

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 544.31

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.1-2/08>**Борисенко О.М.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Логвінков С.М.

Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця

Шабанова Г.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Остапенко І.А.

ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»

ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $MgO - FeO - TiO_2$

У статті розраховано та проаналізовано геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO - FeO - TiO_2$, а також надано рекомендації щодо раціональних складів вогнетривких матеріалів, що належать до цієї системи. У результаті проведеного термодинамічного аналізу системи $MgO - FeO - TiO_2$ встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах: I – до температури 1115 К, II – у температурному інтервалі 1115 – 1413 К, III – вище температури 1413 К. Розраховано та проаналізовано основні геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO - FeO - TiO_2$ та її фаз, що включають площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії, площі областей, у яких існують фази, ймовірність існування фаз. Установлено, що в концентраційній області системи $MgO - FeO - TiO_2$, яка обмежена елементарним трикутником $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$, раціонально розробляти нові види периклазошпінельних вогнетривів із підвищеною термостійкістю. Підвищення термостійкості для таких вогнетривів можна досягти за рахунок організації мікротріщинуватої структури через відмінності коефіцієнтів лінійного розширення периклазу (MgO) і титаномагнієвої шпінелі (Mg_2TiO_4). При цьому слід виключити наявність вільного FeO у складі вихідної шихти. Таким чином, результати субсолідусної будови системи $MgO - FeO - TiO_2$ надають дослідникам важливу інформацію для вибору раціональних технологічних операцій і параметрів проведення процесів синтезу вогнетривких матеріалів у цій системі із заздалегідь заданим фазовим складом.

Ключові слова: субсолідусна будова, геометро-топологічні характеристики, вогнетривкий матеріал, ульвошпінель, кванділіт.

Постановка проблеми. Виробництво сучасних вогнетривких матеріалів вимагає впровадження нових технологій без тривалого експериментального підбору складів мас і температурних режимів, тобто актуалізується питання теоретичного прогнозування і цілеспрямованого регулювання фазового складу, структури і властивостей матеріалів. Теоретичні результати досліджень дозволяють модернізувати наявні або створювати нові ефективні технологічні схеми виробництва таких матеріалів. Найбільш повну інформацію

про фазові перетворення і термодинамічну стабільність комбінацій фаз (залежно від зміни температури) містять діаграми стану, а для вогнетривких матеріалів найбільш цінною є інформація щодо субсолідусної будови системи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У бінарній системі $FeO - TiO_2$ є три термодинамічно стабільні сполуки: ульвошпінель Fe_2TiO_4 , ільменіт $FeTiO_3$ та псевдобрукіт $FeTi_2O_5$.

Фазова діаграма системи $MgO - TiO_2$ досліджувалася досить давно. У більш ранніх дослі-

дженнях говорилося про дві сполуки (кванділіт Mg_2TiO_4 і карроїт $MgTi_2O_5$). Пізніше було описано стехіометричну сполуку гейкеліт $MgTiO_3$.

У системі $MgO - FeO$ подвійних сполук не існує, а утворюються безперервні тверді розчини.

Незважаючи на наявні відомості про бінарні підсистеми $FeO - TiO_2$ [1–3] та $MgO - TiO_2$ [4–6], що входять до складу трикомпонентної системи $MgO - FeO - TiO_2$, відомості про повну її будову відсутні, є лише часткові відомості, значна кількість яких має розрахунковий характер [5–8]. Зважаючи на це, актуальним є питання вивчення будови системи $MgO - FeO - TiO_2$ в області субсолідусу. Потрійних оксидних сполук у досліджуваній системі не виявлено.

Постановка завдання. Мета роботи – розрахувати та проаналізувати геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO - FeO - TiO_2$, а також спрогнозувати раціональні склади вогнетривких матеріалів, що належать до цієї системи.

