

довищами в інтервалі температур  $323 \div 573$  К, відповідних умовам експлуатації хімічно стійких керамічних матеріалів.

**Ключові слова:** муліт, корунд, кордиерит, периклаз, магнезіальна шпінель, сподумен, енергія Гіббса, кислото-і лугостійкість кераміки.

UDC 666.77

**Thermodynamic calculations of the interaction of crystalline phases of ceramic materials with aggressive media / M. I. RYSHENKO, E. J. FEDORENKO, M. J. LISYUTKINA // Visnyk NTU «KhPI».** – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 98 – 105. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The results of the thermodynamic analysis of the interaction reactions possibility of the main crystalline phases of mullite-siliceous, corundum, spodumene, cordierite, magnesia, tmagnesite ceramics and also ceramic, based on spinel, with different aggressive media in the temperature range  $323 \div 573$  К, that is corresponding to the operating conditions of chemically resistant ceramic materials.

**Keywords:** mullite, corundum, alumina, cordierite, periclase, alumomagnezian spinel, spodumene, Gibbs energy, acid-alkali resistance of ceramics.

УДК 666.762

*Г.Д. СЕМЧЕНКО*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

*Д.А. БРАЖНИК*, канд. техн. наук., наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

*В.В. ПОВШУК*, асп., НТУ «ХПІ»,

*Н.В. ЄВДОКИМОВА*, студ., НТУ «ХПІ»,

*О.Є. СТАРОЛАТ*, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

*А.О. ЛИТОВЧЕНКО*, студ., НТУ «ХПІ»

## **ВИЯВЛЕННЯ СПІВІСНУВАННЯ Ni та NiO З КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМИ Ni – Mg – O – C**

У роботі представлено термодинамічні розрахунки системи Ni – Mg – O – C. Визначено фази, що співіснують, виконано триангуляцію потрійних підсистем і представлено тетраедрація системи. Встановлено, що при виготовленні периклазовуглецевих вогнетривів необхідно використовувати шихти матеріалу, які обмежені складами MgO, Ni, NiO, MgNi<sub>2</sub> і MgO. В якості антиоксиданту в цьому випадку можливе використання нікелю і/або оксиду нікелю.

**Ключові слова:** антиоксидант, оксид нікелю, термодинамічні розрахунки, співіснування фаз.

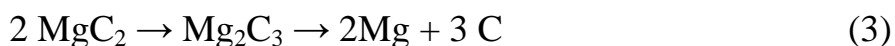
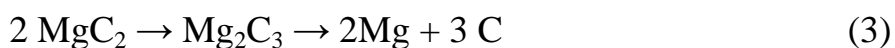
**Вступ.** Для виявленні можливості співіснування ніколу та оксиду ніколу з компонентами периклазовуглецевих вогнетривів необхідно провести термо-

модинамічні розрахунки системи Ni – Mg – O – C. Вивченню діаграми стану системи Mg – O – C – Ni передуює розгляд складових її підсистем, а також, що включають її прості і складні сполуки.

Магній – активний метал. Якщо зруйнувати його оксидну плівку на поверхні, він легко окислюється киснем повітря. Магній горить в атмосфері вуглекислого газу [1]:



В системі Mg – C утворюються карбіди  $\text{MgC}_2$  і  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , але обидва карбіди є метастабільними, і зміни енергії Гіббса при синтезі цих карбідів з компонентів в стандартних умовах близькі до нуля [2]. Відомо також про розкладання карбідів магнію згідно зі схемою:



При цьому реакція перебігає при (570 – 610) °C і 700 °C, відповідно, і температури реакцій розкладання карбідів свідомо нижче температур служби вогнетривких матеріалів. Вищевикладене дозволяє не враховувати їх термодинамічні властивості при складанні твердофазових хімічних реакцій за участю карбідів магнію.

