

VPLYV B_2O_3 NA FÁZOVÉ ZLOŽENIE MAGNÉZIOVÝCH ŽIARUVZDORNÝCH MATERIÁLOV

ŠTEFAN PALČO, MILAN KOZLOVSKÝ, MILAN ŠIMKOVIČ

Výskumný ústav hutnickej keramiky, Februárového víťazstva 135, Bratislava

Došlo dňa 14. 5. 1973

Na základe termodynamických výpočtov, údajov v literatúre a experimentálnych výsledkov, sa určili koexistujúce fázy s MgO v sústave $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$, v subsolidusovej oblasti. Pomocou vysoko-teplotnej mikroskopie a rtg. difraktografie sa riešili fázové diagramy sústav $Ca_2B_2O_5-CaMgSiO_4$, $Ca_2B_2O_5-Mg_2SiO_4$, a zmerali sa teploty solidus niektorých ďalších subsystémov. V závere sa uvádza, aké zlúčeniny môžu byť prítomné v magnéziom žiarovzdornom materiáli, ak sa tento bude považovať za päťzložkový systém $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$.

ÚVOD

V posledných rokoch sa venuje pomerne veľká pozornosť vplyvu B_2O_3 na vlastnosti bázičných žiaruvzdorných materiálov. Hlavné magnézia vyrábaná z morskej vody obsahuje väčšie množstvo tohoto kyslíčnika. Otázka sa stala aktuálnou aj u nás, keďže v našej domácej surovine sa zistila tiež prítomnosť malého množstva B_2O_3 . Kyslíčnik boritý, okrem negatívnych vplyvov, môže do určitej miery zlepšovať niektoré vlastnosti slinkov a stavív. Napríklad: podporuje slinovací proces, znižuje hydratáciu slinkov, môže zlepšiť niektoré termomechanické vlastnosti stavív [1], [2], [3].

V literatúre sú zriedkavé údaje o spôsobe väzby B_2O_3 v uvedených materiáloch. Z tohoto dôvodu vznikla potreba preskúmať túto otázku, pretože je potrebné poznať ako ovplyvní prídavok B_2O_3 mineralogické zloženie magnéziových žiaruvzdorných materiálov, s ktorým súvisí vznik tekutej fázy v týchto materiáloch pri vysokých teplotách, a ich termomechanické vlastnosti.

V tejto práci sa študuje vzájomná koexistencia MgO, ako prevládajúcej zložky, s tuhými fázami pri subsolidusových teplotách v sústave $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$, ako aj fázové rovnováhy v binárnych systémoch $Ca_2B_2O_5-CaMgSiO_4$ a $Ca_2B_2O_5-Mg_2SiO_4$.

Sústava $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$

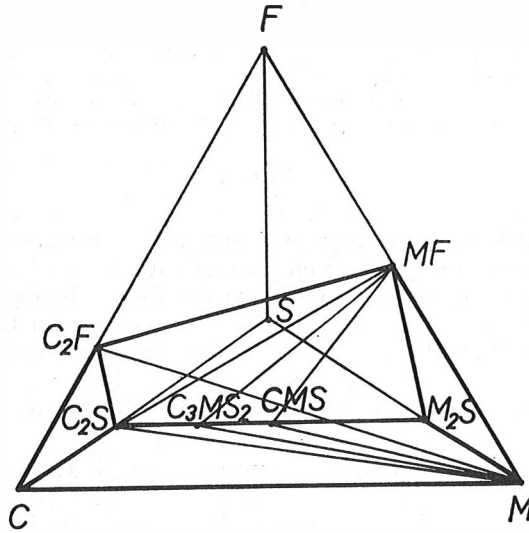
Údaje o fázovej koexistencii MgO v štvorzložkovej sústave $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3$, v oblasti subsolidusových teplôt, sú v lit. [5, 6]. Tieto umožňujú vymedziť oblasť ohraničenú zlúčeninami MgO, CaO, Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$, $MgFe_2O_4$, do ktorej patria magnéziové žiaruvzdorné materiály svojim mineralogickým zložením. Z obr. č. 1 vyplýva, že Fe_2O_3 bude pri molárnom pomere $CaO/SiO_2 \leq 2$ vždy viazané s MgO na $MgFe_2O_4$. $Ca_2Fe_2O_5$ je prítomný len vtedy, ak je molárny pomer $CaO/SiO_2 > 2$, t. j. keď vzniká Ca_2SiO_4 , a len prebytok CaO reaguje s Fe_2O_3 za vzniku $Ca_2Fe_2O_5$.