Виклад основного матеріалу дослідження. У результаті проведеного термодинамічного аналізу системи $MgO - FeO - TiO_2$ за методикою [9], авторами встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах:

I – до температури 1115 К співіснують такі комбінації фаз: $TiO_2 - FeTiO_3$, $FeTiO_3 - MgTi_2O_5$, $TiO_2 - MgTi_2O_5$, $FeTiO_3 - MgTiO_3$, $MgTi_2O_5 - MgTiO_3$, $FeTiO_3 - Fe_2TiO_4$, $MgTiO_3 - Fe_2TiO_4$, $MgTiO_3 - Mg_2TiO_4$, $Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4$, $Fe_2TiO_4 - FeO$, $Mg_2TiO_4 - FeO$, $MgO - FeO$, $MgO - Mg_2TiO_4$. Відповідно, система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $TiO_2 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5$, 2) $FeTiO_3 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$, 3) $FeTiO_3 - MgTiO_3 - Fe_2TiO_4$, 4) $MgTiO_3 - Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4$, 5) $Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4 - FeO$, 6) $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$;

II – в інтервалі температур 1115 – 1413 К відбувається перебудова коннод, а саме зникає коннода $MgTiO_3 - Fe_2TiO_4$ та з'являється коннода $FeTiO_3 - Mg_2TiO_4$, що вносить відповідні зміни до розбиття системи на елементарні трикутники: 1) $TiO_2 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5$; 2) $FeTiO_3 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$; 3) $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Mg_2TiO_4$; 4) $FeTiO_3 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4$; 5) $Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4 - FeO$; 6) $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$;

III – вище температури 1413 К зміни в термодинамічній фазовій рівновазі системи зумовлені стабільністю псевдобрукіту $FeTi_2O_5$, що вносить такі зміни: зникає коннода $TiO_2 - FeTiO_3$ і додаються конноди: $TiO_2 - FeTi_2O_5$, $FeTi_2O_5 - FeTiO_3$, $MgTi_2O_5 - FeTi_2O_5$, що розбиває систему на 7 еле-

ментарних трикутників: 1) $TiO_2 - MgTi_2O_5 - FeTi_2O_5$; 2) $FeTi_2O_5 - MgTi_2O_5 - FeTiO_3$; 3) $FeTiO_3 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$; 4) $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Mg_2TiO_4$; 5) $FeTiO_3 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4$; 6) $Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4 - FeO$; 7) $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$.

Результати розбиття системи $MgO - FeO - TiO_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [7]: $X_I = 1 + 5 = 6$; $X_{II} = 1 + 5 = 6$; $X_{III} = 1 + 6 = 7$.

Через відсутність у системі потрійних сполук топологічний графом взаємозв'язку елементарних трикутників у всіх температурних інтервалах є пряма лінія.

Для характеристики субсолідусної будови системи $MgO - FeO - TiO_2$ зроблено розрахунок довжин коннод (L), результати якого представлені в Табл. 1.

Із Табл. 1 видно, що довжина коннод максимальної та мінімальної ($Mg_2TiO_4 - FeO$ і $MgTi_2O_5 - MgTiO_3$ відповідно) зберігаються в усьому температурному інтервалі субсолідусу ($MgO - FeO$ не враховували, оскільки вона збігається зі стороною концентраційного трикутника системи $MgO - FeO - TiO_2$). Співіснування $Mg_2TiO_4 - FeO$ вказує на наявність протяжної області фаз, що співіснують і що володіють кристалічною структурою кубічного типу.

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови системи і її фаз, що включають площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{max}/L_{min}), площу областей, у яких існують фази, ймовірність існування фаз у системі $MgO - FeO - TiO_2$, розраховані за методикою [7], наведено в Табл. 2, 3.

Із представлених результатів видно, що найбільшою площею вирізняється елементарний трикутник $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$ (500). Він також має найменший ступінь асиметрії (2,000) протягом усього температурного інтервалу. Однак наявність FeO обмежує використання його для отримання вогнетривких матеріалів, що пов'язано з можливістю окиснення оксиду заліза в складі цих матеріалів, тобто переходу FeO у Fe_2O_3 зі збільшенням об'єму до 26% і, як наслідок, руйнування цілісності вогнетриву.