Метал нікель характеризується високою корозійною стійкістю. Він є стійким на повітрі, у воді, в лугах, в деяких кислотах, температура плавлення 1726 K. При температурі 200 °C зазнає поліморфне перетворення, взаємодіє при 800 °C з киснем, утворюючи оксид ніколу (NiO). Але взаємодія може починатися з 500 °C. Оксид ніколу знайшов застосування в керамічній промисловості в якості каталізатора, феритів і зеленого пігменту для скла, в периклазовуглецевих вогнетривах може, на наш погляд, використовуватися як антиоксидант, що може бути доведено за рахунок термодинамічних розрахунків системи Ni – Mg – O – C.

Узагальнену діаграму стану системи магній – нікель представлено на рис. 1, згідно [3].

Значення валентностей магнію і ніколу дорівнює 2, а значення іонних

радіусів близькі, що підтверджується існуванням інтерметалевих сполук  $MgNi_2$  і  $Mg_2Ni$ . Розглядаючи діаграму стану системи Mg – Ni визначаємо, що сполука  $Mg_2Ni$  утворюється за перитектичною реакцією при температурі 760 °С, що явно нижче температур служби вогнетривких матеріалів. Сполука  $MgNi_2$  плавиться при 1147 °С, утворюючи тверді розчини. Розчинність нікелу в магнії при 500 °С досягає 0,04 %. Розчинність магнію в днікеліді магнію при температурах близьких 1100 °С становить менше 0,24 %.

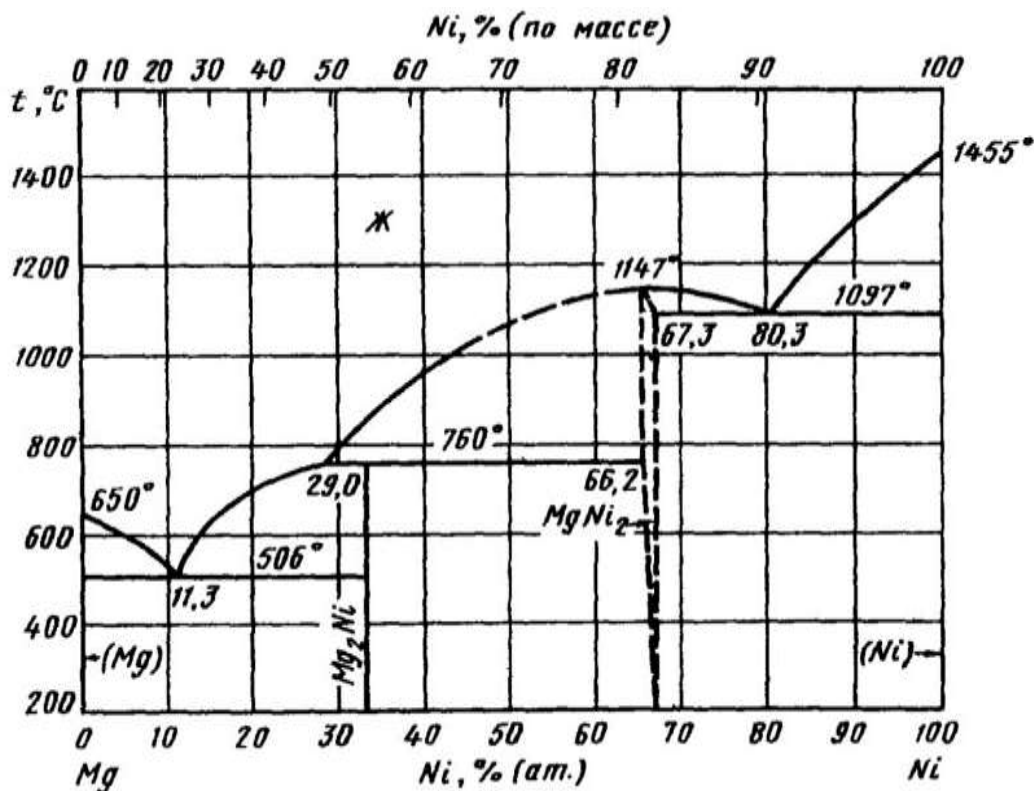


Рис. 1 – Діаграма стану системи Mg – Ni

Враховуючи значення температури плавлення днікеліда магнію, представляється доцільним розглядати вплив цієї сполуки при термодинамічному аналізі системи Mg – O – C – Ni.