B_2O_3 tvorí v uvedenej päťzložkovej sústave zlúčeniny s CaO a MgO: $Ca_3B_2O_6$, $Ca_2B_2O_5$, CaB_2O_4 , CaB_4O_7 , $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$, MgB_2O_4 . Podľa Taylora [4] sú s MgO koexistentné len $Mg_3B_2O_6$ a $Ca_3B_2O_6$, pričom prednostne

vzniká $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, ktorý je koexistentný s Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, CaMgSiO_4 a Mg_2SiO_4 .

Naše experimentálne výsledky ukázali [3], že medzi $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ a Mg_2SiO_4 dochádza k reakcii. Vypočítali sa na základe údajov [9, 10] hodnoty ΔH° pri 298 °K, ΔG° pri 298°, 1000°, 1220°, 1320 °K pre nasledovné reakcie (tab. I.):

- I. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{CaMgSiO}_4 + \text{MgO} = \text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$,
 II. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{MgO} = \text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 2 \text{CaMgSiO}_4$,
 III. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 2 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO} = \text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$.



Obr. 1. Koncentračný tetraéder, znázorňujúci koexistenciu fáz s MgO, v oblasti subsolidusových teplôt, v sústave MgO—CaO—SiO₂—Fe₂O₃;
 M — MgO, C — CaO, S — SiO₂, F — Fe₂O₃.

Tabuľka I

Hodnoty reakč. entalpie a reakč. volných entalpií pre reakcie I, II, III

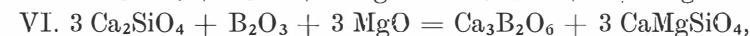
Reakcia	$\Delta H'_{298}$ [kcal]	$\Delta G'_{298}$ [kcal]	$\Delta G'_{1000}$ [kcal]	$\Delta G'_{1220}$ [kcal]	$\Delta G'_{1320}$ [kcal]
I	-0,41	-0,38	+0,11	+0,61	—
II	-13,37	-11,27	-6,36	—	-4,51
III	-11,91	-12,25	-15,41	—	-17,29

V prípade reakcie I. nie je možné na základe vypočítaných údajov urobiť zodpovedný uzáver, pretože hodnoty $\Delta G'_T$ sú veľmi blízke nule. Podľa nich by mala reakcia I. pri vyšších teplotách prebiehať z prava do ľava, to značí, že $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ a Mg_2SiO_4 pri týchto teplotách nie sú koexistentné.

Hodnoty ΔG_T° pre reakciu II. sú záporné. Z toho vyplýva, že $Ca_3B_2O_6$ pri týchto teplotách bude koexistovať s $CaMgSiO_4$. Ale ako je vidieť z tabuľky I, závislosť $\Delta G^\circ = f(T)$ má zrejme stúpajúci charakter, možno teda predpokladať, že pri ešte vyšších teplotách aj táto reakcia bude prebiehať z prava do ľava.

V prípade reakcie III. sú hodnoty ΔG_T° záporné a priebeh funkcie $\Delta G^\circ = f(T)$ má zrejme klesajúci charakter, z čoho možno predpokladať, že $Ca_3B_2O_6$ bude s $Ca_3MgSi_2O_8$ koexistovať aj pri vysokých teplotách.

Ak vychádzame z údajov autorov [4, 7] podľa ktorých B_2O_3 má väčšiu afinitu k CaO ako k MgO (je to vidieť aj zo zlučovacích entalpií), teda prednostne vznikajú Ca -boráty a až pri prebytku B_2O_3 Mg -boráty, je treba zistiť, či bude B_2O_3 reagovať prednostne s $Ca_2Fe_2O_5$, alebo s Ca_2SiO_4 . Vypočítali sa hodnoty ΔH_{298}° a ΔG_{298}° na základe údajov [9, 10] pre nasledovné reakcie (tab. II):



Tabuľka II

Hodnoty reakč. entalpie a reakč. voľnej entalpie
pre reakcie IV, V, VI, VII

Reakcia	ΔH_{298}° [kcal]	ΔG_{298}° [kcal]
IV	-100,53	-99,38
V	-50,01	-53,03
VI	-52,20	-51,56
VII	-29,53	-29,78

Hodnoty ΔG° pri vyšších teplotách pre nedostatok údajov neboli počítané.

