

Логвинков С. М.

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА
В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ**

Монография

Харьков. Изд. ХНЭУ, 2013

УДК 666.9
ББК 24.7
Л69

Рецензенты: докт. техн. наук, профессор Украинской государственной академии железнодорожного транспорта *Геворкян Э. С.*; докт. техн. наук, профессор Национального технического университета «Харьковский политехнический институт» *Шабанова Г. Н.*

Рекомендовано к изданию решением ученого совета Харьковского национального экономического университета.

Протокол № 3 от 05.11.2012 г.

Логвинков С. М.

Л69 Твёрдофазные реакции обмена в технологии керамики : монография / С. М. Логвинков. – Х. : Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с. (Русск. яз.)

Рассмотрены вопросы применения твердофазных реакций обменного типа для направленного регулирования фазового состава, структуры и свойств гетерофазных оксидных материалов за счет управления развитием реакционного взаимодействия.

Рекомендовано для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области тугоплавких неметаллических материалов.

ISBN

**УДК 666.9
ББК 24.7**

© Логвинков С. М., 2013

Введение

Развитие экономики третьего тысячелетия существенно зависит от обеспечения различных отраслей промышленности тугоплавкими неметаллическими материалами и изделиями из них. Интенсификация промышленных процессов обуславливает необходимость разработки новых видов керамики и огнеупоров с повышенными эксплуатационными характеристиками, что требует развития методов управления взаимосвязью «состав – структура – свойства» при получении таких материалов.

На пути становления технологии керамики от искусства к науке вышеуказанная трехзвенная формула дополнилась новыми элементами – вид и термическая предыстория исходных ингредиентов, дисперсность прекурсоров, вид подводимой энергии и интенсивность теплопередачи, характер газовой среды и др. Неизменной осталась физико-химическая основа при разработке новых тугоплавких неметаллических материалов – диаграммы состояния, прежде всего, типа «состав – температура». В технологии оксидной керамики наиболее распространено использование двух-, трех- и четырехкомпонентных диаграмм состояния. Более многокомпонентные диаграммы применяются значительно реже из-за меньшей их изученности, соответственно, снижения достоверности прогнозирования физико-химических процессов (даже четырехкомпонентная эвтектика представляется лишь условно) и резкого уменьшения концентрационных областей составов материалов, отвечающих условиям тугоплавкости и огнеупорности.

До недавнего времени в технологии огнеупоров главенствовала парадигма о нецелесообразности разработки новых материалов в тех концентрационных областях диаграмм состояния, где экспериментально отмечается химическое взаимодействие между компонентами при температурах ниже солидуса, то есть без участия расплава. Кардинальные воззрения огнеупорщиков на возможность целенаправленного регулирования фазового состава, структуры и свойств создаваемых материалов изменились с середины 1970-х годов. Толчком послужили разработки Р. М. Смарта, Ф. П. Глессера и академика НАНУ А. С. Бережного с последователями в отношении новых материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, при получении которых реализовывались особенности протекания твердофазных реакций обменного типа. Результаты теоретических и эксперимен-

тальных работ автора направлены на изменение устаревшей парадигмы и на применение твердофазных реакций обменного типа для направленного регулирования фазового состава, структуры и свойств гетерофазных оксидных материалов за счет управления развитием реакционного взаимодействия.

При изложении материала книги некоторые теоретические положения намеренно упрощены для вовлечения в число читателей не только научных сотрудников и технологов керамического материаловедения, но и студентов химико-технологических специальностей. Вместе с тем, результаты изложены в строгой научной терминологии и отображают исследования по разработкам материалов, экспериментально апробированных в условиях эксплуатации.

Автор благодарит рецензентов за конструктивные замечания, дополнения и выражает признательность своим коллегам и соратникам за помощь и поддержку.

Раздел 1. Твердофазные реакции в материалах многокомпонентных оксидных систем

1.1. Виды твердофазных реакций и их участие в субсолидусном строении тугоплавких оксидных систем

Классификацией твердофазных реакций материаловеды занимаются давно [10; 187; 194]. Из всего многообразия классифицируемых реакций, протекающих при нагревании смесей кристаллических тел, охарактеризуем лишь строго твердофазные взаимодействия без участия жидкой и газовой фазы, а объекты взаимодействия ограничим реакциями между оксидами бинарных, тройных и четырехкомпонентных систем. При таком подходе для бинарных оксидных систем наиболее характерными твердофазными реакциями являются реакции синтеза и диспропорционирования:



где A, B – простые оксиды, AB – бинарный оксид.

С учетом возможности образования твердых растворов во взаимодействиях типа (1.1) и (1.2) в бинарных системах появляется возможность осуществления твердофазных реакций обменного взаимодействия, в том числе эвтектоидного и перитектоидного типа [37; 45].

В отличие от эвтектического взаимодействия (конгруэнтного плавления: жидкость \Leftrightarrow твердое 1 + твердое 2), перитектическое взаимодействие является не физическим, а химическим процессом (инконгруэнтное плавление: жидкость + + твердое 1 \Leftrightarrow твердое 2), а эвтектоидное и перитектоидное взаимодействия относятся к химическим процессам и осуществляются с участием веществ только в твердом состоянии – стехиометрических соединений и твердых растворов. Причем, эвтектоидное взаимодействие по форме записи подобно реакции синтеза (1.1): из двух стехиометрических соединений, обладающих взаимной растворимостью в твердом состоянии, идет образование твердого раствора или обратный процесс фазового распада твердого раствора, подобно реакции (1.2). Все вышеуказанные процессы могут протекать обратимо [42; 103; 127; 128], а в отдельных случаях может отмечаться предельный тип эвтектоид – перитектоидного взаимодействия [37; 84; 103; 175]:



где n, m, k, e – коэффициенты стехиометрии соединений; y, z – параметры нестехиометрии твердого раствора $A_y B_z$, которые строго соотносятся с коэффици-

ентами уравнения реакции x , $(1 - x)$, t , так как из условия равнозначности состава для твердого раствора $A_yB_z \equiv A_{y/z}B$ следует возможность его формульной записи с одним параметром нестехиометрии $p = y/z$ и $p = [xn + (1 - x)k]/[xm + (1 - x)e]$.

Для твердых растворов имеется специфический вид взаимодействия – фазовый распад, который протекает с образованием в продуктах твердых растворов, отличных по составу от исходного [37; 42; 103; 175; 187] и по форме записи он подобен реакции (1.3) в направлении справа налево. Выделяют два основных механизма фазового распада твердых растворов: зародыше – кристаллизационный и спинодальный [42; 84; 103; 175; 189]. Последний механизм подобен хорошо изученному в сплавах [127] мартенситному типу превращений. Эти механизмы подробно изучены для металлических систем до частиц наноразмерного уровня, кластеров [127; 136; 161]. Системы из тугоплавких оксидов в этом направлении изучены крайне недостаточно.

При протекании выше температуры начала реакции синтеза (T_c) в субсолидусном строении бинарных систем будет отмечаться появление вертикальной линии, отвечающей составу синтезируемого соединения и отходящей от конноды, соединяющей взаимодействующие соединения (рис. 1.1а). Реакциям диспропорционирования в субсолидусном строении, напротив, будет отвечать «обрыв» вертикальной линии, отвечающей составу разлагающегося соединения. В этом случае при температуре (T_d) начала реакции диспропорционирования (1.2) образуется коннода, указывающая на сосуществование продуктов диспропорционирования (рис. 1.1б).

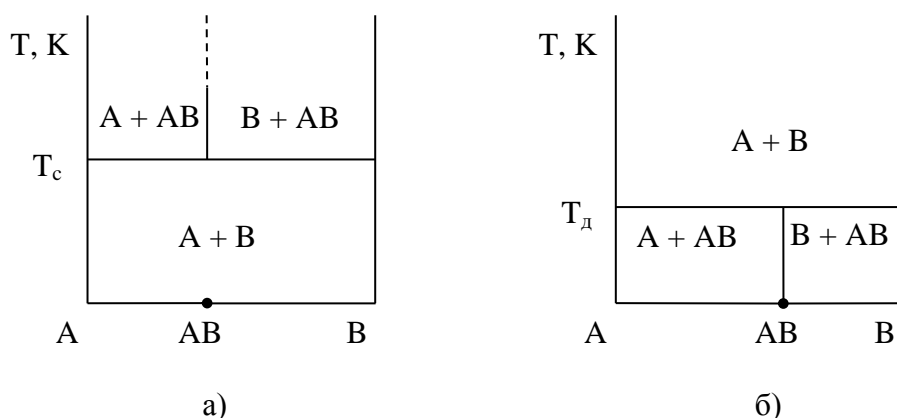
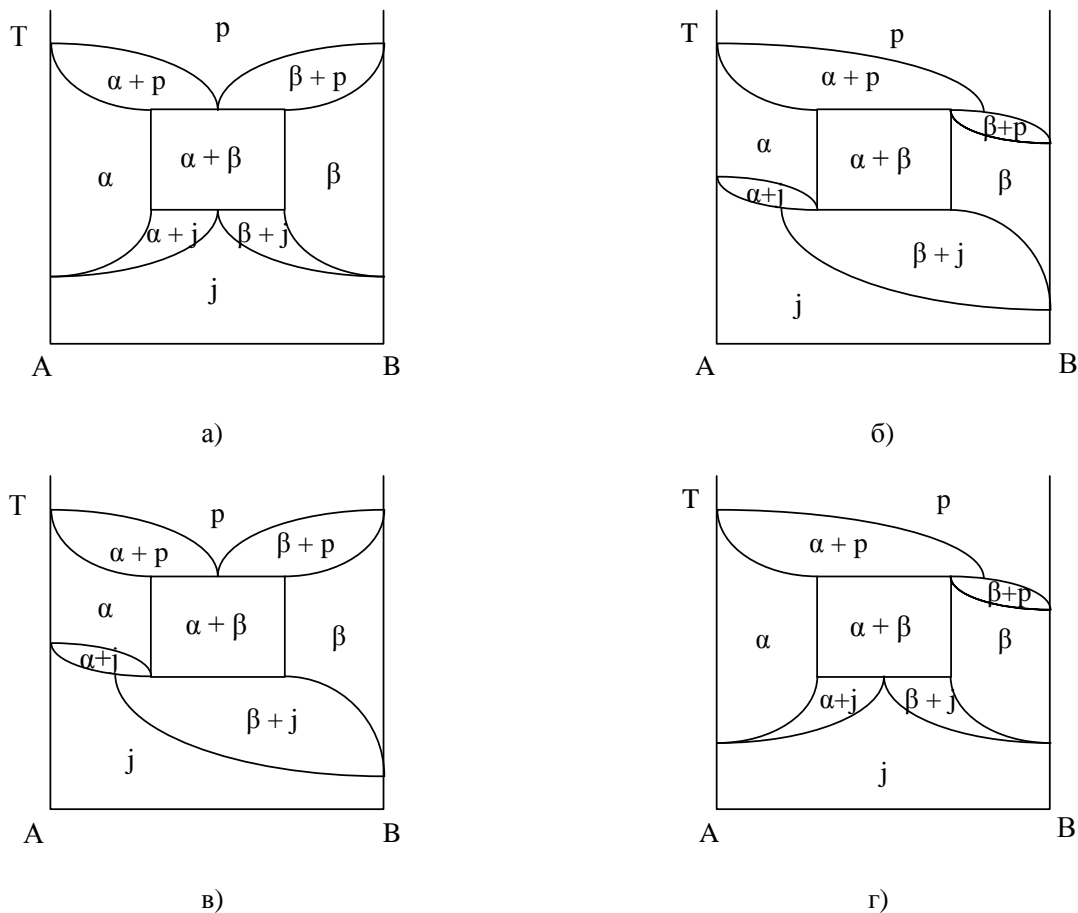


Рис. 1.1. Отображение реакций синтеза (а) и диспропорционирования (б) в субсолидусном строении бинарной системы

Твердофазные реакции с участием твердых растворов вносят существенное многообразие в субсолидусное строение систем, так как для них характерна

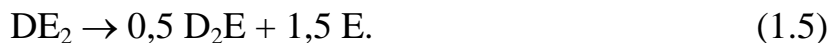
изменчивость состава в зависимости от температуры, что отображается кривыми линиями. В качестве примера отметим лишь некоторые из возможных типов диаграмм состояния (рис. 1.2). Представляется более важным подчеркнуть невозможность сопряжения твердофазных реакций в бинарных системах.



Условные обозначения: а – эвтектика-эвтектоид, б – перитектика-перитектоид, в – эвтектика-перитектоид, г – перитектика-эвтектоид

Рис. 1.2. Примеры бинарных систем с участием α - и β -твердых растворов

Проанализируем это утверждение с привлечением графической зависимости (рис. 1.3) изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для реакций синтеза (1.4) условного оксида DE_2 и его диспропорционирования (1.5) выше температуры T_d :



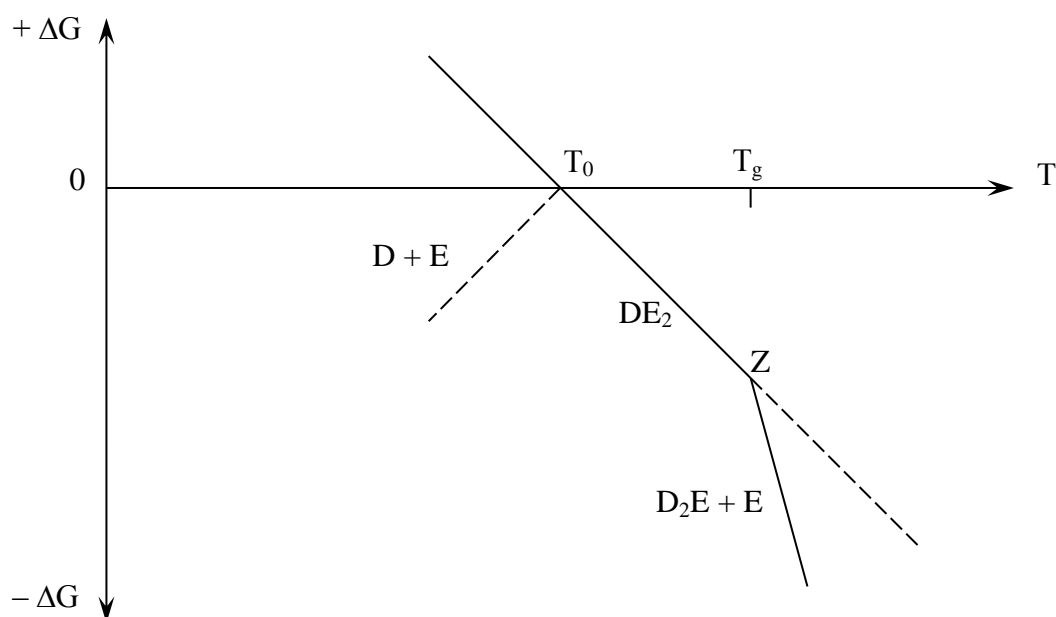


Рис. 1.3. Анализ возможности сопряжения реакций (1.4) и (1.5) в двухкомпонентной системе

Из рис. 1.3 следует, что по реакции (1.4) до температуры ее начала (T_0) термодинамически стабильна комбинация из исходных оксидов (части зависимостей $\Delta G = f(T)$ лежащие в области положительных значений ΔG целесообразно зеркально по отношению к оси T отображать в область отрицательных значений ΔG для удобства анализа). От температуры T_0 до T_d стабильно бинарное соединение DE_2 , а выше температуры T_d соединение DE_2 диспропорционирует по реакции (1.5).

Алгебраическое суммирование уравнений реакций (1.4) и (1.5) (формально обеспечивающее форму записи обменного взаимодействия $D + 2 E \rightarrow 0,5 D_2E + 1,5 E$) производить нельзя из-за различных температурных интервалов их протекания и, соответственно, будет нарушено правило фаз Гиббса для бинарных систем. Следовательно, точка Z на рис. 1.3 отвечает мнимому сопряжению реакций (1.4) и (1.5) и стационарного состояния между реагентами в соответствии с суммарной реакцией не устанавливается.

Фазовый распад твердых растворов по спинодальному механизму рассматривается в термодинамике в качестве критического явления [68; 145], отвечающего разрыву смешиваемости (в иностранной литературе используется термин «miscibility gap», в отечественной литературе – купол расслоения, область несмешиваемости). Причиной образования областей несмешиваемости является специфическая зависимость термодинамических функций смешения от температуры (в частности, экстремум купола расслоения отвечает условию

равенства нулю второй производной энергии Гиббса по концентрации [145]). В субсолидусном строении бинарных систем проявляется это наличием куполообразных областей (рис. 1.4), где присутствуют области лабильных твердых растворов (ограниченных спинодально и абсолютно неустойчивых, в силу чего они предельно быстро распадаются на смесь твердых растворов, точки составов которых принадлежат противоположным ветвям спинодали) и области метастабильных твердых растворов (локализованы между спинодалью и бинодалью, длительно могут сохранять относительную устойчивость составов).

На рис. 1.4 отмечены три области (I, II, III). В первой области все составы устойчивы по отношению к любым флуктуациям состояния системы. Во второй области составы устойчивы по отношению к так называемым [68] делокализованным флуктуациям (изменениям состава малой амплитуды, но большой длины волны), но неустойчивы к локализованным флуктуациям (скачкообразным изменениям состояния с большими амплитудами, которые рассматривают как зародыши новой фазы).

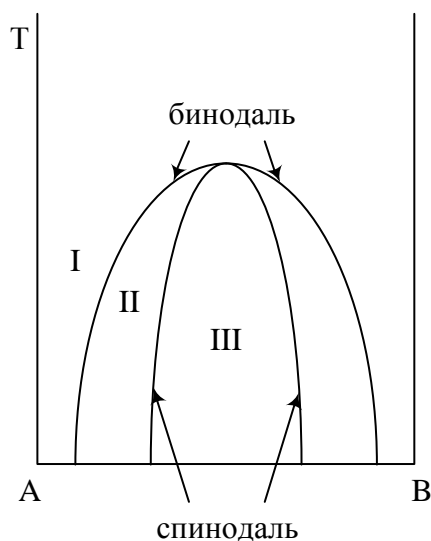


Рис. 1.4. Купол фазового распада твердых растворов

Во второй области неустойчивость состава может проявляться вследствие процесса образования зародышей новых фаз и механизм распада относится к зародыше-кристаллизационному типу. В третьей зоне составы абсолютно неустойчивы к любым флуктуациям, спинодальный фазовый распад характеризуется конкретной температурой, он быстро протекает во всем объеме твердого раствора и его не удастся предотвратить даже резкой закалкой.

При близости параметров кристаллических решеток, выделяющихся при спинодальном фазовом распаде, могут выделяться сравнительно когерентные структуры, отличающиеся длинноволновой модулированной упорядоченностью [68]. Исключительно важную роль при этом играют упругая и «градиентная» энергия, а кинетика описывается диффузионным уравнением Кана [145]. Образующиеся модулированные структуры часто называют ламилярными.

Начиная с трехкомпонентных систем, могут осуществляться обратимые реакции замещения (1.6) или обмена (1.7):



где n, m, q, e – стехиометрические коэффициенты; A, B, C, D – простые оксиды.

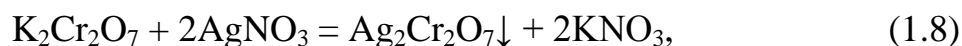
При наличии в системе взаимодействий по типу (1.6) или (1.7) систему называют взаимной [10]. Если во взаимной системе могут протекать несколько реакций обменного типа, то реакции могут быть термодинамически сопряженными.

Сопряженные твердофазные реакции могут быть обратимыми, что сильно затрудняет их теоретический анализ и экспериментальные исследования, особенно при образовании твердых растворов и увеличении числа компонентов системы [10; 11; 196]. В четырехкомпонентных системах принципиально новых типов твердофазных реакций (по сравнению с трехкомпонентными системами) не наблюдается. Однако, реакции замещения и обмена становятся более многовариантными из-за увеличения числа фаз, способных находиться в термодинамическом равновесии в соответствии с обобщенным правилом фаз Гиббса [10; 103; 175].

