. — Киев: Будивельник, 1991. — 165 с.

33. Мельник, М. Т. Огнеупорный бетон на основе глиноземистого цемента с добавкой активного глинозема / М. Т. Мельник, Н. Н. Шаповалова // Огнеупоры. — 1974. — № 10. — С. 56, 57.

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

35. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 60 с.

36. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М.: Стройиздат, 1986. — 406 с.

37. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. В 3 вып. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. И. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. — 448 с.

38. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. В 3 вып. Вып. первый. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. — 822 с.

39. Phillips, B. Phase equilibria in the system NiO–Al₂O₃–SiO₂ / B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw // J. Am. Ceram. Soc. — 1963. — Vol. 46, № 12. — P. 579–583.

40. Логвинков, С. М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева, В. И. Бабушкин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 12. — С. 9–15.

41. Вуд, Б. Основы термодинамики для геологов / Б. Вуд, Д. Фрейзер. — М.: Мир, 1981. — 184 с.

42. Кобызева, Д. А. Термодинамические аспекты фазообразования композитов в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–NiO / Д. А. Кобызева, С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. С. Логвинков // Вестник БГУ им. В. Г. Шухова. — Науч.-теор. журнал: материалы Международного конгресса «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». — 2003. — № 5. — С. 139–141. ■

Получено 17.06.16

© Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, Д. А. Бражник, С. М. Логвинков, В. В. Повшук, И. Ю. Шутеева, Л. А. Анголенко, Н. С. Чопенко, О. А. Васюк, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили

И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>
<http://unitecr2017.org>