Елементарний трикутник $Fe_2TiO_4 - Mg_2TiO_4 - FeO$ (порівняно з іншими елементарними трикутниками (за винятком $MgO - FeO - Mg_2TiO_4$)) має найбільшу площу (179) і середній ступінь асиметрії (2,426), що вказує на відсутність необхідності в точному дозуванні компонентів і ретельності їх змішування. У цьому трикутнику співіснують такі цінні шпінельні фази, як Fe_2TiO_4

Таблиця 1

Довжини коннод системи MgO – FeO – TiO ₂		
№	Позначення конноди	L, %
до температури 1115 К		
1	MgO – FeO	1000
2	Mg ₂ TiO ₄ – FeO	866
3	Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄	585
4	MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄	557
5	MgO – Mg ₂ TiO ₄	500
6	TiO ₂ – FeTiO ₃	474
7	FeTiO ₃ – MgTiO ₃	422
8	FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅	412
9	Fe ₂ TiO ₄ – FeO	357
10	TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅	200
11	FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄	169
12	MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	167
13	MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	133
в інтервалі температур 1115 – 1413 К		
1	MgO – FeO	1000
2	Mg ₂ TiO ₄ – FeO	866
3	Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄	585
4	MgO – Mg ₂ TiO ₄	500
5	FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	488
6	TiO ₂ – FeTiO ₃	474
7	FeTiO ₃ – MgTiO ₃	422
8	FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅	412
9	Fe ₂ TiO ₄ – FeO	357
10	TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅	200
11	FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄	169
12	MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	167
13	MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	133
вище температури 1413 К		
1	MgO – FeO	1000
2	Mg ₂ TiO ₄ – FeO	866
3	Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄	585
4	MgO – Mg ₂ TiO ₄	500
5	FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	488
6	FeTiO ₃ – MgTiO ₃	422
7	MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃	412
8	Fe ₂ TiO ₄ – FeO	357
9	TiO ₂ – FeTi ₂ O ₅	310
10	MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅	272
11	TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅	200
12	FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄	169
13	MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	167
14	FeTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃	164
15	MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	133

(ульвошпінель) – Mg₂TiO₄ (кванділіт), причому кванділіт має найбільшу ймовірність існування (0,262 до температури 1115 К, а вище цієї температури – 0,281), а ульвошпінель також має

Таблиця 2

Характеристика елементарних трикутників системи MgO – FeO – TiO₂

№	Елементарний трикутник	Площа, %	Ступінь асиметрії
до температури 1115 К			
1	TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅	95	2,370
2	FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	63	3,172
3	FeTiO ₃ – MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄	56	3,296
4	MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄	107	3,502
5	Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO	179	2,426
6	MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄	500	2,000
∑		1000	–
max		500	3,502
min		56	2,000
в інтервалі температур 1115 – 1413 К			
1	TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅	95	2,370
2	FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	63	3,172
3	MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	79	2,922
4	FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄	84	3,462
5	Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO	179	2,426
6	MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄	500	2,000
∑		1000	–
max		500	3,462
min		63	2,000
вище температури 1413 К			
1	TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅	62	1,550
2	FeTi ₂ O ₅ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃	33	2,512
3	FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃	63	3,172
4	MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄	79	2,922
5	FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄	84	3,462
6	Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO	179	2,426
7	MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄	500	2,000
∑		1000	–
max		500	3,172
min		33	1,550

порівняно високий ступінь існування (порівняно з іншими подвійними сполуками системи, виключаючи кванділіт (0,114 до температури 1115 К, а вище цієї температури – 0,087)).