Na základe vypočítaných údajov možno predpokladať, že prednostne bude reagovať s B_2O_3 $Ca_2Fe_2O_5$, a len po jeho vyčerpaní vstúpi do reakcie Ca_2SiO_4 . Je to potvrdené v práci [14].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimenty sa zamerali tak, aby bolo možné určiť fazovú koexistenciu v subsolidusovej oblasti sústavy $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$, hlavne sa to týka sporných výsledkov pri výpočte termodynamických údajov, v predchádzajúcej časti tejto práce.

Na prípravu zličenín sa použili $CaCO_3$, MgO , H_3BO_3 , SiO_2 (všetky chemikálie p. a.). Syntetizovali sa nasledovné zličeniny: $Ca_3B_2O_6$, $Ca_2B_2O_5$, $Mg_3B_2O_6$, Mg_2SiO_4 , $CaMgSiO_4$.

Zo základných zložiek sa pripravili binárne zmesi. Tieto sa vyhrievali po dobu 48 hod. na teploty blízko pod teplotou solidus, ktorá sa predtým určila pomocou vysokoteplotného mikroskopu „Griffin—Telin“. Zloženie, teplota solidus, teplota výpalu a prítomné kryštalické fázy, ktoré boli identifikované pomocou rtg. difraktografie po výpale, sú uvedené v tabuľke III.

Tabuľka III

Zloženie binárnych zmesí, teplota solidus, teplota výpalu a prítomné kryštalické fázy po výpale

Zloženie [váh. %]	Teplota sol. [°C]	Teplota výpalu (°C)	Prítomné kryšt. fázy
65 C ₃ B—35 M ₂ S	980	950	C ₃ B, M, CMS, C ₂ B
55 C ₃ B—45 M ₂ S	975	950	M ₂ S, M, CMS, C ₂ B
45 C ₃ B—55 M ₂ S	975	950	M ₂ S, M, CMS, C ₂ B
55 C ₃ B—45 CMS	1100	1080	C ₃ B, CMS
30 C ₃ B—70 CMS	1100	1080	C ₃ B, CMS
80 C ₃ B—20 M ₃ B	1010	980	C ₃ B, C ₂ B, M
50 C ₃ B—50 M ₃ B	980	950	M ₃ B, C ₂ B, M
25 C ₃ B—75 M ₃ B	980	950	M ₃ B, C ₂ B, M
75 C ₂ B—25 M ₂ S	985	950	C ₂ B, M ₂ S
40 C ₂ B—60 M ₂ S	985	950	C ₂ B, M ₂ S
60 C ₂ B—40 CMS	1010	950	C ₂ B, CMS
40 C ₂ B—60 CMS	1010	950	C ₂ B, CMS
70 C ₂ B—30 M ₃ B	1000	980	C ₂ B, M ₃ B
50 C ₂ B—50 M ₃ B	1000	980	C ₂ B, M ₃ B
70 C ₂ B—30 M	1080	1050	C ₂ B, M
30 C ₂ B—70 M	1080	1050	C ₂ B, M
70 M ₃ B—30 M ₂ S	1300	1270	M ₃ B, M ₂ S
30 M ₃ B—70 M ₂ S	1300	1270	M ₃ B, M ₂ S
25 M ₃ B—75 CMS	970	950	M ₂ S, C ₂ B, M, CMS
40 M ₃ B—60 CMS	970	950	M ₂ S, C ₂ B, M
70 M ₃ B—30 CMS	975	950	M ₂ S, C ₂ B, M, M ₃ B

Použité skratky: M = MgO, C = CaO, S = SiO₂, B = B₂O₃.

Z tabuľky vyplýva že:

1. Ca₃B₂O₆ a Mg₂SiO₄ nie sú koexistentné, ale reagujú už pri subsolidusových teplotách za vzniku Ca₂B₂O₅, CaMgSiO₄ a MgO. Potvrďuje sa tým správnosť termodynamického výpočtu uvedeného v predošlej časti.