**Експериментальна частина та дискусія.** На рис. 2 та рис. 3 представлено діаграми стану нікель - кисень і нікель – вуглець, відповідно [4]. Як випливає з рис. 2 нікель і кисень мають евтектику при 1440 °С. Склад евтектичної точки визначено шляхом екстраполяції кривої розчинності кисню в рідкому нікелі при зниженні температури і дорівнює 0,9 % (ат.) кисню.

Відзначається знижена розчинність кисню в нікелі при зниженні температури, яка відповідає 0,44 % (ат.) при 1200 °С і 0,073 5 (ат.) при 600 °С.

При цьому кубічна решітка оксиду ніколу зберігається до 200 °С (пара-

метр  $a = 0,4172$  нм), і нижче  $200$  °С змінюється на ромбоєдричну (параметр  $a = 0,29518$  і  $60,7$  °С).

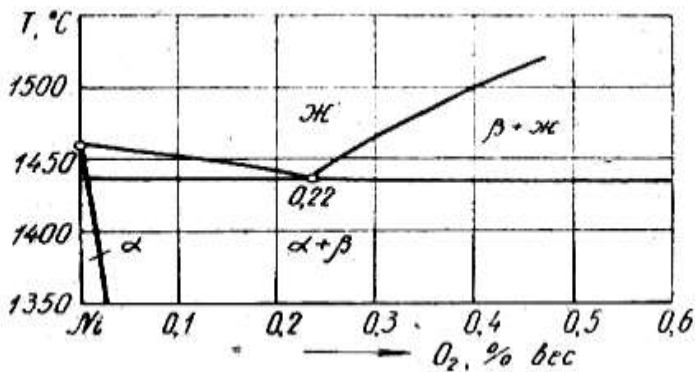


Рис. 2 – Діаграма стану системи Ni – O<sub>2</sub>

максимальна розчинність вуглецю в нікелі досягає 2,7 % при евтектичній температурі, а при зниженні температури розчинність вуглецю падає і стає близькою нулю при температурі  $358$  °С.

Вуглець з ніколом (рис. 3) утворює евтектику при температурі  $(1319 \pm 2)$  °С, відомості про склад евтектики є суперечливими (2,22 % до 10 % вуглецю).

Нікол практично не розчиняється у вуглецю, але вуглець є розчинним у нікелі, при цьому