Вище температури 1115 К становить інтерес ще один елементарний трикутник FeTiO₃ – Mg₂TiO₄ – Fe₂TiO₄, який має меншу площу, ніж попередні два, але найбільшу порівняно з іншими (84), хоча має високий ступінь асиметрії, що вказує на необхідність чіткого дотримання всіх технологічних параметрів масопідготовчих операцій. Фази, які входять до його складу, мають найбільшу ймовірність існування, виключаючи вихідні компоненти MgO та FeO (в температурному інтервалі 1115 –

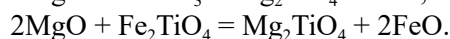
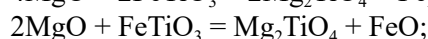
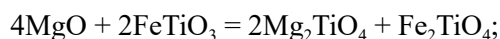
Таблиця 3

Геометро-топологічна характеристика фаз системи MgO – FeO – TiO₂

Сполука	Зі скількома фазами співіснує	У скількох трикутниках існує	Площа існування, Si, %	Можливість існування, ф
до температури 1115 К				
MgO	2	1	500	0,167
TiO ₂	2	1	95	0,032
FeO	3	2	679	0,226
Mg ₂ TiO ₄	4	3	786	0,262
MgTiO ₃	4	3	226	0,075
MgTi ₂ O ₅	3	2	158	0,053
FeTiO ₃	4	3	214	0,071
Fe ₂ TiO ₄	4	3	342	0,114
Σ			3000	1,000
max			786	0,262
min			95	0,032
в інтервалі температур 1115 – 1413 К				
MgO	2	1	500	0,167
TiO ₂	2	1	95	0,032
FeO	3	2	679	0,226
Mg ₂ TiO ₄	5	4	842	0,281
MgTiO ₃	3	2	142	0,047
MgTi ₂ O ₅	3	2	158	0,053
FeTiO ₃	5	4	321	0,107
Fe ₂ TiO ₄	3	2	263	0,087
Σ			3000	1,000
max			842	0,281
min			95	0,032
вище температури 1413 К				
MgO	2	1	500	0,167
TiO ₂	2	1	62	0,021
FeO	3	2	679	0,226
Mg ₂ TiO ₄	5	4	842	0,281
MgTiO ₃	3	2	142	0,047
MgTi ₂ O ₅	4	3	158	0,053
FeTiO ₃	5	4	259	0,086
Fe ₂ TiO ₄	3	2	263	0,087
FeTi ₂ O ₅	3	2	95	0,032
Σ			3000	1,000
max			842	0,281
min			62	0,021

1413 К: 0,107, 0,281 і 0,087 для FeTiO₃, Mg₂TiO₄ і Fe₂TiO₄ відповідно; вище температури 1413 К: 0,086, 0,281 і 0,087 для FeTiO₃, Mg₂TiO₄ і Fe₂TiO₄ відповідно).

У концентраційній області системи MgO – FeO – TiO₂, що обмежена елементарним трикутником MgO – FeO – Mg₂TiO₄, раціонально розробляти нові види периклазошпінельних вогнетривів із підвищеною термостійкістю. Підвищення термостійкості для таких вогнетривів можна досягти за рахунок організації мікротріщинуватості структури через відмінності коефіцієнтів лінійного розширення периклазу (MgO) і титаномагнієвої шпінелі (Mg₂TiO₄). При цьому слід виключити наявність вільного FeO у складі вихідної шихти. Цього можна досягти застосуванням реакційноспікаючих зв'язок, у яких FeO перебуває в складі подвійних сполук (ільменіт (FeTiO₃) або ульвошпінель (Fe₂TiO₄)). Фактично склад реакційноспікаючих зв'язок повинен належати концентраційним областям, які відповідають елементарним трикутникам FeTiO₃ – Mg₂TiO₄ – Fe₂TiO₄ і Fe₂TiO₄ – Mg₂TiO₄ – FeO, а валовий склад шихти для периклазошпінельних вогнетривів – елементарному трикутнику MgO – FeO – Mg₂TiO₄. У такому разі під час випалювання буде формуватися рівноважна комбінація фаз (тверді розчини FeO у MgO і кванділіт). Реакційне спікання буде підтримуватися протіканням твердофазних реакцій:



Висновки. Таким чином, результати субсолідусної будови системи MgO – FeO – TiO₂ надають дослідникам важливу інформацію для вибору раціональних технологічних операцій і параметрів проведення процесів синтезу вогнетривких матеріалів у цій системі із заздалегідь заданим фазовим складом. Для розроблення нових видів периклазошпінельних вогнетривів із підвищеною термостійкістю раціонально використовувати концентраційну область системи MgO – FeO – TiO₂, яка обмежена елементарним трикутником MgO – FeO – Mg₂TiO₄.

Список літератури:

1. Itaya H., Watanabe T., Hayashi M., Nagata K. Phase diagram of FeO – TiO₂ – SiO₂ – 5 % Al₂O₃ slag (phase diagram of smelting slag of titanium oxide bearing iron sand). *ISIJ Int.* 2014. Vol. 54. No. 5. P. 1067–1073.
2. Xuan C., Nakajima K., Shibata H., Jonsson P.G. Wetting and spreading behavior of liquid iron on single crystal TiO₂ substrate. *Mater Lett.* 2020. Vol. 258. Article No. 126778.
3. Fan H., Chen D., Liu P., Duan H., Huang Y., Long M., Liu T. Structural and transport properties of FeO – TiO₂ system through molecular dynamics simulations. *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. Vol. 493. P. 57–64.

4. Ilatovskaia M., Saenko I., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental study of phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ system and thermodynamic assessment of the binary MgO-TiO_2 system. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. No. 11. P. 5198–5218.
5. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ system. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 790. P. 1137–1148.
6. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Addition of TiO_2 and Ti_2O_3 to the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ system. *Calphad.* 2018. Vol. 62. P. 187–200.
7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев : Наукова думка, 1970. 541 с.
8. Pownceby M.I., Fischer-White M.J. Phase equilibria in the systems $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ and $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ between 1173 and 1473 K, and $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}$ mixing properties of ilmenite, ferrous-pseudobrookite and ulvöspinel solidsolutions. *Contrib Mineral Petrol.* 1999. No. 135. P. 198–211.
9. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков : ХНЭУ, 2013. 248 с.

Borysenko O.M., Logvinkov S.M., Shabanova G.M., Ostapenko I.A.

GEOMETRICAL-TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE SUBSOLIDUS STRUCTURE IN THE $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ SYSTEM

The article calculates and analyzes the geometrical-topological characteristics of the subsolidus structure in the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, as well as predicted rational compositions of refractory materials related to the system under consideration. As a result of the carried out thermodynamic analysis of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, it was found that the division of the system into elementary triangles undergoes changes in three temperature ranges: I – up to a temperature of 1115 K, II – In the temperature range 1115 – 1413 K, III – above a temperature of 1413 K. The main geometrical-topological characteristics of the subsolid structure of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system and its phases are calculated and analyzed, including the areas of elementary triangles, the degree of their asymmetry, areas of regions in which phases exist, and the probability of phases existence. It has been established that in the concentration range of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, limited by the elementary triangle $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, it is rational to develop new types of periclase-spinel refractories with increased heat resistance. An increase in heat resistance for such refractories can be achieved by organizing a microcracked structure due to the difference in the linear expansion coefficients of periclase (MgO) and titanium-magnesium spinel (Mg_2TiO_4). In this case, the presence of free FeO in the composition of the initial charge should be excluded. Thus, the results of the subsolidus structure of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system provide researchers with important information for choosing rational technological operations and parameters for carrying out the synthesis of refractory materials in this system with a predetermined phase composition.

Key words: subsolidus structure, geometrical-topological characteristics, refractory material, ulvöspinel, quandidite.