В трехкомпонентных системах может отмечаться наиболее сложный и недостаточно полно исследованный тип взаимодействий. Это так называемые автокаталитические (используются и другие названия: осциллирующие, с активной обратной связью, колебательные, самоорганизующиеся или периодические) реакции. По утверждению авторов [197], подобных реакций исследовано всего несколько десятков и они представляют собой явление весьма уникальное, но чрезвычайно важное для понимания сущности явления катализа, законов периодических процессов в живых организмах и для использования в химической технологии, а также в других отраслях науки и техники.

В этой связи представляется рациональным дать краткий анализ развития знаний о колебательных химических реакциях. Наблюдали их с давних пор, когда понимание химических процессов было эвристичным. Так, в конце XVII века

Роберт Бойль наблюдал периодические вспышки при окислении паров фосфора. Другая колебательная реакция наблюдалась в 1896 г. Рафаэлем Лизегангом при экспериментах с фотореактивами: подогретый раствор желатина, содержащий бихромат калия, был налит на стеклянную пластинку и после охлаждения обработан раствором азотнокислого серебра. Хорошо известная обменная реакция:



в условиях эксперимента приводила к когерентному (согласованному) поведению большого числа молекул, которые при выпадении осадка обеспечивали самоорганизацию и образовывали на пластинке структуры в виде концентрических колец.

Явление самоорганизации наблюдали и в строго физических процессах. В частности, при нагреве тонкого слоя жидкого масла в плоской кювете Анри Бенар наблюдал в 1900 г. образование динамической структуры, разбивающей весь слой масла на совокупность шестиугольных ячеек в результате конкурентности процессов теплопроводности и конвекции при достижении определенного градиента температур.

Возможность колебательных химических реакций следовала с 1910 г. из анализа решений системы дифференциальных уравнений Альфреда Лотки, однако, математические модели были гипотетическими, не предусматривали экспериментального подтверждения. Вместе с тем, эти уравнения оказались аналогичными выведенным в 1920 г. итальянским математиком Вито Вольтерра для случая экологического баланса «хищник – жертва», объединенных единой пищевой цепью. Гораздо позднее стало понятно значение и применимость уравнения Вольтерра – Лотки в кинетике автокатализа химических взаимодействий, реализующегося за счет сопряжения в едином массообменном процессе стадий с участием катализатора и/или ингибитора.

В 1921 г. У. Брей описал жидкофазную колебательную реакцию разложения пероксида водорода, катализируемого йодатом. Механизм реакции осложнен выделением кислорода, но осознан У. Бреем во взаимосвязи с прогнозом А. Лотки, хотя еще более 40 лет не привлекал внимания специалистов из-за недостаточного развития методов исследований сложных механизмов реакций. По аналогичным реакциям известны имена исследователей: Либавски, Раушер, Бриггс.

В 1950 г. военный химик Борис Павлович Белоусов проводил эксперименты в гомогенном растворе по окислению лимонной кислоты броматом калия, процесс которого катализировался ионной парой $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$. В процессе

взаимодействия периодически изменялась окраска раствора за счет изменения концентрации промежуточных продуктов, в связи с чем подобные реакции в последующем назвали химическими часами. В 1958 г. Белоусов опубликовал результаты экспериментов в малотиражном и неспециализированном сборнике по радиационной медицине. Поэтому эта реакция не привлекла внимания физико-химиков и стала известна позднее благодаря исследованиям молодого аспиранта физического факультета МГУ Анатолия Марковича Жаботинского [71; 106]. Отказ Белоусова от выполнения совместных исследований побудил Жаботинского усовершенствовать методики проведения реакции с применением малоновой, броммалоновой кислотами и другими аналоговыми реактивами, а при анализе механизма процесса – применять элементы физической теории автоволновых процессов. Благодаря работам Жаботинского реакция Белоусова вызвала информационно-исследовательский бум физико-химиков всего мира, колебательные процессы получили признание при реализации в химически активных средах, а реакция стала именной – «Белоусова-Жаботинского». Пространственно-временные структуры в периодических реакциях могут быть очень разнообразны и динамичны – расслоение на чередующиеся разноцветные и разнотолщинные диски столба раствора, «дышащие» страты и спиралевидные вихри, автоволны раскручивающихся дуг разных цветов в сочетании со взаимообъединяющимися концентрическими кольцами и др.

Отправная точка для понимания происходящих в колебательных реакциях процессов самоорганизации, явлений упорядочения и образования пространственно-временных структур за счет неравновесности, – исследования Ильи Романовича Пригожина в области необратимой термодинамики, начатые с анализа процессов термодиффузии. Исследования Нобелевского лауреата 1977 г. И. Пригожина (бельгийца русского происхождения) получили громадное развитие во всех областях естествознания, адаптированы совместно с Г. Николисом к химическим реакциям, созданы математические модели (осциллятор, орегонатор, брюсселятор и др.) для анализа кинетики процессов, зародилась и получила развитие в трудах Германа Хакена синергетика (от греческого – совместное действие).

Термин «диссипативные структуры» введен для подчеркивания их отличия от равновесных структур [112]. Диссипативные структуры возникают при эволюции систем, в которых протекают сопряженные обратимые химические реакции и диффузия осуществляется за счет интенсивного внешнего потока энергии и вещества. В связи с тем, что скорость химических реакций обычно является нелинейной функцией соответствующих переменных (концентрации

или температуры), то взаимные системы с сопряженными реакциями описываются нелинейными уравнениями, которые имеют более одного решения и допускают при определенных условиях разветвление решений с возникновением когерентных состояний, соответствующих стационарному, но с пространственно-неоднородным распределением вещества. Именно такое распределение вещества, возникающее в условиях неравновесности, служит источником упорядоченности и на качественно новом уровне структурирует систему для максимальной ее адаптации к энерго-массообмену с окружающей средой. То есть взаимная система, в которой могут осуществляться сопряженные реакции, способна для сохранения своей целостности «умно» самоорганизовываться, приспособляя фазовый состав и структуру к изменяющимся условиям внешней среды. Механизм самоорганизующихся реакций способен обеспечивать согласованное поведение системы за счет циклически замкнутых путей энерго- и массообмена между исходными и конечными продуктами взаимодействия, а также за счет обратимости отдельных стадий процесса. Самостоятельно, отдельно от других стадий реакций, эти стадии могут быть термодинамически невыгодны, что требует дополнительных энергетических затрат, но повышает автономность и сохраняет целостность системы в условиях возрастания интенсивности энергетического потока из внешней среды. Отмеченные качественные характеристики самоорганизующихся реакций и возникающих диссипативных структур соответствуют предбиологической эволюции взаимодействующих и самовоспроизводящихся макромолекул, что обуславливает активное внимание специалистов разного профиля, в том числе биохимиков, математиков, кибернетиков и экологов [31; 35; 41; 50; 54; 60; 66; 117; 192; 201; 210].

Периодический тип твердофазных химических реакций является новым объектом исследований для специалистов керамического материаловедения, что подтверждается отсутствием в литературных источниках сведений о самоорганизующихся твердофазных реакциях с участием силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Периодические процессы являются результатами наличия в механизме взаимодействия элементарных стадий, способных сопрягаться друг с другом в различных комбинациях и различных температурных интервалах за счет наличия общих реагентов в исходных или конечных продуктах, что обеспечивает и автокатализ, и автоингибирование в суммарном процессе. Возможность сопряжения твердофазных обменных реакций (ТОР) появляется в трехкомпонентных системах. Отметим, что в трехкомпонентных системах согласно правилу фаз Гиббса может находиться в термодинамическом

равновесии не более 5 фаз, чему отвечает возможность протекания ТОР типа «2 = 2» и «2 = 3» (два исходных реагента и два продукта взаимодействия; два исходных реагента и три продукта взаимодействия). Обратимость ТОР может прогнозироваться по результатам термодинамических расчетов $\Delta G = f(T)$ – при температуре обратимости $\Delta G = 0$, а выше и ниже температуры обратимости знак ΔG противоположен. При $\Delta G < 0$ ТОР протекает слева направо и продукты взаимодействия сосуществуют между собою. При $\Delta G > 0$ ТОР протекает справа налево и термодинамически стабильную комбинацию фаз составляют исходные реагенты.

Обратимости ТОР типа «2 = 2» в субсолидусном строении трехкомпонентных систем отвечает перестройка коннод – до температуры обратимости сосуществуют продукты взаимодействия, а выше – исходные продукты (коннода между продуктами взаимодействия исчезает, а вместо нее образуется коннода между исходными реагентами). Обратимости ТОР типа «2 = 3» в субсолидусном строении отвечает исчезновение конноды и образование элементарного треугольника или, наоборот, в зависимости от направления протекания реакции. Подчеркнем, что при температуре обратимости все компоненты ТОР находятся в нанодисперсном состоянии из-за установления подвижного равновесия, что перспективно для формирования соответствующей структуры в керамическом материале. ТОР могут протекать в трехкомпонентных системах при наличии всего двух бинарных соединений в ее подсистемах. Сопрягаться ТОР могут при незначительном усложнении трехкомпонентной системы – в одной подсистеме есть одно бинарное соединение, а в другой – два. Сопряжение является объединением двух или более реакций в единый процесс взаимодействия через общие стадии в их механизмах. Признак наличия общих стадий в механизмах реакций определяется по результатам суммирования их уравнений – суммарное уравнение не должно противоречить правилу фаз Гиббса по количеству фаз. Кроме того, точки составов реагентов суммарной реакции должны образовывать в субсолидусном строении концентрационную область, которая не пересекается коннодами, объединяющими другие соединения системы, а также, которая не содержит других соединений системы, в том числе на ребрах, ограничивающих область. Это уточнение направлено на анализ именно «элементарных» стадий суммарного процесса твердофазного взаимодействия.

В сопряжении могут принимать участие отдельные термодинамически невыгодные ТОР. В суммарном процессе такие ТОР протекают «в гору» за счет

преодоления их энергетической невыгодности другой ТОР. В частности, если в реакционной системе возможны ТОР



и при этом $\Delta G_{(1.9)} > 0$, $\Delta G_{(1.10)} < 0$, а $|\Delta G_{(1.9)}| < |\Delta G_{(1.10)}|$, то суммарный процесс за счет сопряжения всегда термодинамически выгоден ($\Delta G < 0$) и в прямом направлении будет протекать ТОР:



где B, C, D, E, F, H – условные соединения системы.

Сопряжение ТОР увеличивает вариабельность фазовых изменений системы без нарушения ее целостности, то есть возрастает вероятность адаптации системы к внешним условиям, что представляет существенную практическую ценность при создании термостойких материалов. Температура сопряжения ТОР отвечает локальному равновесию, стационарному состоянию между всеми реагентами сопрягающихся в ТОР фаз, которые имеют наноразмерный уровень дисперсности. Температура сопряжения ТОР прогнозируется по результатам термодинамических расчетов – температура, отвечающая пересечению зависимостей $\Delta G = f(T)$ для этих реакций. Однако, термодинамическая возможность сопряжения является необходимым, но не достаточным условием реального сопряжения. Одновременно должны соблюдаться стерические условия (реагенты должны находиться в контакте), условия превышения энергии активации ТОР (в условиях интенсивного нагрева в печных агрегатах реализуется автоматически) и кинетические условия, устанавливающие равенство скоростей протекания процессов в стационарном состоянии.

Структурно-фазовые изменения в реакционной системе при сопряжении ТОР развиваются стремительно, так как скачкообразно выше температуры сопряжения организуется протекание в системе доминирующего по термодинамической вероятности суммарного процесса взаимодействия. Вышесказанное явно прослеживается при графическом анализе термодинамической возможности сопряжения ТОР:



Если рассматривать вполне реалистичную ситуацию, когда в трехкомпонентной системе К – Р – N есть три бинарных соединения ($K_k N_n$, $K_k P_p$, $N_n P_p$) и обратимая реакция (1.12) может развиваться в прямом направлении до температуры обратимости (T_o), а реакция (1.13) в прямом направлении термодинамиче-

ски невыгодна для всего температурного интервала, то термодинамическую вероятность сосуществования фаз иллюстрирует рис. 1.5.

В соответствии с рис. 1.5 в реакционной смеси из реагентов реакций (1.12), (1.13) до температуры T_0 термодинамически вероятно образование комбинаций фаз $K_k N_n$, $N_n P_p$ (по реакции обратной (1.13)) и $K_k P_p$, N (по реакции (1.12)).

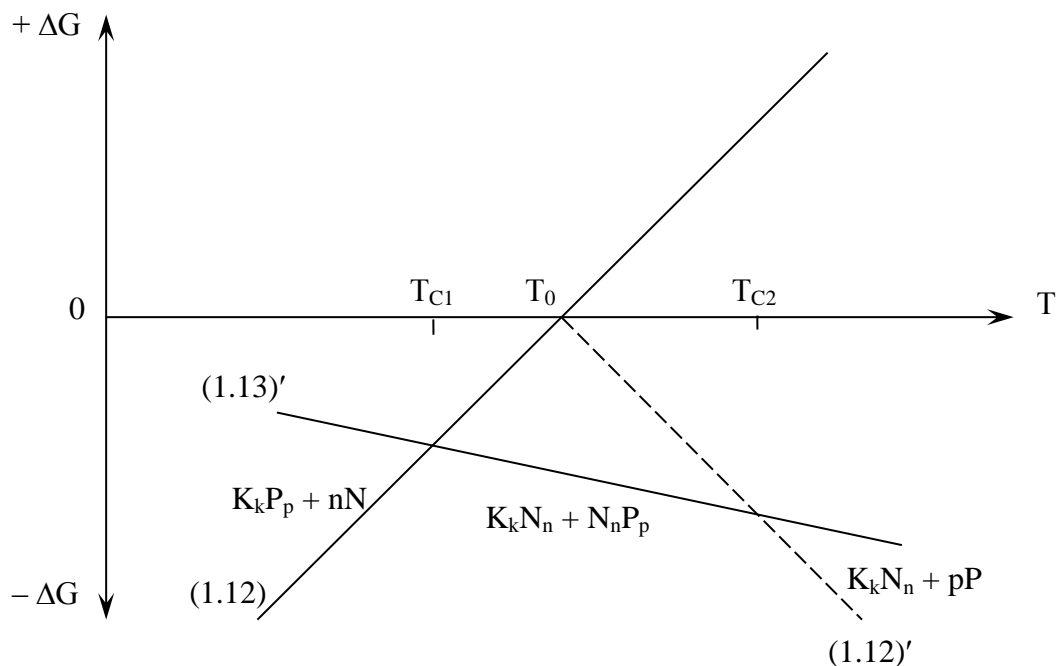


Рис. 1.5. Зависимости $\Delta G = f(T)$ для ТОР (1.12), (1.13)

Причем, до температуры возможного сопряжения (T_{C1}) предпочтительнее образование последней из указанных комбинаций фаз. Алгебраическое суммирование ТОР (1.12) и (1.13) (для проверки термодинамической возможности сопряжения) дает уравнение реакции:



Реакция (1.14) не содержит ранее отмеченных признаков, препятствующих сопряжению и для нее $\Delta G_{(1.14)} = \Delta G_{(1.12)} + \Delta G_{(1.13)'}$. Следовательно, сопряжение ТОР (1.12) и (1.13)' при T_{C1} обеспечивает резкое увеличение вероятности синтеза $N_n P_p$, что наглядно при графическом суммировании соответствующих значений ΔG (рис. 1.6).

При этом доминирующая роль ТОР (1.12) утрачивается, так как более термодинамически выгодными становятся взаимодействия по реакциям (1.14) и (1.13)'. Такая ситуация сохраняется до температуры обратимости ТОР (1.12), при которой пересекаются зависимости $\Delta G = f(T)$ для реакций (1.14) и (1.13)' в

силу равенства нулю $\Delta G_{(1.12)}$ и $\Delta G_{(1.14)} = \Delta G_{(1.13)'}$. Следовательно, возникает дополнительная вероятность сопряжения реакций (1.14) и (1.13)'. Проверка на возможность сопряжения путем суммирования ТОР (1.14) и (1.13)' дает уравнение, в котором сосуществуют 6 фаз:

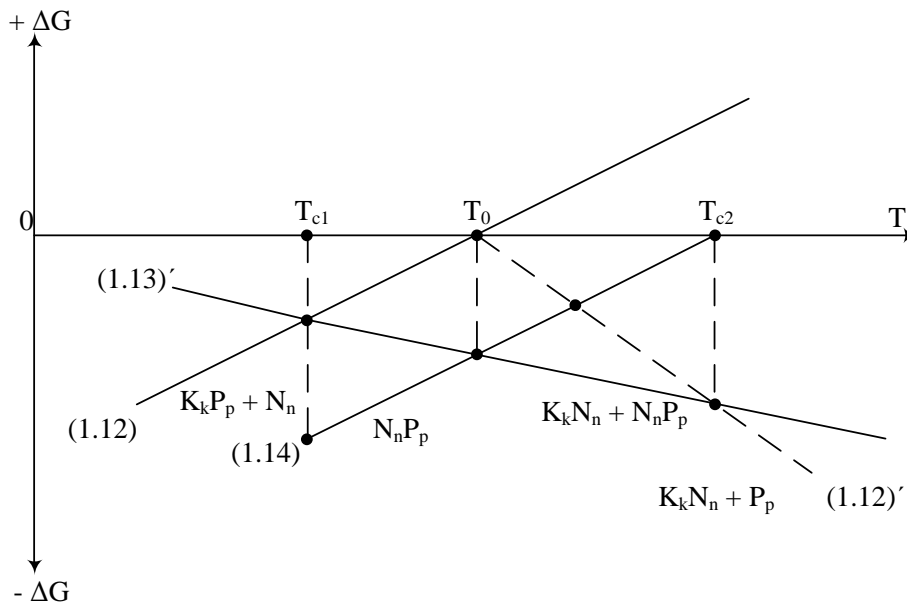
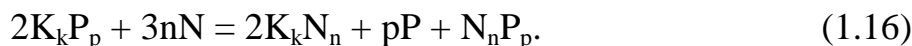


Рис. 1.6. Зависимости $\Delta G = f(T)$ для ТОР (1.12), (1.13)' и (1.14)

Это уравнение противоречит правилу фаз Гиббса, так как в трехкомпонентной системе могут сосуществовать в равновесии не более 5 фаз. Поэтому при температуре T_0 сопряжения не реализуется, а изменяется приоритет в термодинамической вероятности развития взаимодействий – реакция (1.13)' доминирует над протеканием реакции (1.14) и интенсивно образуются соединения $K_k N_n$ и $N_n P_p$. Возможное сопряжение реакций (1.14) и (1.12)' при температуре, отвечающей пересечению их графических зависимостей $\Delta G = f(T)$ на рис. 1.6, не изменяет фазовых взаимоотношений, так как обеспечивает образования таких же продуктов взаимодействия – $K_k N_n$ и $N_n P_p$.

При температуре T_{c2} (рис. 1.6) сопряжение реакций (1.12)' и (1.13)' возможно по суммарному уравнению:



Поэтому, при T_{c2} обеспечивается не просто смена приоритета в развитии реакций (1.12)' и (1.13)', а скачкообразное увеличение термодинамической вероятности синтеза трехфазной комбинации – продуктов реакции (1.16). Это наглядно отображается на рис. 1.7.

Таким образом, по мере возрастания температуры сопряжение ТОР обеспечивает скачкообразное удаление реакционной системы от состояния термодинамического равновесия, а температурам сопряжения ТОР отвечают динамические стационарные состояния (локальные равновесия между отдельными процессами взаимодействия) реакционного продукта, представленного конгломератом наноразмерных фаз [78; 79; 83; 88; 94; 95; 98; 114; 139; 214].