2. Medzi Mg₃B₂O₆ a Ca₃B₂O₆ dochádza k reakcii, pričom vzniká MgO a Ca₂B₂O₅



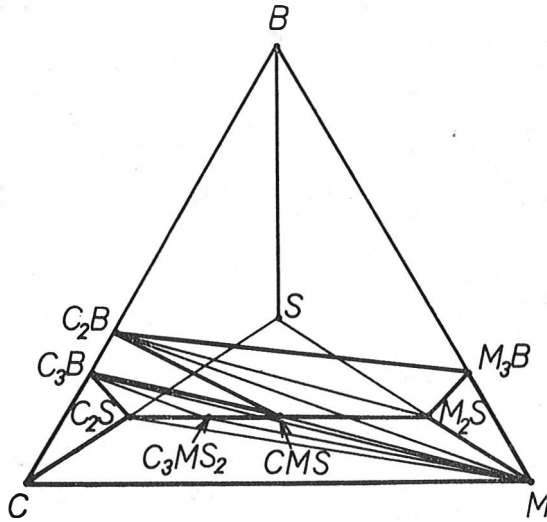
3. Mg₃B₂O₆ a CaMgSiO₄ reagujú za vzniku Mg₂SiO₄, Ca₂B₂O₅ a MgO



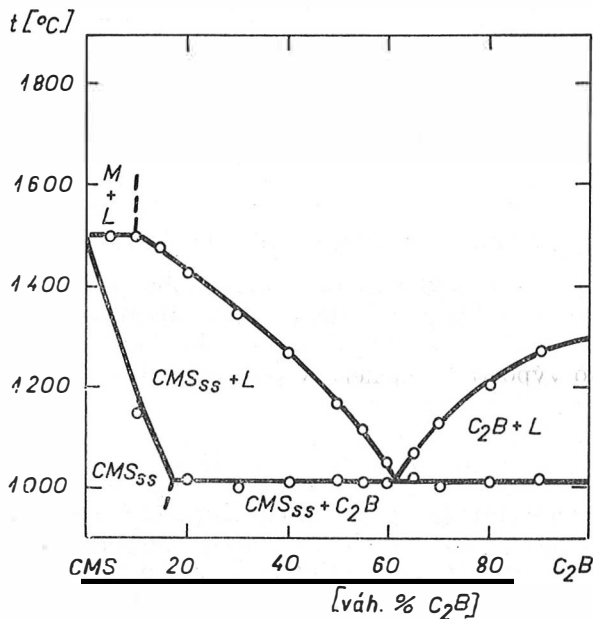
4. Medzi Ca₃B₂O₆ a CaMgSiO₄ pri subsolidusových teplotách ešte nedochádza k reakcii.

Na základe týchto údajov, predtým uvedených termodynamických výpočtov

a použitím údajov z literatúry [4, 8] je možné určiť koexistujúce fázy a vymedziť v tetraédri $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$ ohraničenú oblasť, do ktorej patrí zloženie magnéziových žiaruvzdorných materiálov (obr. 2).



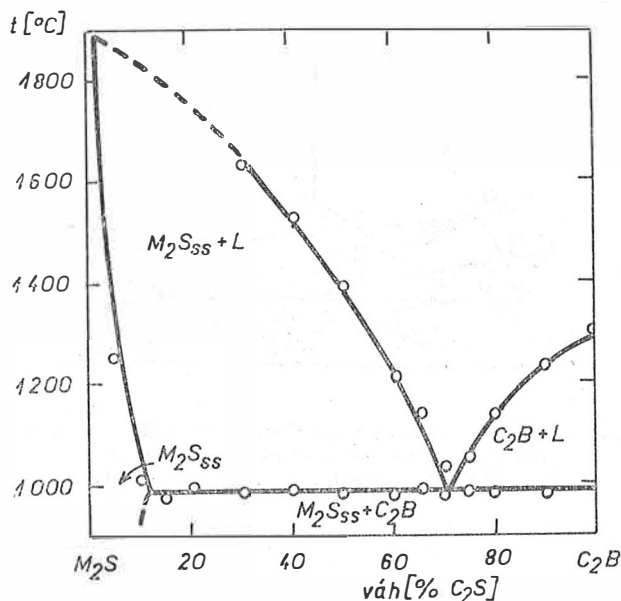
Obr. 2. Koncentračný tetraéder znázorňujúci koexistenciu fáz s MgO , v oblasti subsolidusových teplôt, v sústave $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$; $M - MgO$, $C - CaO$, $S - SiO_2$, $B - B_2O_3$.



Obr. 3. Fázový diagram sústavy $CaMgSiO_4-Ca_2B_2O_5$; $C - CaO$, $M - MgO$, $S - SiO_2$, $B - B_2O_3$, L — tavenina, ss — tuhý roztok.

Fázové diagramy sústav $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{—CaMgSiO}_4$; $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$

Ďalej uvádzané fázové diagramy binárnych systémov sú podrobnejšie opísané v práci [3]. Je aktuálne sa o nich zmieniť na tomto mieste, pretože ich zložky budú vytvárať podstatnú časť kvapalnej fázy pri vysokých teplotách, v magnéziových žiaruvzdorných materiáloch s prídavkom malých množstiev B_2O_3 [3].