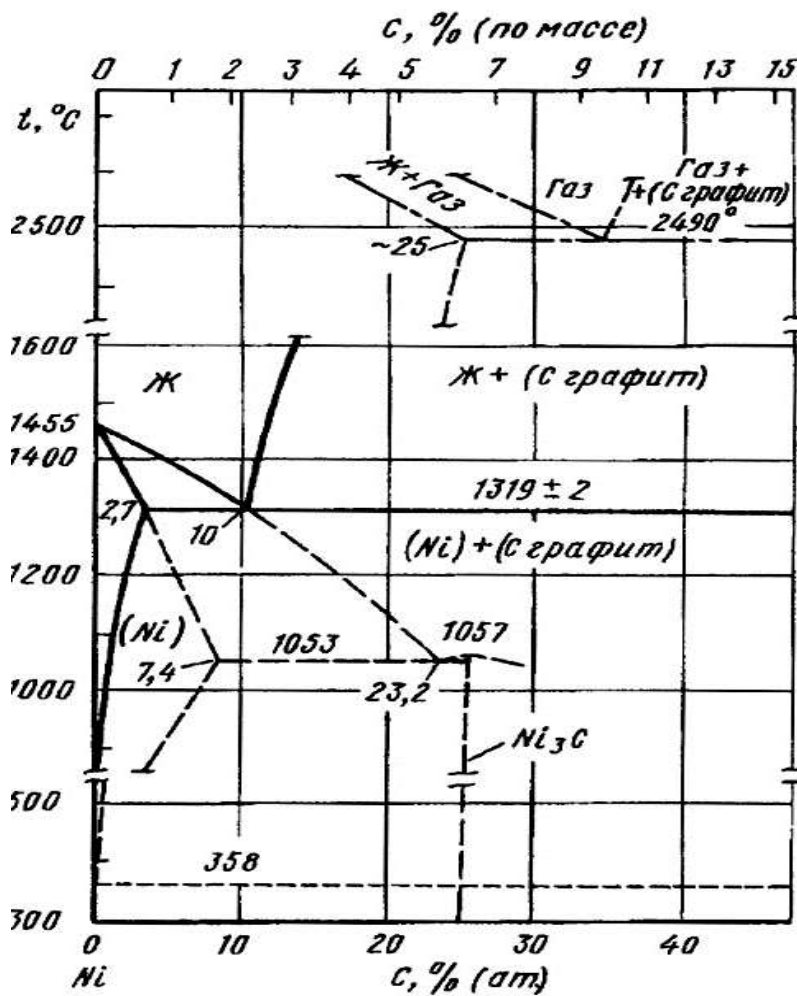


Рис. 3 – Діаграма стану системи Ni – C

При високій швидкості охолодження (105 – 107) °С і при підвищеному тиску можливо отримання метастабільної фази Ni<sub>3</sub>C (гексагональна решітка з параметрами  $a = 0,2632$ ,  $c = 0,4323$  нм). При охолодженні розплаву при аналогічних умовах можлива реалізація евтектики Ni і Ni<sub>3</sub>C (температура 1053 °С, склад – 23,2 % ат. вуглецю), при цьому температура плавлення метастабільного карбіду нікелю становить 1057 °С.

Підвищений тиск (до 5 ГПа°С) підвищує температуру плавлення евтектики ніколу і вуглецю до (1385 ± 5), евтектики ніколу і карбіду нікелю до 1297 °С. При цьому спостерігається підвищення розчинності вуглецю в ніколу.

Слід зазначити, що стійкість карбіду ніколу при підвищеному тиску зростає, але він не стає термодинамічно стабільним.

Для проведення термодинамічного аналізу діаграми стану системи Mg – O – C – Ni розглядали реакції:



При розрахунках використовували рівняння енергії Гіббса без урахування температурної залежності теплоємності та без урахування поліморфних перетворень ніколу, так як температура перетворення явно нижче температури служби вогнетривких виробів. Вихідні дані для термодинамічних розрахунків представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Термодинамічні властивості фаз системи Mg – Ni – C – O

Формула речовини	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	Літературне джерело
MgO	601,53	27,42	4,5
Mg	–	32,53	5
CO	110,51	198,0	5,6,7
CO <sub>2</sub>	393,69	213,82	5,6,7
C	–	5,69	5,6,7

Ni	4,786	29,87	6,7
NiO	6,736	37,89	6,7
MgNi <sub>2</sub>	39,7746	88,76016	6,7

Розрахункові формули енергії Гіббса для реакцій (4) – (9) і співіснуючі фази представлено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Формули для розрахунків енергії Гіббса реакцій (4) – (9) і співіснуючі фази

№ реакції	Розрахункова формула енергії Гіббса, (Дж/моль)	Співіснуючі фази
1	$491020 - 197,42 \cdot T$	MgO C
2	$318350 - 20,93 \cdot T$	MgO и CO
3	$-281230 - 184,29 \cdot T$	Ni и CO <sub>2</sub>
4	$-108560 - 184,29 \cdot T$	Ni и CO
5	$-599580 + 13,13 \cdot T$	MgO и Ni
6	$1229362 - 29,769 \cdot T$	MgNi <sub>2</sub> и MgO

Виходячи з отриманих розрахункових формул енергії Гіббса можна зробити висновок про превалюючий вплив абсолютного значення ентальпії і, отже, про однозначність співіснування фаз при температурах вище (800) °С.