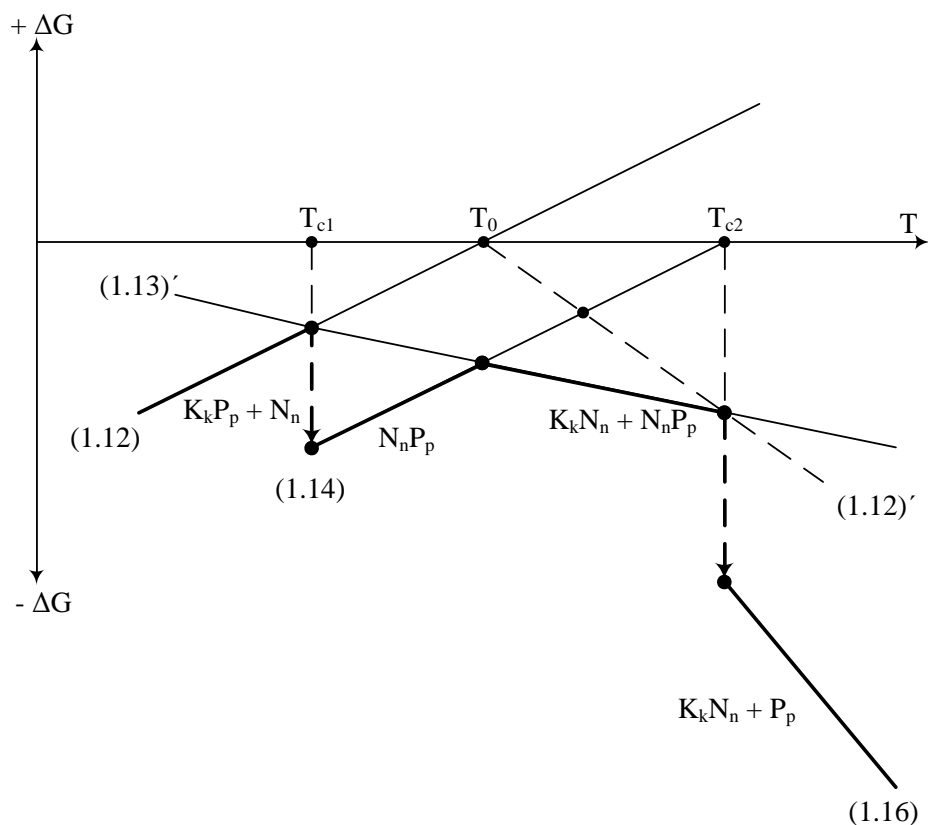


Рис. 1.7. Зависимости $\Delta G = f(T)$ для ТОР (1.12), (1.13)', (1.14) и (1.16)

Отметим, что с ростом температуры процесс фазообразования в реакционной системе с возможным сопряжением ТОР развивается не монотонно, со скачкообразным формированием гетерофазных наноразмерных структур. На рис. 1.7 наиболее термодинамически вероятный путь фазовой эволюции выделен «жирными» линиями, при температурах сопряжения T_{c1} и T_{c2} стрелками отмечены скачки значений ΔG (для упрощения визуального восприятия не учтена возможность «вторичного» сопряжения реакций (1.14) и (1.12)'), возле отрезков ломанной кривой отмечены термодинамически стабильные фазовые комбинации, формирующиеся в процессе развития соответствующих реакций.

В субсолидусном строении системы $K - N - P$ рассмотренные выше реакционные взаимодействия отображаются перестройкой коннод с изменением

триангуляции концентрационного треугольника (рис. 1.8) при температурах T_{c1} и T_{c2} .

При этом возникает важный в прикладном отношении эффект «обхода» термодинамического равновесия [41; 83; 88; 95; 117], конкретное применение которого будет рассмотрено в разделе 3.1 на примере материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$.

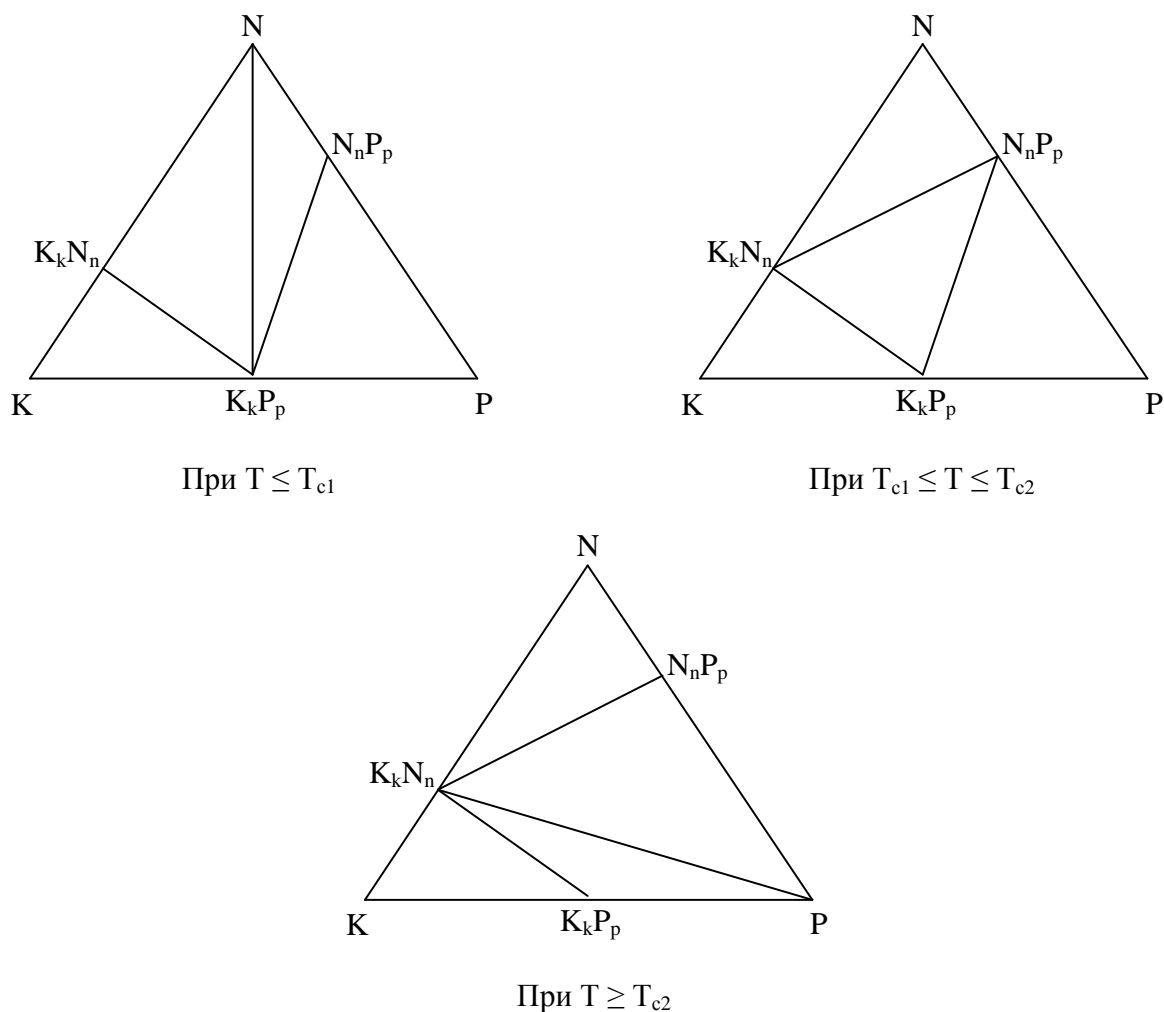


Рис. 1.8. Перестройка коннод (с $N - K_kP_p$ на $K_kN_n - N_nP_p$) и изменение триангуляции системы $K - N - P$ при температурах сопряжения T_{c1} и T_{c2}

Отметим также, что максимальное количество особых (сингулярных) точек (j) в реакционном взаимодействии с участием ТОР в количестве (R) определяется квадратичной зависимостью:

$$j = \frac{R(R + 1)}{2}. \quad (1.17)$$

Это обстоятельство важно учитывать при анализе фазовой эволюции в реакционных системах с возможной сопряженностью ТОР и при оценке степени сложности субсолидусного строения таких систем. Необходимо также учитывать возможность «вторичных» сопряжений и многовариантных сопряжений (в одной точке пересекаются несколько графических зависимостей $\Delta G = f(T)$). В случае многовариантных возможностей сопряжения значительно усложняется анализ фазовой эволюции в связи с необходимостью проверки всех возможных комбинаций ТОР. Количество проверяемых вариантов сопряжения (Р) представляет сумму возможных сочетаний (С) n числа пересекающихся в одной точке зависимостей $\Delta G = f(T)$ по m штук:

$$P = \sum_{i=2}^m (C_n^m) = \sum_{i=2}^m \left(\frac{n!}{m!(n-m)!} \right). \quad (1.18)$$

1.2. Роль твердофазных реакций в формировании заданного фазового состава тугоплавких материалов

Прогнозирование фазового состава является одной из важнейших задач при разработке новых тугоплавких неметаллических материалов и их эксплуатации в тепловых агрегатах. Наиболее полную информацию о фазовых взаимоотношениях и термодинамической стабильности комбинаций фаз содержат диаграммы состояния. В технологии керамики и огнеупоров применяют диаграммы состояния систем, в том числе оксидных, которые взаимосвязывают термодинамически равновесные составы с температурой. К сожалению, до настоящего времени не накоплено достоверных данных для внесения в такие диаграммы дополнительных координат, таких как: дисперсность, время. В силу последнего обстоятельства разработчики вынуждены вносить интуитивные коррективы при задании кинетических режимов термообработки и выборе рационального фракционного состава новых материалов. Вместе с тем, высок уровень воспроизводимости задаваемого фазового состава материалов из тонкодисперсных компонентов, которые базируются на анализе физико-химических процессов в двух-, трех- и четырехкомпонентных диаграммах состояния оксидных систем. Еще более точно поддаются прогнозам материалы, синтезируемые в субсолидусной области, так как их спекание реализуется без участия расплава. Наличие в синтезируемом материале значительных количеств расплава обуславливает существенную непредсказуемость в задаваемом фазовом составе из-за неизвестных пределов и скоростей растворения в нем различных кристаллических фаз материала. Аналогичные причины усложняют теоретическое прогнозирование фазового состава материала при его синтезе с ис-

пользованием в исходном составе стеклообразных ингредиентов, так как остаются неизвестны их скорость кристаллизации, порядок выделения кристаллов и реакционная способность по отношению к другим ингредиентам при термообработке.

Безоговорочна значимость информации о субсолидусном строении соответствующих оксидных систем при разработке гетерофазных огнеупоров, многих видов технической керамики и реакционноформируемых ситаллов [10; 11; 45; 103; 161; 187; 189; 192; 196]. Сведения о строении бинарных систем тугоплавких оксидов обобщены в справочной литературе на основе расчетных данных и результатов экспериментальных исследований [10; 11; 161; 196]. Прогнозирование фазового состава в двухкомпонентных системах базируется на результатах визуально-политермического изучения путей плавления (кристаллизации), определяемых в соответствии с классической методологией физико-химического анализа диаграмм состояния [10; 37; 45; 103; 196]. При этом важно учитывать объемные превращения при протекании твердофазных реакций синтеза и диспропорционирования. Объемные изменения уменьшают контакт между исходной и конечной твердыми фазами, а в предельном случае он полностью нарушается. Характер и степень контакта, а также механизмы его поддержания оказывают значительное влияние на структуру синтезируемого материала. При синтезе плотных материалов увеличение объема может оказать позитивное влияние на повышение высокотемпературной прочности, если возникающие механические напряжения не превышают предела прочности контактной зоны между отдельными фазами. При получении проницаемой конструкционной керамики увеличение объема в ходе твердофазных реакций влияет на формирование специфических пор и капилляров, особенно в поверхностных слоях продуктов взаимодействия, что может оказать дополнительное позитивное влияние на термостойкость материала из-за эффекта торможения развития магистральных трещин при встрече с микротрещинами. В случае благоприятного температурного интервала развития реакции диспропорционирования могут формироваться различные скелетные структуры, что дополнительно самармирует матричную фазу материала и может обеспечивать образование ультрафильтрующих мембран. В монографии [45] отмечается, что в случае протекания реакции разложения с выделением газообразного продукта: $AB \rightarrow A + B\uparrow$ и в зависимости от размеров образующихся пор и подвижности ионов кристаллической решетки возможны три варианта:

а) полный псевдоморфоз по исходной фазе, то есть сохранение оставшихся ионов А на тех же местах в кристаллической решетке, которые они занимали в решетке АВ;

б) образование аморфной фазы А, в которой кристалличность не обнаруживается ни рентгенографически, ни электронографически;

в) прямое образование конечной и кристаллической фазы А.

Следует согласиться с автором [147], что и в случае со строго твердофазными реакциями, в продуктах их взаимодействия в зависимости от температуры и длительности термообработки возможно реализуются последовательные состояния:

Псевдоморфоза по АВ → аморфное А → кристаллическое А.

В случае возможности образования твердых растворов и протекания перетектоидных реакций в бинарных системах важно учитывать вероятность генерации в кристаллической решетке вакансий, прежде всего, катионных. Образование вакансий реализуется за счет механизма гетеровалентного изоморфизма, например, $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 1$ катионная вакансия. Наличие катионных вакансий определяет повышение степени свободы структурных элементов гетерофазных материалов при охлаждении, чем ингибируется фазовый распад твердого раствора и обеспечивается его метастабильная устойчивость при сохранении структурной целостности материала. Это обстоятельство способствует повышению термостойкости материала. Дополнительный эффект в повышении термостойкости проявляется и за счет частичной компенсации объемных изменений в твердофазных реакциях, реализуемых с участием твердых растворов. Твердые растворы обуславливают демпфирование объемных изменений из-за полной или частичной когерентности кристаллической решетки с таковыми у образующих их соединений.

Трехкомпонентные системы тугоплавких оксидов изучены в существенно меньшей степени, зачастую не в полной мере достоверны сведения о существовании бинарных и тройных соединений, интервалов их термодинамической стабильности, возможности образования твердых растворов и их концентрационных пределах. Не достаточно исследовано даже субсолидусное строение таких систем, особенно в случаях возможной реализации сопряжения твердофазных реакций, тем более периодического развития сопряжения несколько обменных реакций. В учебной литературе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем отсутствуют сведения о прогнозировании фазового состава в случаях перестройки коннод в субсолидусном строении. В силу того, что при протекании сопряженных ТОР необходимо отображать субсолидусное строение систем двумя или большим количеством рисунков, либо выделять графическое изображение перестраивающихся коннод, – известны прецеденты утери данных об экспериментально установленных обменных твердофазных

процессах. Так на длительное время, до появления публикаций [255; 256], была фактически утрачена экспериментальная информация о протекании обменного взаимодействия сапфирин + корунд \rightarrow шпинель + муллит выше $1\ 460\ ^\circ\text{C}$, отмеченная Фостером [228] на диаграмме состояния $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ пунктиром. Для решения вопроса о тетраэдрации системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ экспериментально исследовались спеки, обжигаемые при температурах выше $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ [72], что не позволяло учитывать низкотемпературное субсолидусное строение этой системы и ее отдельных подсистем, в которых позднее были экспериментально отмечены ТОР [166], но корректировке субсолидусное строение так и не подверглось. Отмеченные тенденции обуславливают необходимость ревизии даже наиболее давно изучаемых систем в области субсолидуса.

Методология изучения субсолидусного строения многокомпонентных систем включает рациональное сочетание метода термодинамических исследований фазовых равновесий в модельных ТОР и экспериментального метода анализа фазового состава закаленных спеков [10; 161; 187; 189; 194]. При подобном подходе резко уменьшается количество проведения длительных и трудоемких экспериментальных исследований, так как удается существенно сократить число изучаемых составов. Экспериментальные составы могут быть ограничены лишь фигуративными точками, отвечающими пересечениям коннод (метод Гюртлера), либо фигуративными точками, принадлежащими всем возможным коннодам (метод Фостера) или элементарным треугольникам [166]. Для случаев простых взаимных систем таких исследований оказывается достаточно для их разбиения на элементарные части из-за однозначности геометрических закономерностей. Для случаев более сложных взаимных систем (субсолидусное строение которых определено возможностью реализации и сопряжения ТОР типа « $2 = 3$ » (два исходных и три конечных реагента или наоборот) для трехкомпонентных систем или « $3 = 3$ », « $2 = 4$ » для четырехкомпонентных систем). Анализ сосуществования фаз в многокомпонентных композициях рационально осуществлять с учетом возможности сопряжения ТОР (см. рис. 1.1) и последовательного выявления более простых областей системы, допускающих разбиение из геометрических принципов.

Специфика прогнозирования фазового состава материалов, синтезируемых во взаимных системах, состоит в возможности задать необходимую комбинацию фаз в концентрационных областях, подверженных перестройке субсолидусного строения. Например, пусть в простой взаимной трехкомпонентной системе (термин простая определяется возможностью выделить четырехвершинную область ABDE на рис. 1.9), разбиение которой на элементарные тре-

угольники однозначно определяется фазовым равновесием ТОР типа «2 = 2» ($B + D = A + E$, соответственно, наличие конноды BD или AE на рис. 1.9) при низких температурах стабильна коннода AE , которая перестраивается на конноду BD выше температуры обратимости реакции $B + D = A + E$. Соответственно, низкотемпературная триангуляция представлена элементарными треугольниками ABE , AED и DEC , а высокотемпературное субсолидусное строение определено наличием элементарных треугольников ABD , DBE и DEC (рис. 1.9).

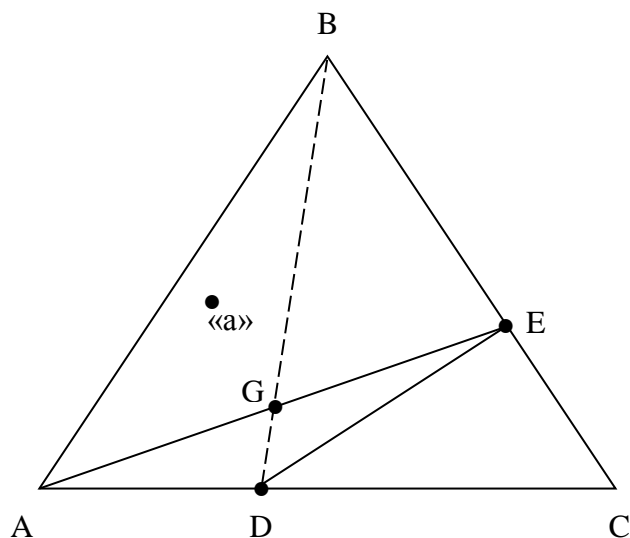


Рис. 1.9. Простая трехкомпонентная взаимная система с перестройкой конноды AE на BD в субсолидусной области

В таком случае фазовый состав синтезируемого материала может быть задан в концентрационной области, которая не подвергается перестройке (элементарный треугольник DEC , см. рис. 1.9) и ситуация с прогнозированием не отличается от классической – в субсолидусной области термодинамически равновесная комбинация фаз будет определена соединениями, фигуративные точки составов которых представляют вершины элементарного треугольника (D , E и C). В этой же системе существует и другая ситуация с задаваемым фазовым составом. Если суммарный состав синтезируемого материала отвечает фигуративной точке «а» (см. рис. 1.9), то при низких температурах будет формироваться термодинамически стабильная комбинация A , B и E , а при температурах выше обратимости ТОР: $B + D = A + E$, фаза E полностью прореагирует с фазой A до формирования новой фазы D и повышения количества фазы B , так как стабильная комбинация фаз в высокотемпературной триангуляции складывается из A , B и D (см. рис. 1.9). Подобная фазовая изменчивость имеет существенную практическую значимость, так как процесс носит самоорганизующийся харак-

тер с тенденцией адаптации фазового состава к восприятию более высоких температурных нагрузок без нарушения целостности материала. При этом в ходе подъема температуры можно исключить из фазового состава одно из соединений (в частности, для рассмотренного случая – E) и включить в фазовый состав новообразование (D). Такой подход можно реализовать с учетом конкретных свойств соединений E и D.

В сложных трехкомпонентных взаимных системах возможно выделить пятивершинную область (в частности AFECD на рис. 1.10), разбиение которой на элементарные треугольники определяется фазовым равновесием TOP типа «2 = 3», что отображается геометрическим условием пересечения коннодой элементарного треугольника (в частности, условие пересечения коннодой FC элементарного треугольника AED отображает TOP: $F + C = A + E + D$). Но в сложных трехкомпонентных системах возникает неоднозначность выбора уже самой пятивершинной области (в частности, возможна пятивершинная область AFBED на рис. 1.10 и для представленного варианта триангуляции необходимо было предварительно исследовать фазовые равновесия в TOP: $B + D = F + E + A$).