●br. 4. Fázový diagram sústavy $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$;
 C — CaO, M — MgO, S — SiO_2 , B — B_2O_3 , L — tavenina, ss — tuhý roztok.

Sústava $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{—CaMgSiO}_4$ (obr. 3)

Túto sústavu možno charakterizovať ako pseudobinárnu eutektickú sústavu, bez zlúčeniny medzi základnými zložkami. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sa čiastočne rozpúšťa v CaMgSiO_4 . Maximálna rozpustnosť pri eutektickej teplote je 17 % (váh.) $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Eutektikum sústavy je pri teplote 1010 °C a zložení 61 % $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ a 39 % CaMgSiO_4 (váh. perc.).

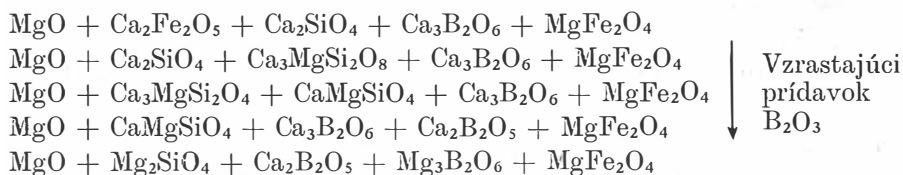
Sústava $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$ (obr. 4)

Je to kvázi binárny eutektický systém bez zlúčeniny medzi základnými zložkami. Zistila sa obmedzená rozpustnosť $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ v Mg_2SiO_4 , ktorá je pri eutektickej teplote 11,5 % (váh.) $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Eutektikum je pri teplote 985 °C a zložení 71 % $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ a 29 % Mg_2SiO_4 (váh. %).

ZÁVER

Na základe experimentálnych a vypočítaných výsledkov je možné určiť mineralogické zloženie magnéziových žiaruvzdorných materiálov, keď sa budú zjednodušene považovať za päťzložkový systém $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$. Ak máme východziu zmes, ktorá obsahuje MgO , Ca_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$, kde MgO je vo veľkom prebytku, podľa vzrastajúceho prídavku B_2O_3 je možné zostaviť nasledovnú schému, ktorá udáva, ktoré minerálne fázy budú prítomné v magnéziovom žiaruvzdornom materiáli (po dosiahnutí rovnováhy).

Východia zmes $MgO + Ca_2SiO_4 + Ca_2Fe_2O_5$



Na záver možno poznamenať, že B_2O_3 bude v magnéziových žiaruvzdorných materiáloch vytvárať nízkotavitelné eutektiká, ako to vyplýva z fázových diagramov uvedených v tejto práci, ako aj z nameraných teplôt solidus niektorých binárnych a pseudobinárnych sústav uvedených v tab. III. Preto je potrebné voliť jeho prídavok tak, aby sa pri vysokých teplotách nevytvorilo príliš veľké množstvo kvapalnej fázy, ktorá by zhoršovala niektoré vlastnosti stavív.

Literatúra

- [1] Davies B., Havranek P. H.: US Patent, Refractory, 3, 275, 461; Ser. No 483, 356; United States Patent Office, Sept. 27 (1966).
- [2] Jackons B., Laming J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 68, 21 (1969).
- [3] Kozlovský M., Šimkovič M., Palčo Š.: Fázové premeny v žiaruvzdorných systémoch, Správa štát. výsk. úlohy F 55-124-002-16; VÚHK, Bratislava (1972).
- [4] Taylor M. I., Ford W. F., White J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 68, 173, (1969).
- [5] Berežnoj A. S.: *Mnogokomponentnye sistemy okislov*, str. 250. Nauka dumka, Kyjev 1970.
- [6] Rigby G. R., Richardson H. M., Ball F.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 46, 313 (1947).
- [7] Alvarez-Estrada D., De Aza Pandás S.: Ber. Deut. Keram. Ges. 43, 16 (1966).
- [8] Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F.: *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Soc., Columbus. 1964, 1969.
- [9] Naumov G. B., Ryženko B. N., Chodakovskij I. L.: *Spravočnik termodinamičeskich veličin*, Atomizdat, Moskva 1971.
- [10] Kubaschewski O., Evans E. L.: *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, London 1958.
- [11] Michejev V. I.: *Rentgenometričeskij opredelitel mineralov*. Moskva 1957.
- [12] Kartotéka ASTM.
- [13] Kondrateva V. V.: *Rentgenometričeskij opredelitel boratov*. Leningrad 1969.
- [14] Šimkovič M.: Diplomová práca, ČHTF-SVŠT, Bratislava 1971.