Слід зазначити, що співіснування фаз – MgO і CO<sub>2</sub>, NiO та CO<sub>2</sub>, MgO і NiO, а також MgNi<sub>2</sub> і C, є логічним.

Отримані результати дозволили здійснити триангуляцію діаграми стану системи Mg – O – C – Ni, яка в розгорнутому вигляді представлена на рис.4 та рис. 5.

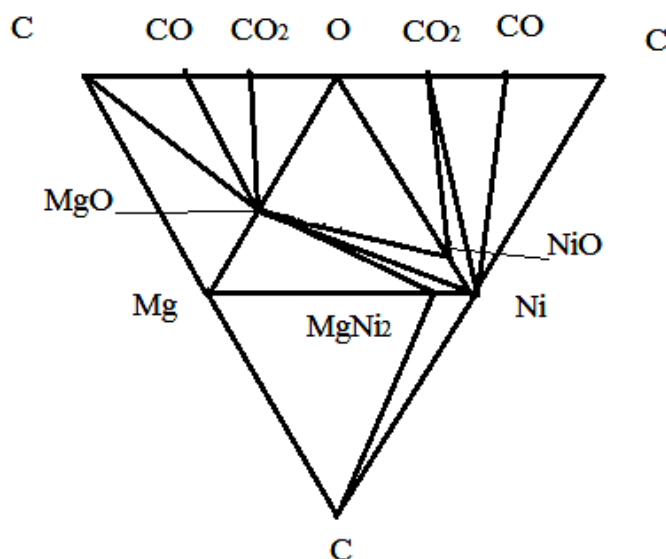


Рис. 4 – Розгорнутий вигляд будови діаграми стану Mg – Ni – C – O

Як показано на рис. 4 – 5 ніколь може співіснувати з вуглецем при його максимальній кількості, CO, CO<sub>2</sub>, NiO.

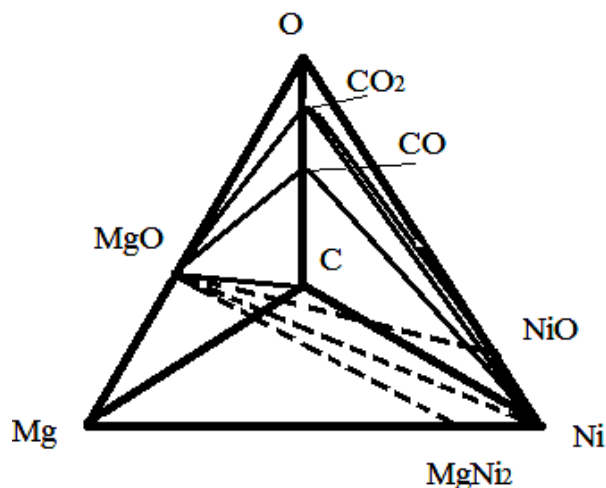


Рис. 5 – Субсолідосна будова діаграми стану системи Mg – Ni – C – O

Але при зниженні його кількості, при утворенні NiO існування ніколу з вуглецем стає неможливим: тобто коли починається взаємодія ніколу з киснем він перетворюється в антиоксидант.

### Висновки.

У зв'язку з неможливістю контролю кисню у технологічних умовах служби периклазовуглецевих матеріалів, необхідно здійснювати синтез складів, що обмежені складами MgO, Ni, NiO, MgNi<sub>2</sub> і MgO.