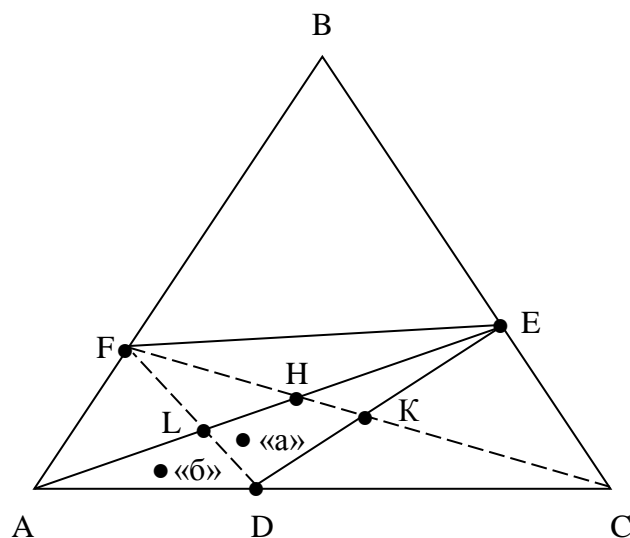
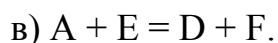
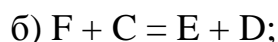
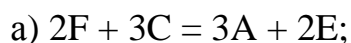


Рис. 1.10. Сложная трехкомпонентная взаимная система с перестройкой коннод AE и DE на FD и FC

Повышенная сложность трехкомпонентной взаимной системы допускает и более широкие перспективы в прогнозировании фазового состава материалов в связи с дополнительной возможностью исключения уже одного или двух соединений и формированием одного или двух новообразований (в отличие от простой взаимной трехкомпонентной системы). Например, для состава, отображенного на рис. 1.10 фигуративной точкой «а», можно исключить из термодинамически стабильного при низких температурах фазового состава (A, E, D) соединений A и E с синтезом новообразований F и C выше температуры обра-

тимости и протекания ТОР: $F + C = A + E + D$ справа налево. Для состава, отображенного на рис. 1.10 фигуративной точкой «б», можно исключить из низкотемпературного фазового состава одно соединение E и обеспечить синтез в высокотемпературном фазовом составе соединения F. Последнее обстоятельство определено спецификой фазовых взаимоотношений в сложных взаимных трехкомпонентных системах, так как ТОР: $F + C = A + E + D$ определяется механизмом сопряжения более простых ТОР. Для случая изменения субсолидусного строения системы на рис. 1.10 фактически должен быть решен вопрос термодинамической стабильности комбинаций фаз, фигуративные точки составов которых являются вершинами треугольников FDC или AED. Стороны этих треугольников имеют три точки пересечения (H, K и L), которыми ограничивается совместная область (HKDL). Сторона FC пересекает треугольник AED в точках H и K, а сторона AE пересекает треугольник CDF в точках H и L, что определяет совместимость решения в точке H. Соответственно, решение о пересечении коннод AE и FC в точке H, должно отображать ТОР, являющейся общей стадией для твердофазных процессов обеспечивающих термодинамическую стабильность в низкотемпературном интервале комбинации фаз A – E – D, сменяющейся комбинацией фаз C – D – F в высокотемпературном интервале. Соответствующий пример демонстрируют две реакции: 1) $3F + 4C = 3A + 3E + D$ и 2) $F + 3C = 2A + E + D$, которые имеют общую стадию (а) и являются результатом попарного сопряжения более простых ТОР ((а + б) и (а + в)):



На рис. 1.11 демонстрируется возможность изменения субсолидусного строения ТОР (1) и (2) в соответствии с указанным характером зависимостей $\Delta G = f(T)$ для рассматриваемого случая.

Как видно из рис. 1.11, до температуры сопряжения реакций (а) и (б) – T_{C1} наиболее предпочтительным является развитие реакции (б) в прямом направлении (ломаные участки зависимостей выделены для отображения доминирующих процессов). Все три ТОР (а), (б) и (в) в низкотемпературном интервале термодинамически выгодны, что определяет стабильность комбинации фаз A – E – D. Выше температуры T_{C1} развивается сопряженный процесс для ТОР (1). При температуре обратимости реакции (б) – T_{O1} термодинамически доминантной является реакция (а), что не нарушает стабильности комбинации фаз A – E – D. При температуре T_{C2} обеспечивается сопряжение ТОР (а) и (в), отвечающее развитию реакции (2) и поддерживающее в низкотемпературном интервале стабильной комбинацию фаз A – E – D.

Вместе с тем, выше температуры T_{O1} реакция (б) развивается в обратном направлении, что приводит (выше температуры, отвечающей пересечению зависимостей б' и а) к их сопряжению по суммарной реакции: $F + 2C + D = 3A + E$.

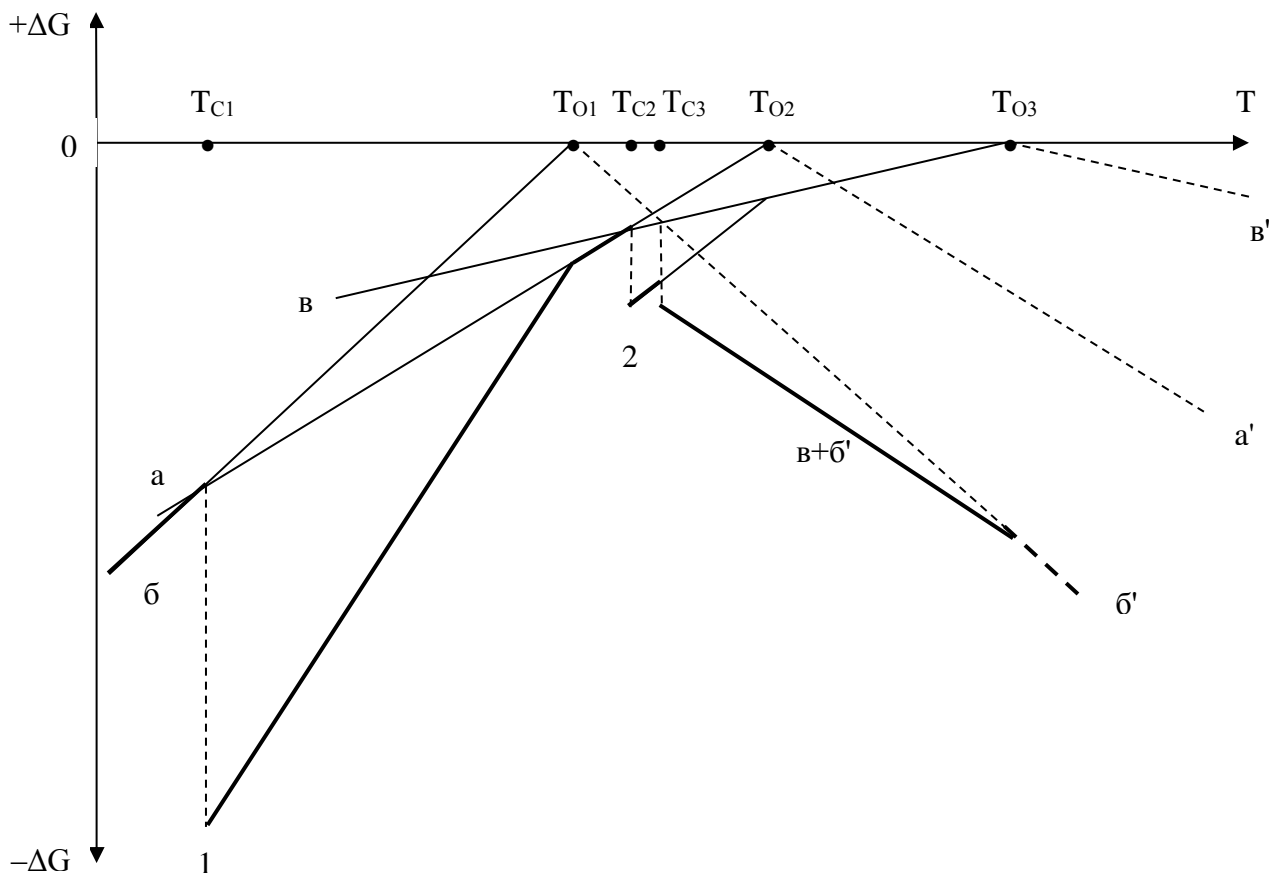


Рис. 1.11. Зависимости $\Delta G = f(T)$ для TOP в сложной взаимной трехкомпонентной системе

Однако, зависимость $\Delta G = f(T)$ для этой реакции проходит выше соответствующей зависимости для реакции 2 (из-за убывающего характера зависимости $\Delta G = f(T)$ для реакции (а)) и реакция не изменяет стабильности низкотемпературной комбинации фаз из-за протекания в прямом направлении. Построение зависимостей $\Delta G = f(T)$ для этой реакции на рис. 1.11 опущено для повышения наглядности. Вблизи точки пересечения зависимостей для реакций б' и а находится точка пересечения зависимостей б' и в, которая отвечает сопряжению при T_{C3} по реакции: $A + 2E = 2F + C$. Именно это взаимодействие приводит к дестабилизации комбинации фаз $A - E - D$ и изменению субсолидусного строения системы (исчезает треугольник AED и образуется треугольник CDF). Сопряжение TOP в точке пересечения зависимостей для реакций (в + б') и б' отвечает взаимодействию: $A + 3E + D = 3F + 2C$ и повышает стабильность высокотемпературной комбинации фаз. Отметим, что пересечение зависимостей в и б' на рис. 1.11 отвечает не последовательному варианту изменения триангуляции (пере-

стройка конноды АЕ на конноду FD с сохранением конноды DE до более высокой температуры и лишь последующую ее перестройку на конноду FC), а одновременно исчезновению двух коннод (АЕ и DE) и образованию двух новых (FC и FD).

Таким образом, наличие в трехкомпонентных системах уже двух соединений, фигуративные точки составов которых принадлежат разным сторонам концентрационного треугольника (см. например, рис. 1.9), определяет систему как простую взаимную из-за формирования стабильных фазовых комбинаций в соответствии с направлением развития ТОР в концентрационной области, ограниченной четырехвершинником (см. АBED на рис. 1.9). Усложнение системы за счет увеличения количества соединений переводит ее в категорию сложных взаимных систем. Наличие хотя бы по одному соединению в бинарных подсистемах трехкомпонентной системы обуславливает неоднозначность даже выбора пятивершинных областей, в которых развиваются ТОР и где неопределенность стабильности фазовых комбинаций обусловлена не ТОР типа «2 = 2», а более сложных ТОР типа «2 = 3» (на рис. 1.10 возможны три пятивершинника – АFBED, DFВЕС и АFECD, стабильность фазовых комбинаций определяется термодинамическими закономерностями протекания ТОР типа «2 = 3»: 1), 2) и реакция $A + E = F + B + D$). Наличие тройных соединений в трехкомпонентных взаимных системах существенно повышает их сложность.

С увеличением числа компонентов системы возрастает неопределенность в стабильности многофазных комбинаций. Так, в простой взаимной четырехкомпонентной системе (можно выделить пятивершинник – трехгранная бипирамида) может быть либо два, либо три элементарных тетраэдра в субсолидусном строении (АBCD и ADCE или ADBE, BEDC и BEAC) в зависимости от направления протекания ТОР типа «2 = 3»: $B + E = A + C + D$ (рис. 1.12).

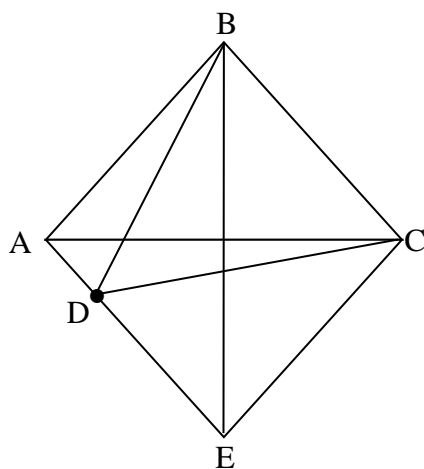


Рис. 1.12. Неоднозначность разбиения пятивершинной области четырехкомпонентной системы на два или три тетраэдра в зависимости от направления ТОР: $B + E = A + C + D$

Соответственно, в сложных четырехкомпонентных системах и, тем более в пяти-, шести- и так далее компонентных системах, многократно возрастает неоднозначность в стабильности фазовых комбинаций из-за роста многообразия типов ТОР, что ограничивает точность прогнозирования фазового состава синтезируемых в них материалов.

1.3. Достижения и проблемы в исследовании материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ имеет фундаментальное значение в технологии силикатных материалов и геохимии. Для геохимиков первостепенной остается проблема установления границ термодинамической стабильности минералов силлиманитовой группы, отвечающих формуле Al_2SiO_5 и предопределяющих физико-химические закономерности образования наиболее многочисленных мантийных пород Земли в координатах: давление – температура – состав. Материаловедов-силикатчиков в большей мере интересует муллит ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и ответы на вопросы: представляет ли он собой стехиометрическое соединение или твердый раствор, каковы границы стабильности и характер твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, химизм образования и характер плавления муллита. Строение системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ до настоящего времени остается дискуссионным. В первых публикациях диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [248] нет упоминаний о муллите.

С 1924 года исследователи системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ стали отмечать наличие единственного стабильного соединения – муллита, а соединения силлиманитовой группы, напротив, перестали учитывать на диаграмме состояния, полагая их высокобарическими и существующими при нормальном давлении в метастабильном состоянии. Затрудняющим фактором в разрешении вопроса о стабильности муллита является сложность его идентификации из-за рентгенографического подобия силлиманиту. Отмечено это давно, например [199], при изучении процессов муллитизации минералов силлиманитовой группы в производстве огнеупоров на их основе. Более поздние обобщения и исследования [225] лишь констатируют различия в процессах муллитизации этих минералов, но причины различий не выявлены до настоящего времени, когда особую актуальность приобретает их применение в качестве добавок в составы неформованных огнеупорных масс для обеспечения эффекта объемно-деформационного упрочнения при высоких температурах. В 40-х годах XX столетия у материаловедов сформировалось мнение о муллите, как о твердом растворе. Однако, непонятно было какое из этих соединений растворяется и в чем. Особо подчерк-

нут этот факт в работе [138], где отмечается, что муллит представляет «твердый раствор глинозема или других окислов в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, который некоторые предпочитают называть керамитом». Отсутствует ответ на поставленный вопрос и в обобщающих работах [10; 11; 196], дающих неоднозначные сведения о термодинамической стабильности муллита при тепловом контакте с другими соединениями системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Не менее важен и другой нерешенный вопрос – о причинах и механизме твердофазных взаимодействий, лежащих в основе экспериментально обнаруженных явлений фазового распада твердых растворов и в кремнеземистой, и в глиноземистой областях системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, что нашло отражение в варианте диаграммы состояния (рис. 1.13) в работе [251].

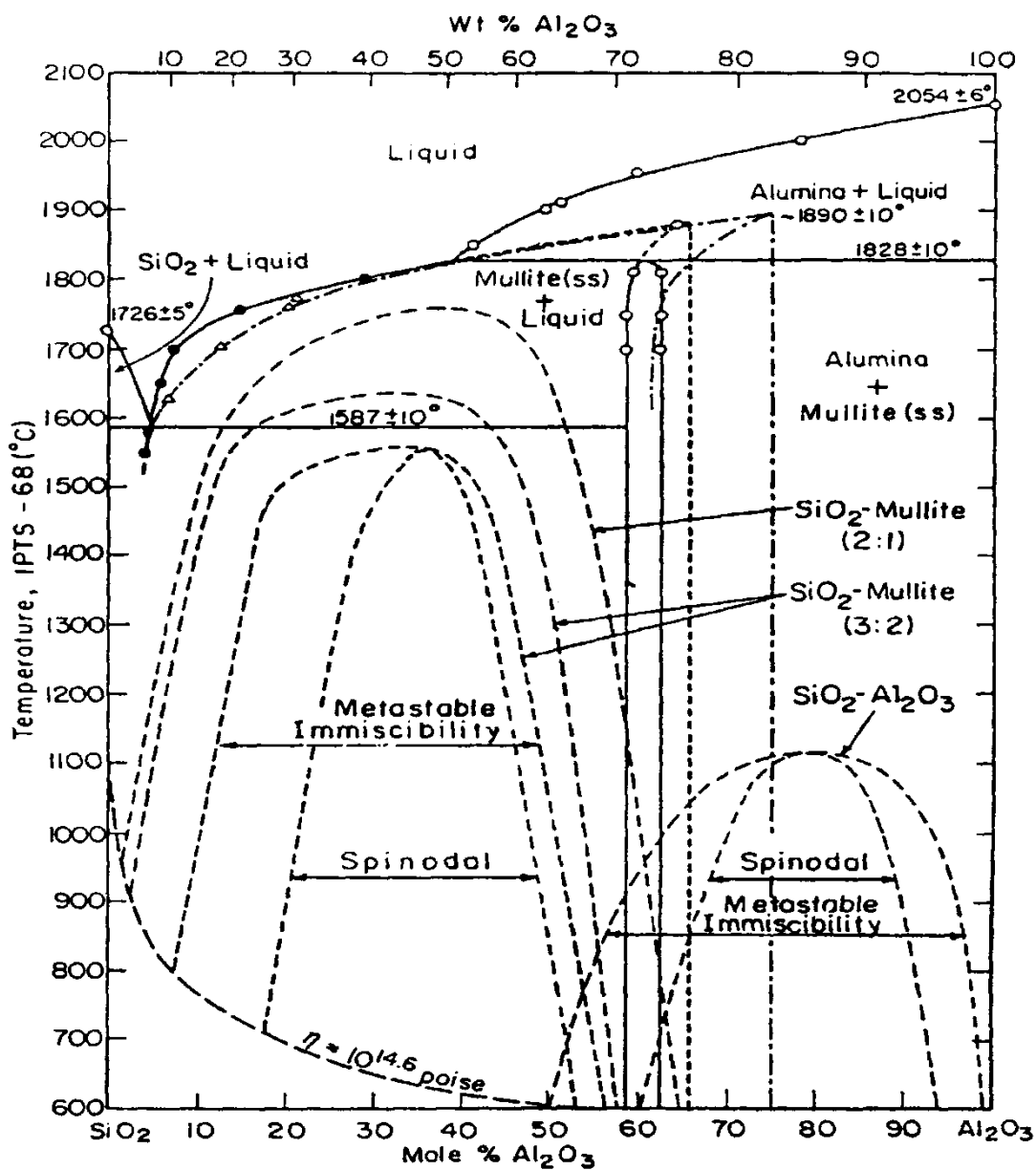


Рис. 1.13. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по С. Рисбуду и Д. Паску [251]

Решение этого вопроса находится в причинно-следственной взаимосвязи с закономерностями вариантов лабильных диаграмм состояния этой же системы. В этих вариантах муллит не образуется, а их реализация обеспечивается условиями быстрого нагрева, при которых, по данным автора [11], могут образовываться эвтектики: с участием α -кристобалита и даже с участием α -кварца.

Необходима консолидация различных воззрений материаловедов на характер и температуру плавления муллита. По мнению автора [11], на практике могут реализовываться варианты диаграммы состояния с конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением муллита, а также лабильные варианты без образования муллита. Но причины такой многовариантной реализуемости не отмечаются, и не оговаривается при каких условиях можно применять каждый из вариантов, чем обосновывается мотивация технологического выбора требуемого варианта для прогнозирования фазового состава при синтезе материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В публикации [46] причина проявления конгруэнтного характера плавления муллита рассматривается с позиций возможности перегрева образцов, а при длительном нагреве не исключают возможность избирательного улетучивания кремнезема ввиду его восстановления до окисного состояния и смещения состава в область избытка глинозема.