ВЛИЯНИЕ B_2O_3 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАГНЕЗИТОВЫХ
ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Штефан Палчо, Милан Козловски, Милан Шимкович

Научно-исследовательский институт огнеупоров, Братислава

В публикуемой работе авторами решается проблема влияния B_2O_3 на фазовый состав магнетитовых огнеупорных материалов, которые считаются, с целью упрощения проблематики, пятикомпонентной системой $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$. На основании литературных, термодинамических и экспериментальных данных устанавливается фазовое сосуществование MgO с соединениями в системе $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$. Решались фазовые диаграммы систем $Ca_2B_2O_5-CaMgSiO_4$, $Ca_2B_2O_5-Mg_2SiO_4$ и с помощью высокотемпературной микроскопии установили температуру солидуса некоторых других и псевдобинарных систем. Было установлено, что добавка B_2O_3 в магнетитовых огнеупорных материалах вызывает образование низкоплавких эвтектик. В заключение приводится таблица, в которой устанавливается, какие соединения могут находиться в магнетитовых огнеупорных материалах в зависимости от нарастающей добавки B_2O_3 .

Рис. 1. Тетраэдр концентрации, изображающий сосуществование фаз с MgO в суб-солидусной области системы $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3$; $M = MgO$, $C = CaO$, $S = SiO_2$, $F = Fe_2O_3$.

Рис. 2. Тетраэдр концентрации, изображающий сосуществование фаз с MgO в суб-солидусной области системы $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$; $M = MgO$, $C = CaO$, $S = SiO_2$, $B = B_2O_3$.

Рис. 3. Диаграмма фаз системы $CaMgSiO_4-Ca_2B_2O_5$, где $C = CaO$; $M = MgO$, $S = SiO_2$, $B = B_2O_3$, $L = \text{расплав}$, $ss = \text{твёрдый раствор}$.

Рис. 4. Диаграмма фаз системы $Mg_2SiO_4-Ca_2B_2O_5$; $C = CaO$, $M = MgO$, $S = SiO_2$, $B = B_2O_3$, $L = \text{расплав}$, $ss = \text{твёрдый раствор}$.

THE EFFECT OF B_2O_3 ON PHASE COMPOSITION
OF MAGNESITE REFRACTORIES

Štefan Palčo, Milan Kozlovský, Milan Šimkovič

Research Institute of Metallurgical Refractories, Bratislava

The paper deals with the effect of B_2O_3 on the phase composition of magnesite refractories. For the sake of simplicity the latter are considered as five-component system $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$. Literary, thermodynamic and experimental data were employed for determining the phase coexistence of MgO with the compounds arising in the system $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$. Phase diagrams were constructed for the systems $Ca_2B_2O_5-CaMgSiO_4$, $Ca_2B_2O_5-Mg_2SiO_4$, and high-temperature microscopy was employed for establishing the solidus temperatures of certain other binary and pseudo-binary systems. Additions of B_2O_3 to magnesite refractory materials were found to cause formation of low-melting eutectics. The comprehensive table in the conclusion shows what compounds may be present in magnesite refractories in terms of increasing B_2O_3 additions.

Fig. 1. Concentration tetrahedron representing the co-existence of phases with MgO in the range of subsolidus temperatures, in the system $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3$, $M - MgO$, $C - CaO$, $S - SiO_2$, $F - Fe_2O_3$,

Fig. 2. Concentration tetrahedron representing the co-existence of phases with MgO in the range of subsolidus temperatures, in the system $MgO-CaO-SiO_2-B_2O_3$; $M - MgO$, $C - CaO$, $S - SiO_2$, $F - Fe_2O_3$.

Fig. 3. Phase diagram of the system $CaMgSiO_4-Ca_2B_2O_5$; $C - CaO$, $M - MgO$, $S - SiO_2$, $B - B_2O_3$, $L - \text{melt}$, $ss - \text{solid solution}$.

Fig. 4. Phase diagram of the system $Mg_2SiO_4-Ca_2B_2O_5$; $C - CaO$, $M - MgO$, $S - SiO_2$, $B - B_2O_3$, $L - \text{melt}$, $ss - \text{solid solution}$.