У якості антиоксиданту в цьому випадку ефективним є використання ніколу або оксиду ніколу, в якості прекурсору яких може бути використано неорганічні та органічні солі ніколу

**Список літератури:** 1. Угай Я.А. Неорганическая химия / Угай Я.А. – М.: Высшая школа, 1989. – 463 с. 2. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: справочное издание / И.С. Куликов. – Челябинск: Metallurgija Cheljabinskogo otdelenija, 1989. – 320 с. 3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.Г. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000 г. – 490 с. 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. Стрелец Х.Л. Metallurgija magnija / Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. – М.: Metallurgija, 1960. – 480 с. 6. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1972. – 392 с. 7. Термодинамические константы веществ: в X вып. / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: ВИНТИ, 1982. – Вып. VI, Ч. 2. – 1973. – 467 с.

**Referens:** 1. Ugaj Ja.A. Neorganicheskaia himija / Ja.A. Ugaj. – Moscow: Vysshaja shkola, 1989. – 463 s. 2. Kulikov I.S. Termodinamika karbidov i nitridov: sprav. izd-e / I.S. Kulikov. – Cheljabinsk: Metallurgija Cheljabinskogo otdelenija, 1989. – 320 s. 3. Ljakisheva N.G. Diagrammy sostojanija

dvojnyh metallicheskih sistem / [ pod red. N.G. Ljakisheva]. – Moscow: Mashinostroenie, 1996 – 2000 g. – 490 s. **4.** Berezhoj A.S. mnogokomponentnye sistemy okislov / A.S. Berezhoj. – Kiev: Naukova dumka, 1970. – 544 s. **5.** Strelec H.L. Metallurgija magnija / H.L. Strelec, A.Ju. Tajc, B.S. Guljanickij. – Moscow: Metallurgija, 1960. – 480 s. **6.** Rjabin V.A. Termodinamicheskie svojstva veshhestv: spravochnik / V.A. Rjabin, M.A. Ostroumov, T.F. Svit. – Leningrad: Himija, 1972. – 392 s. **7.** Termodinamicheskie konstanty veshhestv: v X vyp. / [pod red. V.P. Glushko]. – Moscow: VINITI, 1982. – Vyp. VI, Ch. 2. – 1973. – 467 s.

*Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 15.07.14.*

УДК 666.762

**Виявлення співіснування Ni та NiO з компонентами системи Ni – Mg – O – C / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, Н.В. ЄВДОКИМОВА, О.Є. СТАРОЛАТ, А.О. ЛИТОВЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 105 – 112. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.**

В работе представлены термодинамические расчеты системы Ni – Mg – O – C. Определены сосуществующие фазы, выполнена триангуляция тройных подсистем и представлена тетраэдрация системы. Установлено, что при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров необходимо использовать шихты материала, которые ограничены составами MgO, Ni, NiO, MgNi<sub>2</sub> и MgO. В качестве антиоксиданта в этом случае возможно использование никеля и/или оксида никеля.

**Ключевые слова:** антиоксидант, оксид никеля, термодинамические расчеты, сосуществование фаз.

UDC 666.762

**Determination of coexistence of Ni and NiO with components system Ni – Mg – O – C / G.D. SEMCHENKO, D.A. BRAZHNIK, V.V. POVSHUK, N.V. EVDOKIMOVA, E.E. STAROLAT, A.O. LITOVCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 105 – 112. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.**

Thermodynamics calculations of the system Ni – Mg – O – C is presented in the article. Coexisting phases are certain, triangulation of triple subsystems is executed and tetrahedration of this system is presented. It is set that at making of pedicles-carbon refractories it is necessary to use charge of material, that is limited to compositions of MgO, Ni, NiO, MgNi<sub>2</sub> and MgO. In this case using of nickel and/or oxide of nickel is possible as an antioxidant.

**Keywords:** antioxidant, oxide of nickel, thermodynamics calculations, coexistence of phases.