По мнению автора [46], в случае медленного нагрева может имитироваться картина, типичная для инконгруэнтного процесса плавления, а муллит предлагается рассматривать как пример соединения с пограничным конгруэнтно-инконгруэнтным плавлением. В исследовании [232] экспериментально фиксировалось плавление образцов с составом $\text{Al}_6\text{SiO}_{11}$, которые при 1890°C подвергались перитектическому взаимодействию, а строго муллитовые составы плавилась конгруэнтно. В представленном варианте диаграммы состояния (рис. 1.14, 1.15) [232] область сосуществования муллита с расплавом смыкается с перитектической горизонталью (пересечение кривых ликвидуса отвечает перитектике, а вертикаль состава муллита изогнута в сторону состава глинозема и лишь немного удалена от точки перитектики, что фактически отвечает возможности развития перитектического взаимодействия выше 1587°C – температуры солидуса кремнеземистой области системы). Наряду с методичностью и тщательностью обработки экспериментальных данных и результатов исследований в работе [232] нет анализа необходимого влияния кинетических и стерических факторов на достигаемые фазовые равновесия, а причины изгиба вертикали муллитового состава не обсуждены и не выявлены. В работе [243] представлен хронологически упорядоченный обзор наиболее важных публикаций по

системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и предлагается эмпирический критерий выбора соответствующего варианта диаграммы состояния.

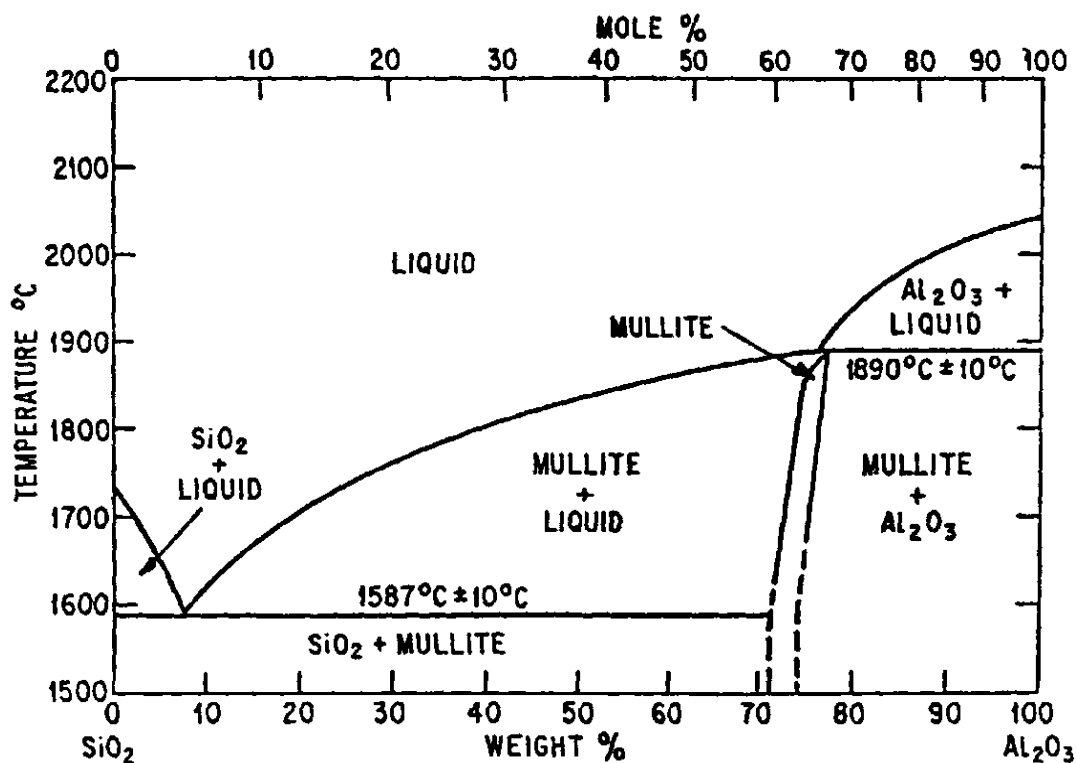


Рис. 1.14. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ по Ф. Клюгу, С. Прохазке и Р. Доремусу [232]

В качестве критерия предложено ориентироваться на наличие или отсутствие корунда (α -модификация глинозема) в исходных составах. При наличии корунда следует применять вариант (рис. 1.16) с инконгруэнтным плавлением муллита при 1828 °С, а при отсутствии корунда в исходных композициях (применение золь-гельных прекурсоров или γ -модификации Al_2O_3) – вариант с конгруэнтным плавлением муллита (рис. 1.17).

Критериальный подход выбора соответствующего варианта диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [243] не отличается прогрессивностью в поиске фундаментальных закономерностей ее строения и не выявляет причин многовариантной реализуемости этой системы.

Вместе с тем, в исследовании [243] сделан рациональный шаг в анализе немонотонного характера твердофазного синтеза муллита через образование твердых растворов.

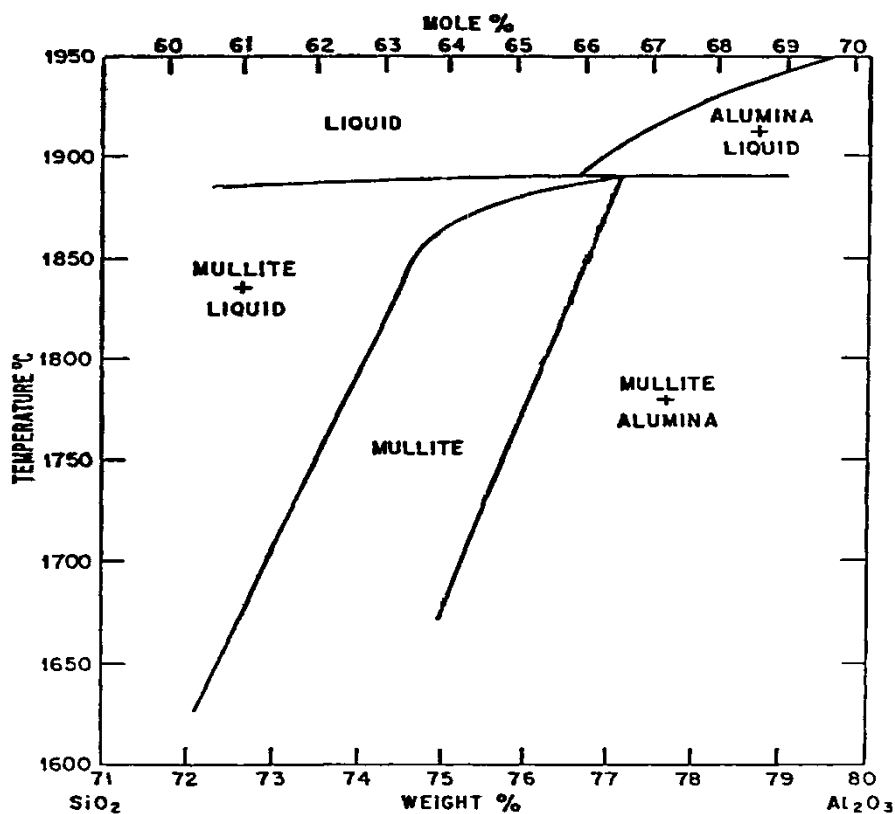


Рис. 1.15. Участок диаграммы состояния системы Al_2O_3 – SiO_2 (муллитовая область) по Ф. Ключу, С. Прохазке и Р. Доремусу [232]

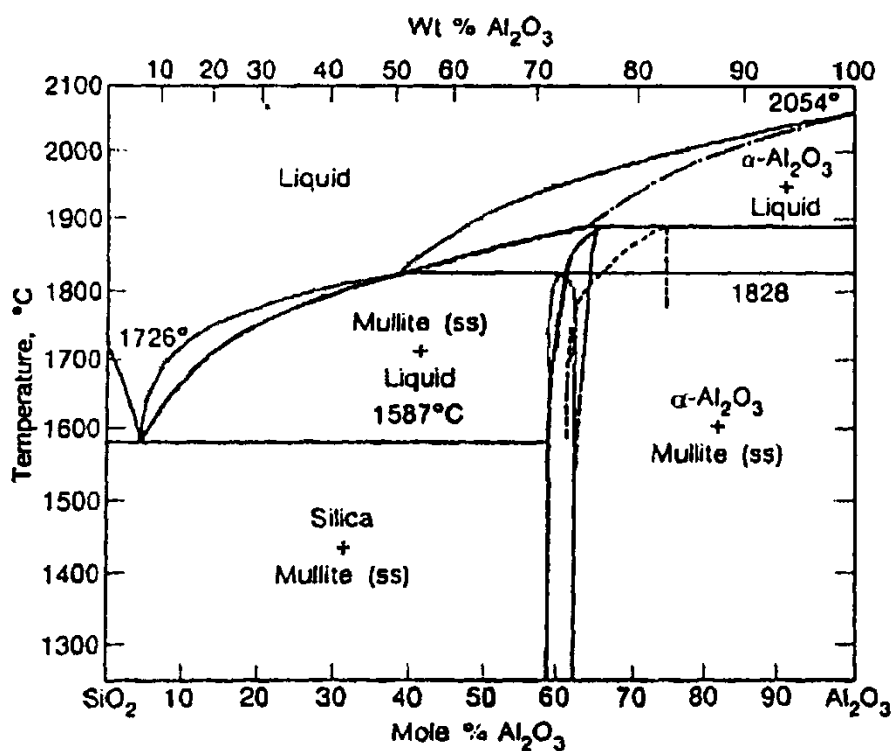


Рис. 1.16. Предложенный вариант диаграммы состояния системы Al_2O_3 – SiO_2 , применимый при наличии α - Al_2O_3 в исходных составах [243]

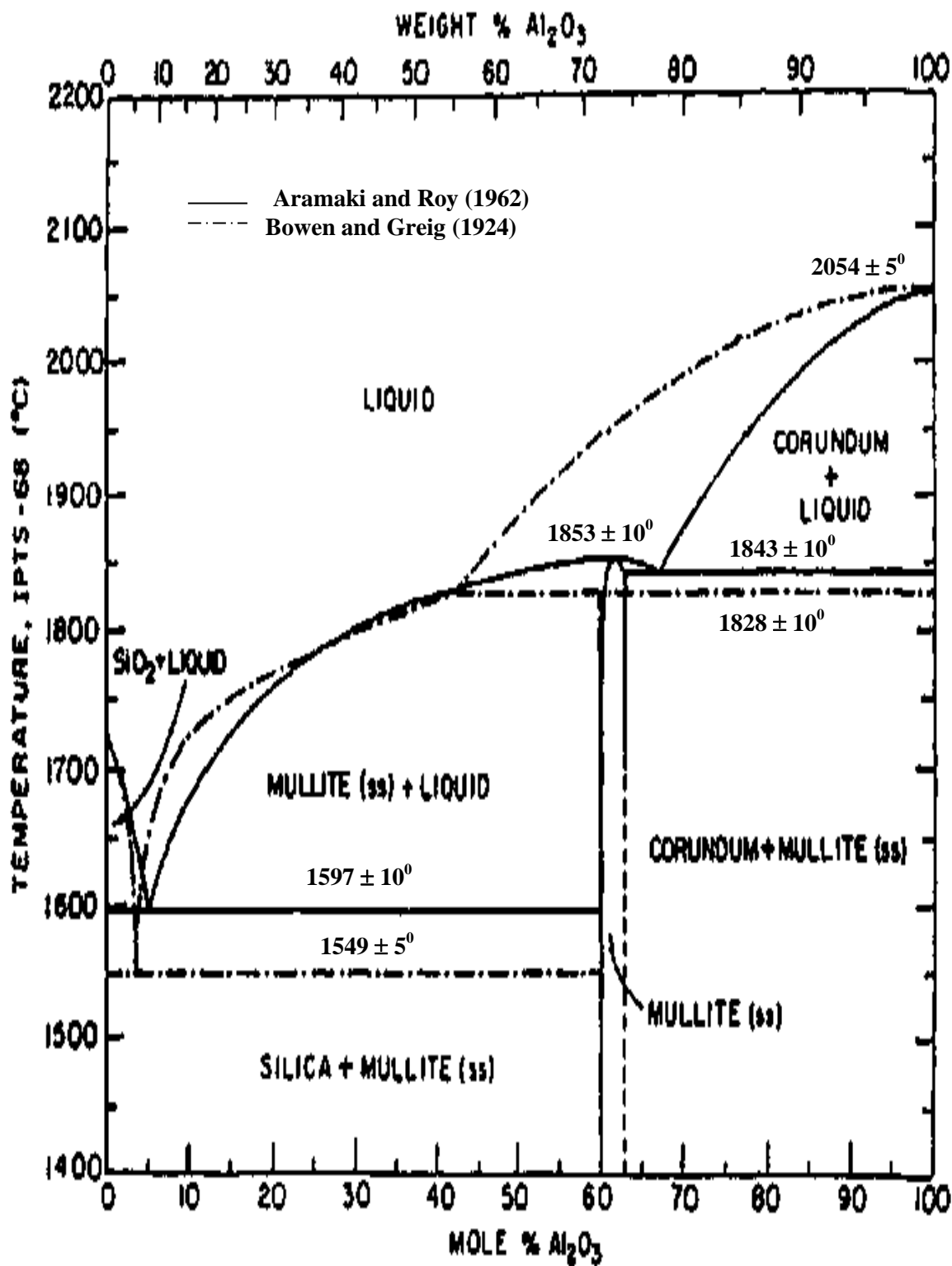
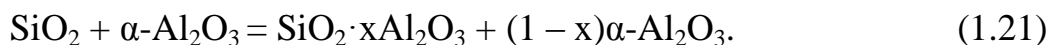
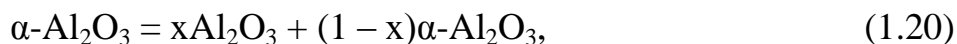
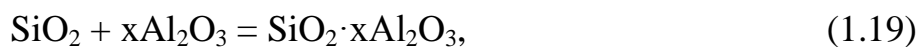


Рис. 1.17. Предложенный вариант диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, применимый при отсутствии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в исходных составах [243]

Ветвление твердофазного процесса, по мнению автора [243], обусловлено параллельным «растворением молекул» Al_2O_3 в SiO_2 (реакция 1.19) и образованием молекул Al_2O_3 при диссоциации поверхности кристалла (реакция 1.20), что суммарно (реакция 1.21) отображает процесс твердофазного взаимодействия:



Вопрос наличия аномалий в процессах муллитообразования помимо общенаучного интереса непосредственно связан с получением материалов с уникальными свойствами, причем, практические интересы оказываются доминирующими и диктуют широкомасштабные исследования с использованием современных методов физико-химического анализа. В работе [222] при изучении кристаллизации (1 500 °С от 4 до 96 часов) отпрессованных образцов, а затем спеченных при 1 600 °С (2 часа) алюмосиликатных порошков из золь-гель прекурсов (содержание SiO_2 от 5,3 до 16,4 %), зафиксированы аномалии, связанные с образованием кристобалита и соответствующими объемными изменениями.

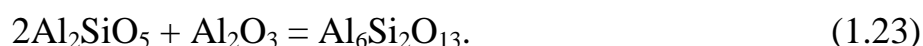
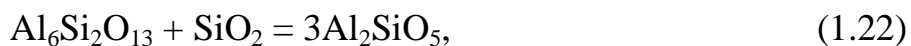
Сделано предположение [222], что осуществляется образование кристобалита из стеклофазы, сформированной за счет наличия эвтектики при 1 587 °С. С применением метода дифференциально-термического анализа изучена кинетика кристаллизации высокоглиноземистых волокон (содержание Al_2O_3 79 масс. %) [242] и установлена немонотонность процесса трансформации стекла при 1 178 – 1 199 °С с началом кристаллизации муллита в интервале температур 1 243 – 1 263 °С и ее максимальным развитием при 1 265 – 1 295 °С. Аномалии микроструктуры и процессов образования минералов силлиманитовой группы, не менее характерны, что обуславливает дополнительные проблемы в изучении системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [21; 230].

Для кианита отмечается сходство отдельных спектров оптических функций с таковыми у кварца и корунда, что объясняют возбуждением 2p и 2s электронов кислорода и особой ролью тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ в формировании зонной структуры кианита. В андалузите обнаружены зоны неоднородности структуры и разупорядочения типа смещения двух частей элементарной ячейки на половинное значение параметра кристаллической решетки «с» [230]. При этом зона неоднородности формируется между слоями, расположенными вдоль кристаллографических направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ из-за характерной особенности – очень малого расстояния между кислородными позициями вдоль оси «с».

Комплекс рентгенографических методов (прецессия и Вейсенберга) в сочетании с электронной микроскопией прямого изображения решетки [230] поз-

волил установить параметры кристаллической решетки силлиманита, нм: $a = 0,7485$; $b = 0,7670$; $c = 0,5770$ и неомогенность структуры из-за прорастания двух типов доменов – кристаллической сверхструктуры и сегрегации тонких игл (ориентированных параллельно оси «с» со статистическими разворотами относительно осей «а» и «в»). Идентифицирована и примесь неизвестного силиката, параметры кристаллической решетки которого близки к силлиманиту по параметрам «а» и «с», но значение параметра «в» – меньше. С учетом отмеченного, сделан вывод [230], что неоднородность микроструктуры имеет вторичный характер образования, возникая на основе иной первичной фазы, сходной по строению с силлиманитом.

Выполнены термодинамические расчеты [84] для установления термодинамической стабильности муллита в комбинации с кремнеземом по отношению к силлиманиту и муллита по отношению к силлиманиту в комбинации с корундом:



При проведении расчетов вынужденно ограничивали точность расчетов в низкотемпературной области, не учитывая фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и фазовые переходы соединений силлиманитовой группы из-за их достаточно низких энергетических характеристик (на пределе или даже ниже пределов погрешности многих экспериментальных методов их определения) и недостаточной надежности термодинамических данных. Вместе с тем полагали, что наиболее важные особенности фазообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обусловлены энергетикой фазовых переходов кремнезема и учитывали с максимальной точностью их специфику: β -кварц при 848 К переходит в α -кварц (изменение энтальпии перехода 359,824 Дж/моль), а α -кварц в интервале температур 1 143 – 1 373 К через частичную аморфизацию претерпевает превращение (подобно фазовому переходу 2-го рода) в α -кристобалит (изменение энтальпии перехода 837 Дж/моль) [10]. Применяемые при расчетах исходные данные представлены в табл. 1.1.

Результаты расчетов свободной энергии Гиббса (ΔG) при нормальном давлении представлены в табл. 1.2 и указывают, что реакция (1.22) термодинамически возможна во всем исследованном интервале температур 850 – 1 380 К, а реакция (1.23) – выгодна лишь выше 1 187 К.

Следовательно, силлиманит нельзя считать высокобарическим соединением, так как он имеет более высокую термодинамическую вероятность образования и предшествует образованию муллита.

Таблица 1.1

Исходные термодинамические данные

№	Соединение, название	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/моль·К		
				a	b	c
1	SiO ₂ , β-кварц	910,8568	41,84	46,94448	34,3088	11,2968
2	SiO ₂ , α-кварц	-	-	60,331788	8,122392	-
3	SiO ₂ , α- кristобалит	-	-	60,2496	8,53536	-
4	Al ₂ SiO ₅ , силлиманит	2588,2224	95,8136	164,4312	33,63936	46,10768
5	Al ₂ O ₃ , корунд	1676,0577	50,92	115,02	11,8	35,06
6	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , муллит	6816,9912	269,57512	454,29872	66,1072	125,3108

Таблица 1.2

Результаты расчетов ΔG для соединений и реакций (1.22), (1.23)

Соединения и реакции	Значения ΔG, кДж/моль, при температурах, К					
	850	1150	1250	1360	1370	1380
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-7184,8	-7424,8	-7514,3	-7617,7	-7627,4	-7637,0
Al ₂ O ₃	-1753,0	-1807,0	-1827,4	-1850,9	-1853,1	-18553
Al ₂ SiO ₅	-2721,2	-2809,4	-2842,5	-2880,8	-2884,3	-2887,9
SiO ₂	-965,1	-981,0	-985,6	-991,4	-991,9	-992,5
(1.22)	-13,7	-22,4	-27,6	-33,3	-33,6	-34,2
(1.23)	+10,6	+1,0	-1,9	-5,3	-5,7	-5,9

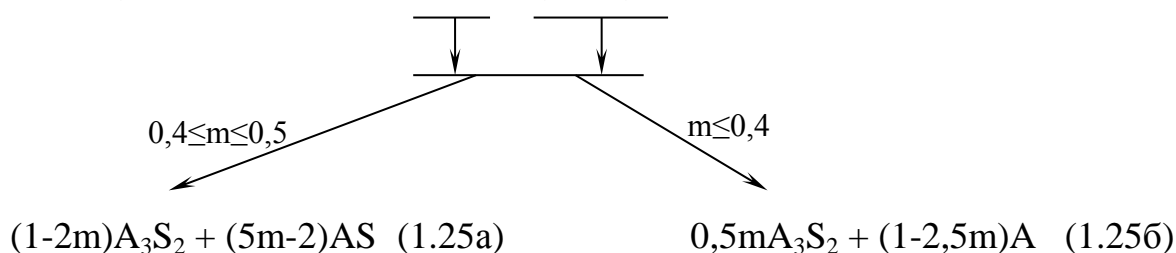
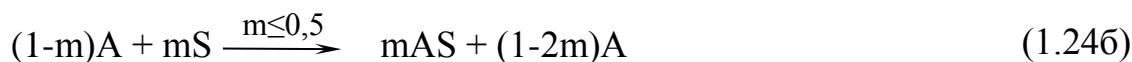
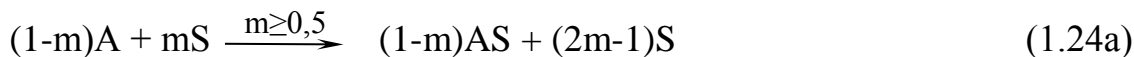
Синтез муллита через предшествующее образование силлиманита подтвержден экспериментально научной школой силикатчиков Бобковой Н. М. [142].

Из результатов термодинамических расчетов следуют еще два важных вывода:

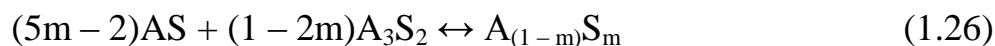
- в глиноземистой области системы Al₂O₃ – SiO₂ возможны два пути синтеза муллита, зависящие от лимитирования взаимодействия недостатком SiO₂ в исходной смеси (соответственно избытком Al₂O₃ в продуктах реакций) или от лимитирования взаимодействия недостаточным количеством промежуточно образовавшегося силлиманита;

- при избытке SiO₂ в исходной реакционной смеси синтез муллита не характерен и его образование может быть реализовано лишь при взаимодействии промежуточно образовавшегося силлиманита с исходным корундом, который по каким-либо причинам не вступил в реакцию с кремнеземом.

Схематически сделанные выводы можно представить следующими уравнениями химических реакций, где m – коэффициент, изменяющийся в пределах от 0 до 1 и характеризующий соотношение исходно взаимодействующих оксидов (в мольных долях):



Представленная схема безальтернативна, однако в ней учтены только стехиометрические соединения. Взаимодействия, адекватные реальным процессам, должны учитывать возможность образования твердых растворов. Такая схема взаимодействий в качестве императива работы [84] предложена в аналитической форме в виде многостадийных реакций. Единственным детерминирующим фактором при этом принято наличие в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ взаимодействия перитектоидного типа:



где коэффициент m строго определен параметром стехиометрии твердого раствора $A_{(1-m)}S_m$, находящегося в подвижном равновесии с муллитом и силлиманитом.

Постулированное перитектоидное взаимодействие (1.26) в наиболее полной форме отображает наличие строгой взаимосвязи между двумя двойными оксидными соединениями и твердым раствором (в общем виде записи твердых растворов замещения) через коэффициент нестехиометрии, одновременно являющийся концентрационным параметром исходных оксидов в системе $Al_2O_3 - SiO_2$.

Схема твердофазных многостадийных реакций в субсолидусной области системы $Al_2O_3 - SiO_2$ с учетом возможности образования твердых растворов представлена на рис. 1.18.

$$(1 - m)A + mS \xrightarrow{m \geq 0,5} (1 - m)AS + (2m - 1)S \quad (1.27a)$$

$$\frac{1 - m}{5m - 2} A_{(1-m)}S_m + \frac{(1 - m)(2m - 1)}{5m - 2} A_3S_2 \quad (1.27б)$$

$$\frac{3(1 - m)(2m - 1)}{5m - 2} AS + \frac{3(2m - 1)^2}{5m - 2} S \quad (1.27в)$$

$$\frac{1 - m}{5m - 2} A_{(5m-2)}S_{(7m-3)} \quad (1.27г)$$

$$(1 - m)A + mS \xrightarrow{0,4 \leq m \leq 0,5} mAS + (1 - 2m)A \quad (1.28a)$$

$$(1 - 2m)A_3S_2 + (5m - 2)AS \quad (1.28б)$$

$$A_{(1-m)}S_m \quad (1.28в)$$

$$(1 - m)A + mS \xrightarrow{m \leq 0,4} mAS + (1 - 2m)A \quad (1.29a)$$

$$0,5mA_3S_2 + (1 - 2,5m)A \quad (1.29б)$$

$$\frac{0,5m}{1 - 2m} A_{(1-m)}S_m + \frac{0,5m(2 - 5m)}{1 - 2m} AS \quad (1.29в)$$

$$\frac{0,25m(2 - 5m)}{1 - 2m} A_3S_2 + \frac{0,5m(2 - 5m)}{1 - 2m} AS \quad (1.29г)$$

$$\frac{0,5m}{1 - 2m} A_{(4-8,5m)}S_{2(1-2m)} \quad (1.29д)$$

Рис. 1.18. Схема твердофазных взаимодействий в системе $Al_2O_3 - SiO_2$

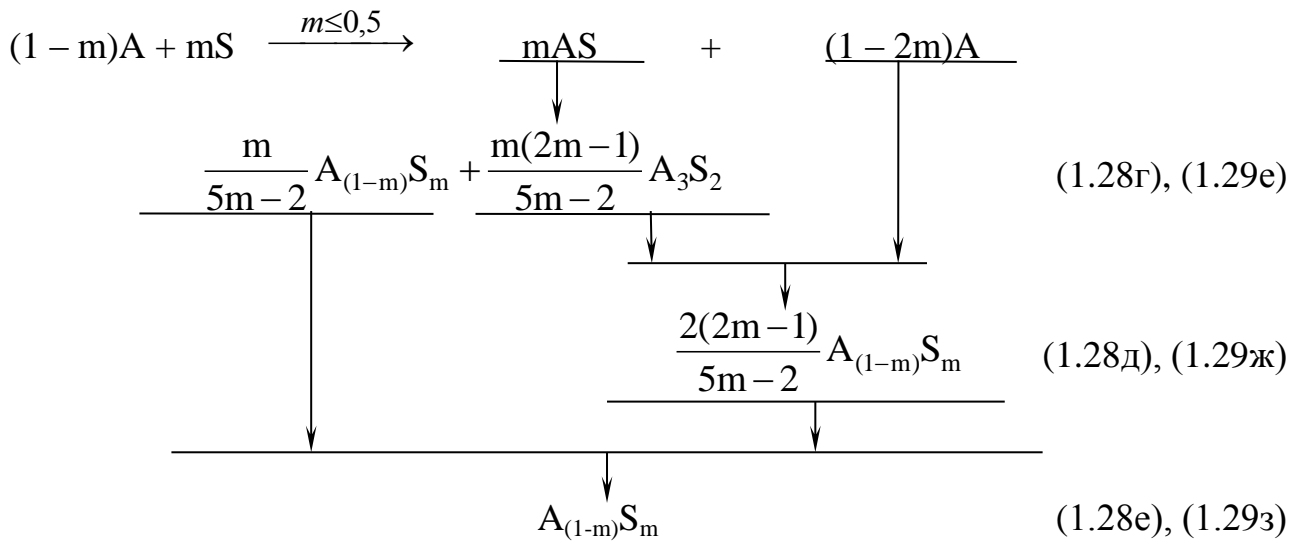
Особенности твердофазных взаимодействий в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ согласно схеме (рис. 1.18) при различных значениях коэффициента m подробно анализировались [84]. При этом отмечено важное обстоятельство о немонотонном характере изменения количества синтезирующихся фаз, что явно устанавливается простым математическим анализом экстремумов у функций, отвечающих алгебраическим выражениям стехиометрических коэффициентов: в кремнеземистой области ($m \geq 0,5$) максимальное количественное соотношение муллита и силлиманита может обеспечиваться при $m \sim 0,645$ (точнее, при $m = 0,4 + 0,1 \cdot 6^{0,5}$), что фактически согласуется с экспериментально фиксируемой концентрационной координатой 36 мол. % вершины купола фазового распада твердых растворов по данным исследования [55]; в высококремнеземистой области ($m \leq 0,4$) аналогичный максимум отмечается при $m \sim 0,276$ (точнее, при $m = 0,5 - 0,1 \cdot 5^{0,5}$), а при $m \sim 0,361$ (точнее, при $m = 0,5 - 13^{0,5}/26$) характерен локальный минимум в количестве избыточного корунда. Кроме того, минимумы, отвечающие наименьшей вероятности нахождения в продуктах реакций избыточного кремнезема и глинозема, отмечаются при $m = 0,5$ и $0,4$, при которых продукты взаимодействия в реакциях (1.27) – (1.29) представлены только силлиманитом и только муллитом, соответственно.

В работе [84] предложено объяснение экспериментально отмечаемому факту наличия купола фазового распада в глиноземистой области системы $Al_2O_3 - SiO_2$ [11]. Причина наличия купола фазового распада рассматривается в контексте того, что в отличие от термодинамической невыгодности фазового распада силлиманита на муллит и кремнезем, фазовый распад силлиманита на муллит и твердый раствор термодинамически возможен из-за компенсирующей роли в общем изменении свободной энергии Гиббса избыточных термодинамических функций смешения.

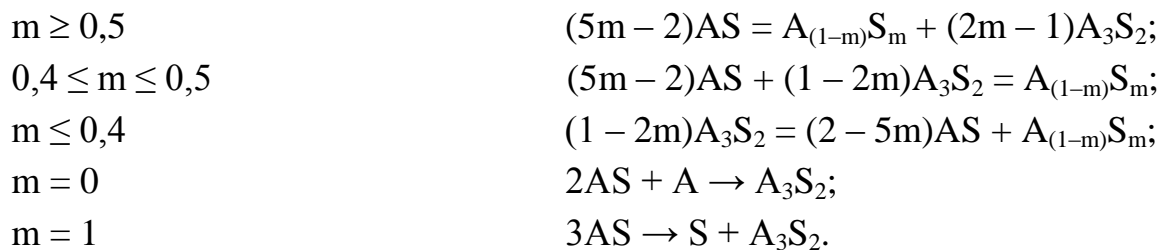
Поэтому параллельно с развитием твердофазных реакций схемы (рис. 1.18) в глиноземистой области возможна реализация реакций по схеме, представленной ниже.

Вершина купола фазового распада твердых растворов в глиноземистой области, формирующихся по двухстадийной схеме реакций (1.28г), (1.29е) и (1.28д), (1.29ж), соответствует 72,4 мол. % Al_2O_3 – установленному [84] экстремальному значению $m \sim 0,276$.

Вершина купола фазового распада твердых растворов в кремнеземистой области определена концентрацией 35,5 мол. % Al_2O_3 в соответствии с установленным [84] экстремумом $m \sim 0,645$.



Отметим, что в обменных реакциях типа (1.26) есть дополнительные резервы получения новообразований наноразмерного уровня дисперсности, так как механизм эвтектоидно-перитектоидного взаимодействия зависит от значения параметра m :



Учитывая общие особенности субсолидусного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$, проявляющиеся в формировании куполов фазового распада и в кремнеземистой и в глиноземистой областях системы (см. рис. 1.13), а также вышеприведенную изменчивость механизма реакции (1.26), – элементы субсолидусного строения можно отобразить на условной векторной диаграмме, в которой направление векторов от исходных ингредиентов к продуктам взаимодействия (1.26) при различных значениях m (рис. 1.19).

Векторная диаграмма послужила основой для разработки варианта диаграммы состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$, реализующего обменное твердофазное взаимодействие (1.26).

Для сохранения наглядности на построенном варианте диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 1.20) в глиноземистой части отображена только спинодаль, ограничивающая лабильные области твердых растворов (тв. р-р 3 на рис. 1.20).

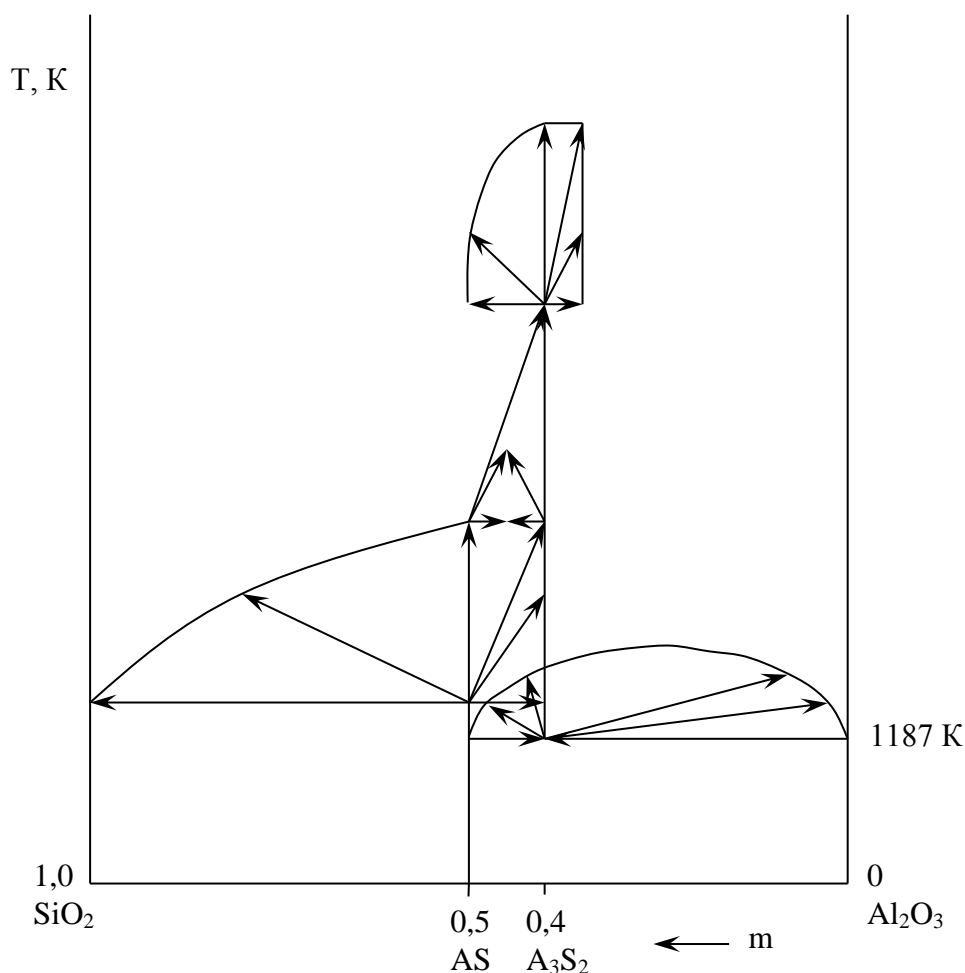


Рис. 1.19. Условная векторная диаграмма развития перитектоидного взаимодействия (1.26) в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В кремнеземистой области сплошной линией отмечена бинадаль, ограничивающая метастабильные твердые растворы, а пунктиром обозначена спинадаль, определяющая составы абсолютно неустойчивых твердых растворов. Горизонталь между областью существования образующихся по реакции (1.27б) твердых растворов 1 и областью метастабильных твердых растворов 2 (рис. 1.20), образующихся по реакции (1.27г), является коннодой между кремнеземом и силлиманитом и отвечает температуре окончания фазового перехода α -кварц \rightarrow α -кристобалит, а также началу преимущественного развития реакции 1.27г. По данным [11] температура начала отмеченного фазового перехода составляет 1373 К, но она принята несколько выше 1373 К для соотнесения ее с температурой вершины купола фазового распада твердых растворов в глиноземистой области системы по диаграмме, представленной в работе [251]. Температура начала образования твердых растворов 1 (рис. 1.20) принята 1187 К, а начало отмеченного фазового перехода, по данным [11], наблюдается при 1143 К.

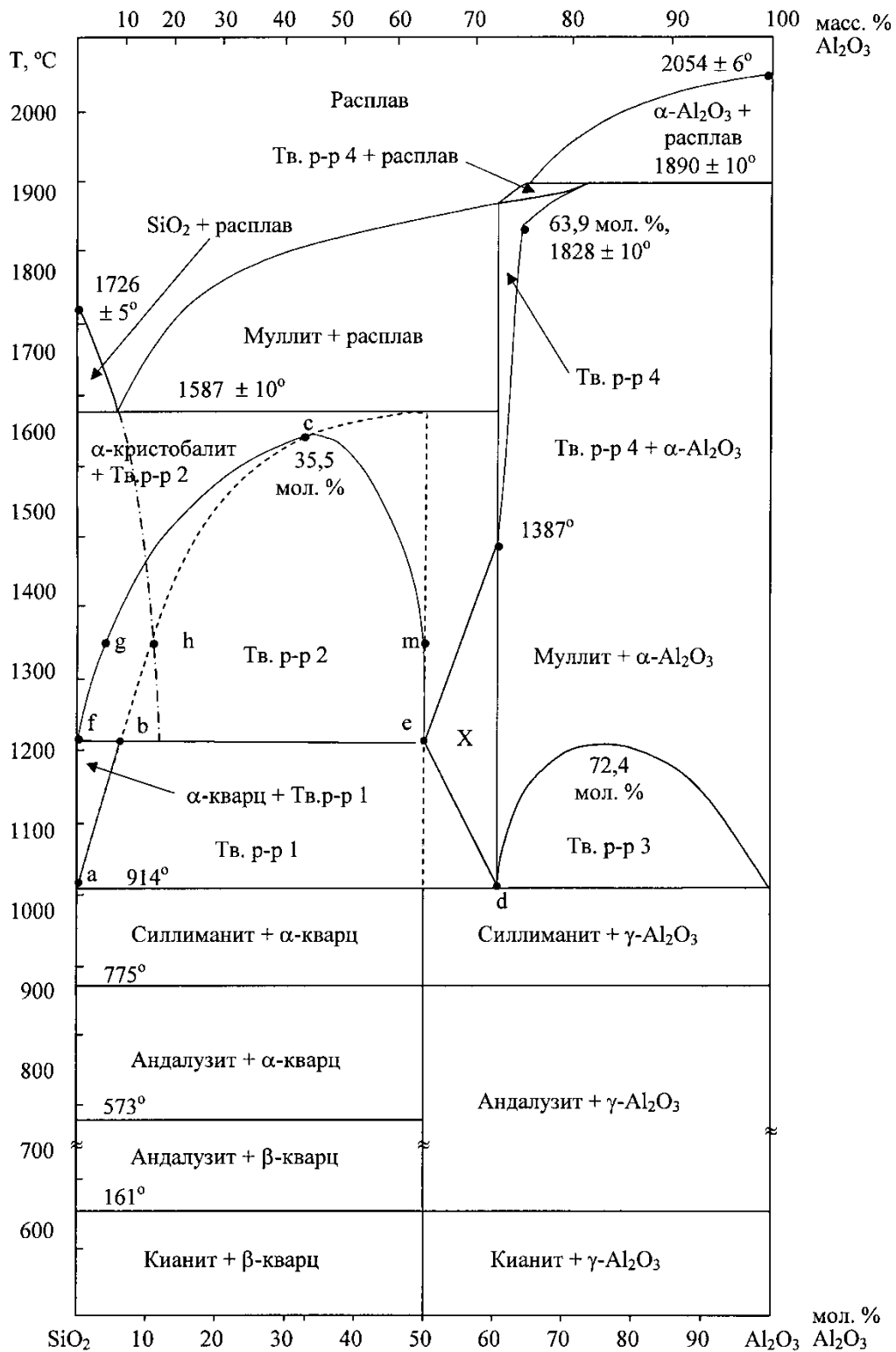


Рис. 1.20. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Температура 1 187 К отвечает началу реакции (1.23), но должна быть уточнена в дальнейших исследованиях, так как не исключена погрешность в ее определении из-за неучтенности в термодинамических расчетах фазовых переходов между соединениями силлиманитовой группы и $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода для глинозема.

Для составов $0,4 \leq m \leq 0,5$ характерным графическим элементом субсолидусного строения является треугольная по форме область X, ограничивающая смесь химически взаимодействующих фаз в соответствии с реакцией (1.26). Одна из вершин этой треугольной области отвечает составу силлиманита и принятой температуре окончания фазового перехода α -кварца \rightarrow α -кристобалит несколько выше 1 373 К. Две другие вершины принадлежат вертикальной прямой, отвечающей составу муллита при 1 660 и 1 187 К. Первая температура принята по результатам анализа состава муллитовых твердых растворов в фазовых композициях $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 1.20) [174], а температура 1187 К соответствует началу реакции (1.23). В глиноземистой области ($m \leq 0,4$) при температуре выше 1 660 К реакция (1.26) идет в направлении фазового распада муллита на твердый раствор 4 состава $A_{(1-m)}S_m$ и силлиманит, что соответствует стадии (1.28в) (рис. 1.18). Но преимущественное развитие при температуре выше 1 660 К приобретает реакция (1.29г), в связи с чем силлиманит выступает в качестве промежуточного продукта взаимодействия и происходит активное нарастание количества образующегося муллита. При этом состав твердого раствора 4 изменяется в соответствии с круто восходящей кривой (рис. 1.20). С 2 101 К преимущество в скорости развития приобретает стадия (1.29д) и поэтому количество образующегося по реакции (1.29г) муллита начинает резко сокращаться. Наряду с этим состав твердого раствора $A_{(1-m)}S_m$ изменяется на состав $A_{(4-8,5m)}S_{2(1-2m)}$, чему на рис. 1.20 соответствует точка перегиба при концентрационной координате 63,9 мол. % Al_2O_3 , определенная по экстремуму при $m \approx 0,361$.

На рис. 1.20 не ограничивали образующиеся твердые растворы составом Al_4SiO_8 по причине, указанной в работе [84] при анализе реакции (1.29), продолжив пограничную кривую до состава Al_6SiO_{11} , соприкасающуюся с солидусом глиноземистой области при установленной в работе [232] температуре 2 163 К. Возможно, что кривая границы составов таких твердых растворов имеет еще более пологий характер, так как нет логических ограничений на достижение ими предельного состава вплоть до корунда.

Характер взаимодействий перитектоидного типа в субсолидусной области системы и экспериментально отмечаемые перитектические реакции для вы-

сокоглиноземистых составов в исследовании [232] свидетельствуют о перитектическом варианте диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в концентрационной области более 60 мол. % Al_2O_3 (рис. 1.20). По мнению [84], точка перитектики должна быть близка составу Al_4SiO_8 , что соответствует выводам работ [232; 243]. По представленной на рис. 1.20 диаграмме состояния муллит плавится конгруэнтно около 2 123 К, а твердый раствор состава Al_4SiO_8 – около 2 143 К. Указываемый на диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [232] изгиб вертикали состава муллита в сторону глинозема обусловлен, согласно воззрениям [84], влиянием кинетических параметров экспериментов, так как при достаточно высокой скорости нагрева реакционной смеси может обеспечиваться плавление промежуточно образующегося по реакции (1.29в) силлиманита, фактически лабильного выше температуры солидуса кремнеземистой области, из-за более медленной скорости его расходования по твердофазной реакции (1.29г). Особую значимость этот фактор приобретает выше 2 101 К, когда фактически осуществляется активное растворение муллита в твердом растворе по реакции (1.29д) и плавление ранее образованного промежуточного силлиманита может отображаться метастабильным вариантом диаграммы состояния, подобной [232], со смыканием поля кристаллизации муллита кремнеземистой области системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с полем перитектических твердых растворов в ее глиноземистой области.

Представленная диаграмма состояния (рис. 1.20) позволяет дать трактовку возможности образования низкотемпературных лабильных эвтектик для составов кремнеземистой области, что анализировалось автором в работах [19; 84; 185] и на рис. 1.20 отмечена пересечением пунктирной и штрихпунктирной кривых.

Субсолидусное строение адекватно реальным процессам фазообразования, что проверено сопоставлением [19; 140; 185] известных экспериментальных особенностей термической эволюции фазового состава каолинита с результатами визуально-политермического анализа пути его плавления в соответствии с построенной диаграммой состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 1.20).

Технологические перспективы варианта диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 1.20), основанные на возможности рассматривать муллит и силлиманит в качестве индивидуальных соединений, являющихся предельными составами твердых растворов и образующихся в эвтектоидно-перитектоидном твердофазном взаимодействии (1.26), реализованы при выборе эффективного режима обжига огнеупорной глины с целью повышения степени ее муллитизации [26]. Основные результаты исследования [26] по муллитизации огнеупорной глины марки ДН-0 приводятся ниже.

В глинах Ново-Райского месторождения (ТУ 14-8-138-75) содержание оксидов изменяется в зависимости от марки в пределах (масс. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 33,0$; $\text{SiO}_2 40,7 \div 50,0$; Fe_2O_3 и $\text{TiO}_2 \leq 1,3$; $\text{CaO} 0,5 \div 0,7$; $\text{MgO} 0,1 \div 0,7$; K_2O и $\text{Na}_2\text{O} 0,8 \div 1,5$; потери при прокаливании $4,2 \div 7,0$. В проводимых исследованиях применяли наиболее обогащенную по глинозему марку глин ДН-0, минералогический состав которой (масс. %): каолинит совместно с галлуазитом и гидрослюдой – 87,5; кварц – 9,5; гипс – 0,1; органическое вещество – 0,8; другие минералы – 2,1. Кусковая проба глины отобрана с восточного карьера месторождения и имеет серый цвет. На сколах блеск глины слабый жирный, на срезах – отчетливо жирный. Однотонность цвета нарушается темно-серыми и светло-серыми включениями, овальными по форме с размерами от 1,5 до 30 мм. Имеются разориентированные, слабо раскрытые трещины, окрашенные дисперсными гидроксидами железа буровато-красного цвета. Редко отмечаются углефицированные растительные остатки. Для приготовления образцов применяли высушенную глину в высокодисперсном состоянии: остаток на сите № 0063 (ГОСТ 3584-73) 2,3 масс. %, а содержание фракции менее 1 мкм – 61,0 масс. %. Образцы цилиндрической формы (диаметр 20 мм, высота 20 мм) формовали из глины влажностью 6 % двусторонним прессованием (давление 30 МПа) в металлической форме, сушили при нормальных условиях в течение 24 час. и обжигали по различным режимам с последующей воздушной закалкой.

Степень муллитизации материала обожженных образцов анализировалась по результатам рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН – 3 м ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ – излучение, фильтр никелевый, анодное напряжение – 35 кВ, анодный ток – 20 мА). Относительное содержание муллита определялось по соотношению площадей дифракционных максимумов, отнесенных к их ширине на половине высоты, с межплоскостным расстоянием 0,539 нм (кристаллографическая плоскость 110). Этот дифракционный максимум свободен от наложения других максимумов у кристаллических соединений, которые могут присутствовать в синтезируемых материалах образцов. Он отсутствует в дифракционной картине силлиманита, который очень близок по кристаллографическим характеристикам к муллиту и маскируется последним на рентгенограммах. Кроме того, дифракционный максимум ($d = 0,539$ нм) достаточно хорошо разрешим на дифрактограммах при описанных условиях проведения рентгенофазового анализа.

Степень интегральной упорядоченности структуры в кристаллах муллита выражали в количественном виде коэффициентом кристалличности, подобно индексу кристалличности каолинита по Хинкли [51; 146; 149]. Этот коэффици-

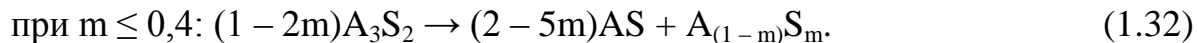
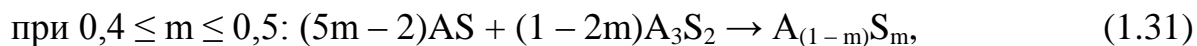
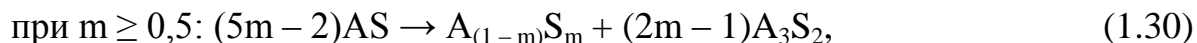
ент представляет собой отношение суммы высот двух дифракционных максимумов (межплоскостные расстояния, нм: 0,3428 и 0,3390), отвечающие кристаллографическим плоскостям 120 и 210 исследуемого муллита, к общей высоте дуплета, характерного для области значений двойных Брэгговских углов от 25,75 до 26,5.

По соотношению площадей аморфных гало на дифрактограммах количественно оценивали степень аморфности материала, определяющуюся наличием в нем гомогенных твердых растворов и кристаллических фаз, не обеспечивающих рентгеновской дифракции из-за малых размеров и несовершенства габитуса.

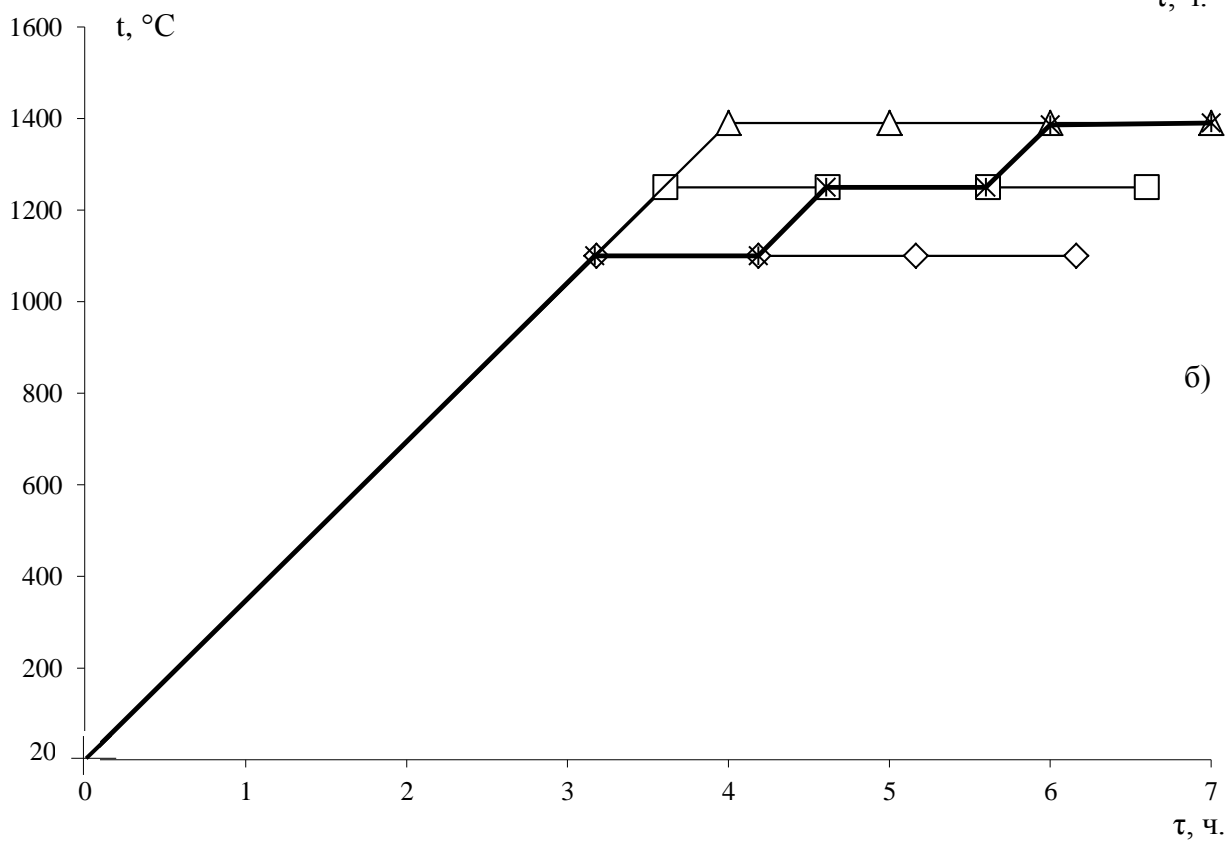
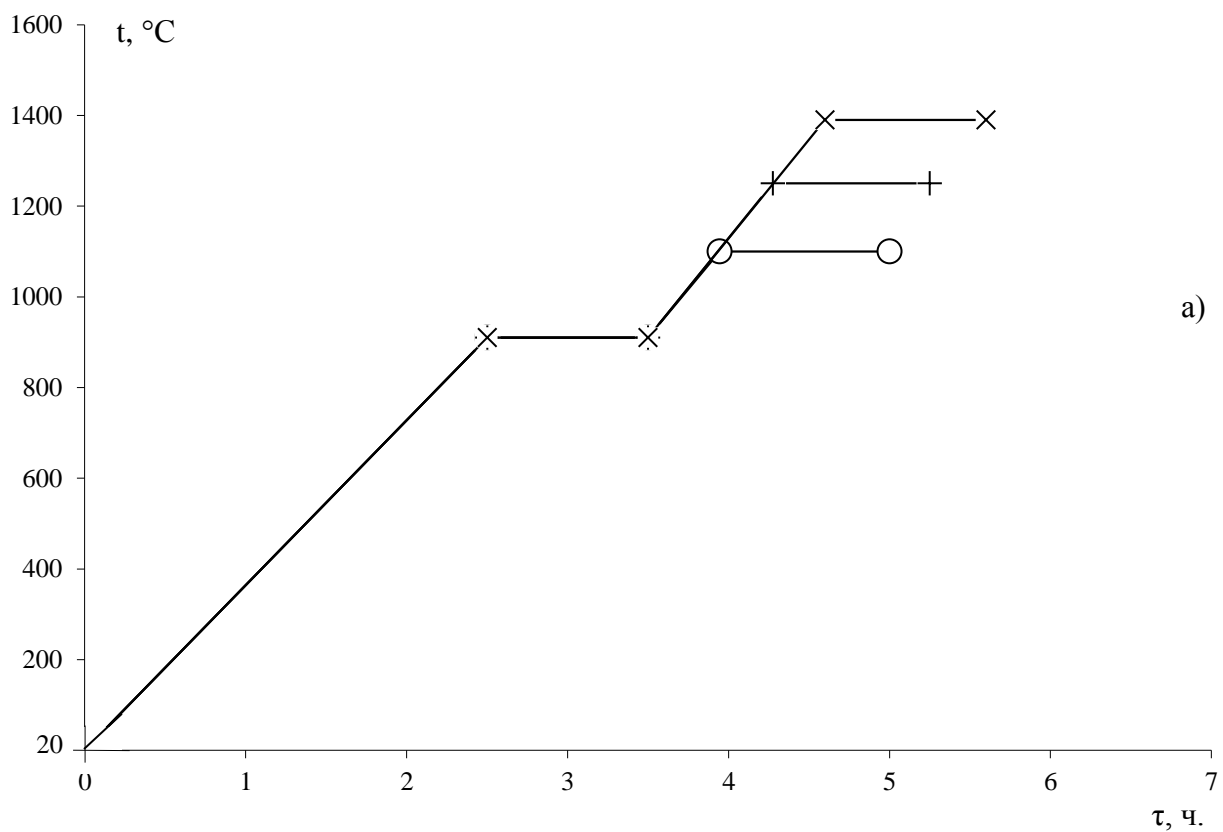
Степень полноты процесса трансформации кремнеземистой составляющей глины в ходе обжига оценивали по изменению интенсивности характеристического рефлекса ($2\theta \approx 21^\circ$), относящегося к остаточному кварцу.

Обжиг образцов осуществляли по трем различным типам режимов, в каждом из которых окончательная температура ограничивалась значениями 1 100, 1 250 и 1 390 °С. Режимы обжига первого типа, имеющие ступень выдержки при 910 °С в течении 1 часа, изображены на рис. 1.21а. Второй тип режимов обжига отличается отсутствием изотермической выдержки при 910 °С (рис. 1.21б). Третий режим также не имел выдержки при 910 °С, но в течение часа выдерживался при 1 100 и 1 250 °С (рис. 1.21б, выделенная ступенчатая кривая). Граничные температуры режимов обжига выбраны в соответствии с особенностями элементов субсолидусного строения диаграммы состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 1.20), которые определены перитектоидной взаимосвязью между муллитом, силлиманитом и твердым раствором $((Al_2O_3)_{1-m} \cdot (SiO_2)_m)$ в твердофазной обратимой реакции обменного типа (1.26).

Обратимость отмеченной реакции (1.26) определяется не только температурой взаимодействия, но и значением коэффициента m :



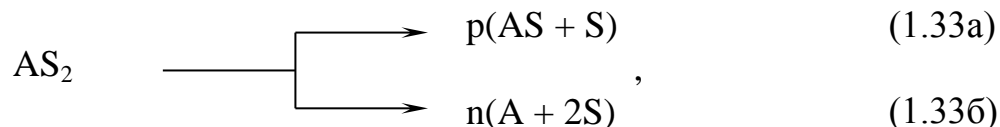
В связи с указанным характером обратимости реакции (1.26) в субсолидусном строении системы $Al_2O_3 - SiO_2$ появляются особые точки и характерные элементы, в том числе купола фазового распада твердых растворов в глиноземистой и кремнеземистой областях (рис. 1.20).



Условные обозначения: а – с выдержкой при 910 °С,
 б – без выдержки при 910 °С

Рис. 1.21. Режимы обжига

Температура изотермической выдержки (910 °С) близка к 920 °С – температуре начала первого экзотермического эффекта у метакаолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), обусловленного его разложением:



где коэффициенты p и n определяют доленое участие основной, термодинамически выгодной реакции (1.33а) и побочной, обусловленной кинетическими факторами, реакции (1.33б) в суммарном процессе.

Кроме того, выбранная температура 910 °С близка температуре обратимости (914 °С) твердофазной реакции между силлиманитом и корундом с образованием муллита, а также – температуре диспропорционирования силлиманита на муллит и кремнезем, чему на диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ отвечает изотерма при 914 °С. В исследованиях [19; 185] спрогнозирована возможность достижения более полной муллитизации каолинита, основанная на устранении кинетических причин развития побочной реакции (1.33б) и повышении выхода силлиманита в реакции (1.33а) при изотермической выдержке вблизи температуры 914 °С.

При температуре несколько выше 1 100 °С на диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (см. рис. 1.20) имеется коннода между α -кварцем и твердым раствором, состав которого близок стехиометрическому силлиманиту. Поэтому при 1 100 °С в фазовом составе обжигаемых образцов следует ожидать образование механической смеси двух типов твердых растворов – с составом близким кремнезему ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{SiO}_2$) и составом близким силлиманиту. Это положение казалось возможным проверить экспериментально, что и обусловило выбор этой температуры в качестве одной из окончательных для исследуемых режимов обжига.

В соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температуре выше 1 250 °С состав твердого раствора близкий силлиманиту смещается в кремнеземистую область, а вышеотмеченный состав твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{SiO}_2$ может достигать лабильного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$, лежащего на спинодали купола фазового распада в кремнеземистой области системы, либо может достигать метастабильного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2$, очень близкого составу кремнезема и лежащего на соответствующей бинодали купола фазового распада. Последняя возможность будет реализовываться в зависимости от длительности выдержки материала при температуре близкой 1 250 °С, определяю-

шей развитие конкурирующих процессов взаимодействия между муллитом и избыточным кремнеземом с образованием и последующим диспропорционированием силлиманита или взаимодействия в соответствии с реакцией (1.31). Экспериментально зафиксировать спрогнозированные отличия предполагалось при сравнении аморфных гало на дифрактограммах материала образцов с различным временем изотермической выдержки при 1 250 °С. Выдержка температуры обжига в интервале 1 100 – 1 250 °С с последующим ее повышением прогнозирует повышение степени муллитизации каолинита.

Температура 1 390 °С выбрана предельной для настоящего исследования в связи с реальными ограничениями температуры обжига в производстве многих видов шамотных огнеупоров. Кроме того, учитывали наличие особой точки на диаграмме состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$ [64], отвечающей 1 387 °С и смене развития перитектоидного взаимодействия (1.26) с механизма по реакции (1.31) на механизм по реакции (1.32). При этой температуре наиболее вероятно образование муллита, отвечающего стехиометрии $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, а длительность изотермической выдержки должна коррелировать со степенью морфологического совершенства его кристаллов.

Результаты анализа дифрактограмм исследуемой глины после различных режимов обжига обобщены в табл. 1.3.

Сравнивая количественные показатели развития термических процессов фазообразования в материале образцов следует отметить, что спрогнозированное позитивное влияние на муллитизацию выдержки при 910 °С (режим 1) обеспечивает непосредственный эффект обжига при 1 100 °С по сравнению с материалом образцов после обжига по режиму 2 при 1 100 °С с изотермической выдержкой 1 час. При 1 250 °С количество синтезируемого муллита в материале, обожженном по режиму 1, меньше, чем по режиму 2, а при 1 390 °С – количественные значения сопоставимы.

Вместе с тем, для материалов по 1 режиму обжига наблюдаются меньшие значения коэффициентов кристалличности муллита, чем по 2 режиму, но максимально высокие степени аморфности. Данные закономерности согласуются с вариантом диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 1.20), указывающей на активное образование муллитовых твердых растворов и формирование криптокристаллической фазы при предварительной выдержке при 910 °С. Поэтому при 1 режиме обжига в материале образцов наиболее интенсивно развивается процесс муллитизации с параллельным расходом муллита на образование твердых растворов, активно происходящее именно при 1 250 °С.

Результаты анализа дифрактограмм

№	Режим обжига	Температура обжига 1 100 °С			
		Длительность выдержки (час.)			
		0	1	2	3
1	С выдержкой при 910 °С 1 час	–	41/–	–	–
			0,76/55		
2	Без выдержки при 910 °С	29/–	38/–	54/–	55/–
		0,36/100	0,32/66	0,32/60	0,32/52
3	С выдержкой при 1 100 и 1 250 °С 1 час	–	–	–	–
№	Режим обжига	Температура обжига 1 250 °С			
		Длительность выдержки (час.)			
		0	1	2	3
1	С выдержкой при 910 °С 1 час	–	63/0,44	–	–
			0,88/30		
2	Без выдержки при 910 °С	61/0,47	78/0,72	78/0,90	79/0,96
		0,40/54	0,41/30	0,43/27	0,51/27
3	С выдержкой при 1 100 и 1 250 °С 1 час	–	–	–	–
№	Режим обжига	Температура обжига 1 390 °С			
		Длительность выдержки (час.)			
		0	1	2	3
1	С выдержкой при 910 °С 1 час	–	82/0,73	–	–
			1,0/27		
2	Без выдержки при 910 °С	75/1,09	83/1,23	85/1,31	94/1,32
		0,28/26	0,38/21	0,38/19	0,43/26
3	С выдержкой при 1 100 и 1 250 °С 1 час	–	100/1,25	–	–
			0,66/35		

Пояснение к данным в таблице: при каждой температуре, выдержке и режиме обжига верхний ряд значений: первое число – это содержание муллита (отн. %), второе – коэффициент кристалличности муллита (усл. ед.); нижний ряд значений: первое число – степень аморфности материала образцов (отн. ед.), второе число – содержание кварца (отн. %). Коэффициент кристалличности для 1 100 °С не рассчитывался из-за слабой графической разрешимости соответствующих рефлексов.

Соответственно, размеры кристаллов муллита и их морфологическое совершенство в этом случае ниже, а содержание мелкодисперсных кристаллов муллита (менее 0,5 мкм) в составе криптокристаллической фазы – выше, чем в образцах глины, термообработанной по 2 режиму обжига.

Как и ожидалось в соответствии с вариантом диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 1.20) максимальное количество муллита отмечается в материале после обжига по 3 режиму (табл. 1.3). Коэффициент кристалличности муллита в этом случае имеет достаточно высокое значение 1,25, а его мелкие и морфологически несовершенные кристаллы входят в состав криптокристаллической фазы, достаточно представленной в количественном выражении – степень аморфности материала составляет 0,66.

Отметим, что 3 режим обжига является энергосберегающим, так как при его реализации общее нахождение образцов при повышенных температурах меньше, чем для 2 режима. Данные таблицы указывают на фактически рациональное проведение обжига с пониженной скоростью подъема температуры от 910 °С до окончательной температуры.

Во 2 режиме обжига при каждой из конечных температур наблюдается закономерное повышение количества и коэффициента кристалличности муллита с увеличением длительности выдержки.

Максимальное значение коэффициента кристалличности муллита обеспечивает изотермическая выдержка 3 час. при 1 390 °С, что логично объяснимо его более слабым участием в процессе формирования твердых растворов (степень аморфности – 0,43) и, соответственно, лучшим совершенствованием морфологии кристаллов (коэффициент кристалличности муллита – 1,32). Степень аморфности материала при 1 100 °С по 2 режиму отмечается минимальной (табл. 1.3) из-за возможности развития побочной реакции (1.33б) с образованием и ростом кристаллов выше 920 °С нецелевых фаз, особенно, кварца, который в максимальном количестве идентифицируется в отсутствие выдержки при 1 100 °С. Для 3-х часовой выдержки при 1 100 °С по 2 режиму характерно появление на дифрактограмме единичного рефлекса вблизи значения Брэгговского угла $2\Theta = 23,2^\circ$, который имеется в стандартном наборе дифракционных максимумов силлиманита [146; 246]. Причина его появления объяснима, так как в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 1.20) образовавшийся выше 920 °С твердый раствор упорядочивается и достигает состава силлиманита около 1 100 °С. Упорядочение такого твердого раствора ограничивает возрастание его количества и проявляется в наблюдаемой неизменности степени аморфности материала с увеличением длительности выдержки (табл. 1.3). При достижении 1 250 °С (2 режим обжига, см. табл. 1.3) в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (см. рис. 1.20) появляется

возможность образования твердых растворов с отличным от силлиманита составом. Образование другого типа твердых растворов проявляется в возросшей степени аморфности материала и в появлении сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах около $2\Theta = 22^\circ$, интенсивность которых мало отличается от фоновой при всех длительностях изотермической выдержки. В связи с тем, что образование другого типа твердых растворов происходит в результате взаимодействия муллита с твердым раствором, достигшим состава силлиманита, по механизму реакции (1.31), то количество образующегося муллита очень слабо возрастает с увеличением длительности изотермической выдержки при 1 250 °С по 2 режиму обжига. При 1 390 °С реакция (1.31) подавляется активно развивающейся реакцией (1.30), что при увеличении длительности изотермической выдержки способствует дополнительному образованию муллита и его кристаллографическому совершенствованию (табл. 1.3). В свою очередь упорядочение структурных элементов кристаллов муллита стехиометрического состава понижает его активность во взаимодействии с кварцем, что отображается ростом количества кварца при 3 час. выдержки на 1 390 °С во 2 режиме обжига. Других особенностей в количественных изменениях кварца не отмечается. Его содержание в материале образцов закономерно снижается с увеличением конечной температуры обжига и длительности выдержки при ней, так как первично образовавшийся из метакаолинита или присутствующий в глине в примесном виде кварц может только расходоваться на образование твердого раствора с муллитом.

Результаты исследований согласуются с данными ИК-спектроскопии при термообработке Новоселецкого каолина [58]. Таким образом, в исследовании [26] получены количественные показатели и проанализированы закономерности процесса фазообразования по различным режимам обжига огнеупорной глины марки ДН-0. Отмечены особенности муллитизации глины, которые согласуются с вариантом диаграммы состояния (рис. 1.20). Адекватность этой диаграммы состояния подтверждается экспериментально зафиксированными позитивными эффектами повышенной полноты и интенсивности муллитизации при применении спрогнозированных режимов обжига с изотермической выдержкой при 910 °С и, особенно, при ступенчатых выдержках при 1 100 и 1 250 °С. Результаты исследований рекомендовано использовать в технологической практике производства шамота, шамотных огнеупоров, неформованных масс и изделий технической керамики, в сырьевых составах которых применяется огнеупорная глина.

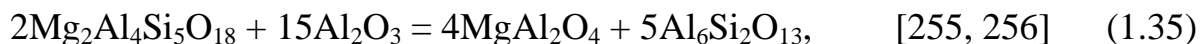
1.4. Твердофазные реакции в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и перспективы реализации в технологии технической керамики и огнеупоров

Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ исследуется длительное время [248], но после ее подробного изучения в 1950 г. Фостером [228] она не пересматривалась до исследований Смарта и Глессера [255; 256]. Некоторые результаты этих исследований необходимо резюмировать. Фостер экспериментально обнаружил протекание при 1 460 °С твердофазной реакции между корундом и сапфирином с образованием муллита и шпинели. Эта реакция до исследований Смарта и Глессера была фактически забыта и на публикуемых диаграммах состояния не отображалась. Исследуя фазовый состав материалов, синтезируемых при различных температурах, Фостер установил, что в отличие от формулы природного сапфирина $\text{Mg}_7\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{40}$ для синтетического сапфирина следует принять формулу $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$. Сомнения в точном соответствии формулы $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$ стехиометрическому составу сапфирина остались в выводах исследований Фостера [228]. Предполагавшийся альтернативный вариант формулы синтетического сапфирина $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ не подтверждался в этих исследованиях, так как соответствующий по составу материал после синтеза оказывался гетерофазным. С использованием формулы $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$ для синтетического сапфирина Фостер триангулировал систему $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и этот неокончательно установленный состав традиционно считали отвечающим стехиометрическому сапфиру. Кроме того, Фостер привел высокотемпературное ($> 1\,460$ °С) строение системы с наличием конноды шпинель – муллит, что длительное время препятствовало технологическим разработкам материалов на основе комбинации фаз корунд-кордиерит из-за ее нестабильности в соответствии с представленной диаграммой [228]. Сمارт и Глессер заново открыли обнаруженную Фостером твердофазную реакцию и откорректировали триангуляцию системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с учетом экспериментально открытых ими еще двух обратимых реакций. В монографии Бережного А. С. [11] теоретически обоснована возможность протекания еще одной обратимой реакции. Таким образом, к концу 80-х годов XX века в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ была установлена возможность реализации четырех обратимых твердофазных реакций, предопределяющих субсолидусное строение (в левых частях уравнений – сосуществующие фазы):

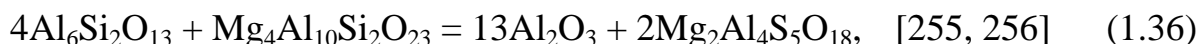
при температурах ≤ 988 °С



до температуры 1 386 °С



при температурах 1 386 – 1 460 °С



при температурах > 1 460 °С

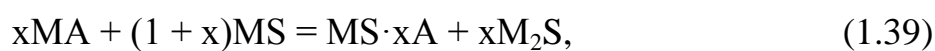
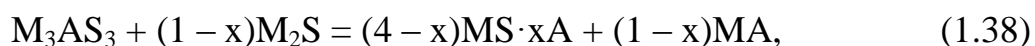


В строение поверхности ликвидуса системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ после установления в исследовании [228] положения поля первичной кристаллизации сапфирина также были внесены коррективы [12]. В работе [12] отмечено несоответствие положения пограничных кривых на ликвидусной поверхности в концентрационной области, ограниченной элементарным треугольником корунд – шпинель – муллит, обусловленное конгруэнтным характером плавления всех трех соединений. Из-за конгруэнтного характера плавления корунда, шпинели и муллита в концентрационной области элементарного треугольника, ими ограниченной, должна находиться фигуративная точка, в которой кристаллизуются все отмеченные соединения. Автором [12] рассчитаны характеристики предполагаемой эвтектики корунд – шпинель – муллит, оксидный состав которой, масс. %: 72,6 Al_2O_3 ; 4,3 MgO ; 23,1 SiO_2 .

Из многообразия сведений о материалах системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и характеристиках ее двойных и тройных соединений отметим обобщающие монографии [1; 10; 196; 197] и исследования [67; 217] по термодинамическим свойствам, структуре и процессам упорядочения сапфирина. Сейчас природный сапфирин определяется как серия твердых растворов между двумя конечными членами $\text{Mg}_7\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{40}$ и $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_4\text{O}_{40}$ [67]. По сведениям [67] различают две структуры сапфирина – моноклинную (2M) и триклинную (1T_c), слабо различимые на рентгенограммах. Моноклинный сапфирин относят к пространственной группе $P2_1/a$ с параметрами элементарной ячейки, нм: $a = 1,1266$; $b = 1,4401$; $c = 0,9929$; $\beta = 125,465^\circ$. В моноклинном сапфирине наблюдается высокий порядок в расположении катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, в элементарной ячейке имеется два слоя, чередование которых описывается последовательностью векторов $t_1 t_2 t_1 t_2 \dots$. Другая модификация сапфирина описывается последовательностью векторов $t_1 t_1 t_1 \dots$, она имеет один слой в триклинной элементарной ячейке, высокий беспорядок в расположении катионов, хотя параметры элементарной ячейки не меняются существенным образом, нм: $a = 1,004$; $b = 1,038$; $c = 0,865$; $\alpha = 107^\circ 33''$; $\beta = 95^\circ 07''$;

$j = 123^{\circ}55''$ [67]. По химическому составу моноклинный сапфирин близок к триклинному и нет определенности являются ли структуры $1T_c$ и $2M$ полиморфами или политипами. В исследовании [67] отмечается, что микронзондовым анализом и рентгеноструктурным с определением параметров элементарной ячейки синтетического сапфирина устанавливается состав близкий формуле $Mg_2Al_4SiO_{10}$. В более поздних исследованиях [217] подтверждается наличие моноклинной и триклинной модификаций сапфирина состава $Mg_4Al_8Si_2O_{20}$, принимаемого за стехиометрическую формулу. В результате рентгеноструктурных данных дополнительно уточняется наличие в структуре сапфирина плотнейших упаковок из атомов кислорода подобных типу шпинели и представление о строении структуры сапфирина, как правильного взаимопрорастания (на уровне элементарных ячеек) структурных блоков типа шпинели и типа клинопироксена ($MgSiO_3$).

Среди работ по исследованию системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при повышенных давлениях необходимо отметить публикацию [237], в которой отмечается возможность протекания высокобарических твердофазных обратимых реакций:



где M_3AS_3 – пироп, алюмомагниевого гранат стабильный при высокобарических условиях; $MS \cdot xA$ – так называемый «алюминиевый энстатит», представляющий твердый раствор глинозема в клиноэнстатите с неопределенной до настоящего времени структурой и традиционно записывающийся в геохимии формулой каталитически активного комплекса; x – параметр нестехиометрии «алюминиевого энстатита», определяющий концентрационную растворимость Al_2O_3 в $MgSiO_3$.

В технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и слагающие ее бинарные оксидные подсистемы являются основополагающими для производства не только наиболее распространенных керамических материалов, но и материалов для изделий ответственного назначения. Целый ряд соединений этой системы являются родоначальными для соответствующих классов огнеупоров (периклазовых, форстеритовых, динасовых, муллитовых, корундовых) и технической керамики (клиноэнстатитовой или стеатитовой, кварцевой, муллитовой, корундовой, шпинельной, кордиеритовой). В связи с отмеченным выше, система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

продолжает активно исследоваться. Ожидать открытия в системе новых соединений, по мнению Бережного А. С. [10, 196], маловероятно, а основных успехов в разработке новых материалов можно достичь при создании многофазных материалов с комплексом новых физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик. Очевидно, что прогнозируемое управление свойствами разрабатываемых материалов – первоочередная фундаментальная задача технологов, которая может быть решена за счет контроля за степенью развития твердофазных реакций в композициях этой системы.

В последнее время в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ разработаны материалы и технологии изделий из них с уникальными характеристиками [125; 148]. Среди передовых разработок отметим лишь отдельные. Запатентован способ изготовления кордиеритовой керамики с сотовой структурой [133], в котором применяют экструзию через насадки с размерами щелей менее 100 мкм. Для формования кордиеритовой шихты используют пластификатор в виде неионного сложного эфира, получаемого добавлением оксида этилена и оксида пропилена (в соотношении от 10 : 90 до 70 : 30) в многоатомный спирт (этиленгликоль, глицерин, пентаэритрит или сорбит). В опубликованной заявке на патент [53] предлагается алюмосиликатный материал для защиты от высокоскоростных пуль. Материал включает, об. %: 30 – 40 сферической формы зерен корунда, 10 – 65 нитевидных кристаллов муллита и 5 – 50 стеклофазы. Пористость материала – менее 1 %, массоподготовка включает смешение, помол и приготовление шликера на основе, масс. %: 17 – 58 Al_2O_3 , 20 – 27 кварца, 27 – 35 каолинита, 8 – 11 полевого шпата и 2 – 3 талька. По заявке [53] в шликер вводят дефлокулянт Darvan-C (1 – 2 % от массы твердых компонентов) и связующее – поливиниловый спирт PVA#217 (0,5 – 1,5 % от общей массы твердых компонентов). В последующих операциях шликер высушивают с получением порошка, пресуют при давлении 170 – 185 МПа, спекают при температурах 1 200 – 1 450 °С с изотермической выдержкой 0,5 – 3 часа и охлаждают изделие вместе с печью. Отметим важную тенденцию в технологиях перспективных огнеупорных материалов и изделиях технической керамики – возрастание уровня сложности применяемых функциональных добавок и повышение требований к оборудованию, особенно, к технологической оснастке. В работе [244] доказано положительное влияние добавки гексаметилендиамина в сравнении с гидроксидом аммония на получение пористой муллитовой керамики (52 %) из прекурсора – водной суспензии каолинита и гидроксида аммония. В монографии [110] представлены сведения о перспективных керамических катализаторах крекинга вакуумного газойля, получаемых в форме микросфер из материалов системы

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$. Приводятся гелевая и золевая схемы получения носителя катализатора на основе Al_2O_3 для дожигания CO в дымовых газах и описываются функциональные добавки: стабилизаторы (оксиды Mg, Zr, Ba, Si, B, P), пептизаторы (HNO_3 до 0,1 – 0,15 молей на 1 моль Al_2O_3 , HF, HBr, борная кислота, органические кислоты – лимонная, муравьиная и др.), регуляторы удельной поверхности и объема пор (мочевина, тиомочевина, соединения водорастворимых алифатических кислот $\text{C}_4 - \text{C}_{22}$, полиэтилен- и полипропиленгликоль; соединения аммония, например, гексадецилтриметиламмоний) [110]. В качестве носителей катализаторов широко используют кордиерит и гетерофазные материалы системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [65]. Перспективными для развития новых технологических процессов являются плавнелитые огнеупоры в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [159], плотноспеченные муллитокорундовые и корундо-муллитокордиеритовые материалы для керамических роликов печей обжига фаянсовой плитки [218], композиционные материалы и композиционные матрицы [218], саморастекающиеся бетоны и гелевые композиции системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [219; 221; 252], проникаемая керамика и специальные порошки-заполнители [36; 100; 152; 229]. Отметим также тенденции в расширении технологических приемов, позволяющих синтезировать керамические порошки с повышенной однородностью фазового состава, дисперсностью и морфологией кристаллов, в том числе при синтезе порошков на основе тройных оксидных соединений [235]. В работе [235] выполнено сравнение методов синтеза порошков на примере кордиерита и цельзиана.

В качестве перспективного прекурсора для синтеза этих материалов указывается на резину Печини [235]. Такой прекурсор получают по способу, в котором лимонная кислота в сочетании с полиэтиленгликолем способна вступать в реакцию поликонденсации, причем, кислота при этом является хелирующим агентом для химического связывания катионов, диссоциированных в растворе. Полимеризация основана на реакции полиэтерификации между металл – хелатными комплексами и полигидроксильным спиртом. Порошки кордиерита, полученные из прекурсора – резина Печини, в сравнении с прекурсором на основе поливинилацетатной дисперсии [235], имеют насыпную плотность выше, размер пор меньше и поры сферической формы, что может иметь определяющий характер в передовых технических решениях с применением синтезированных материалов.

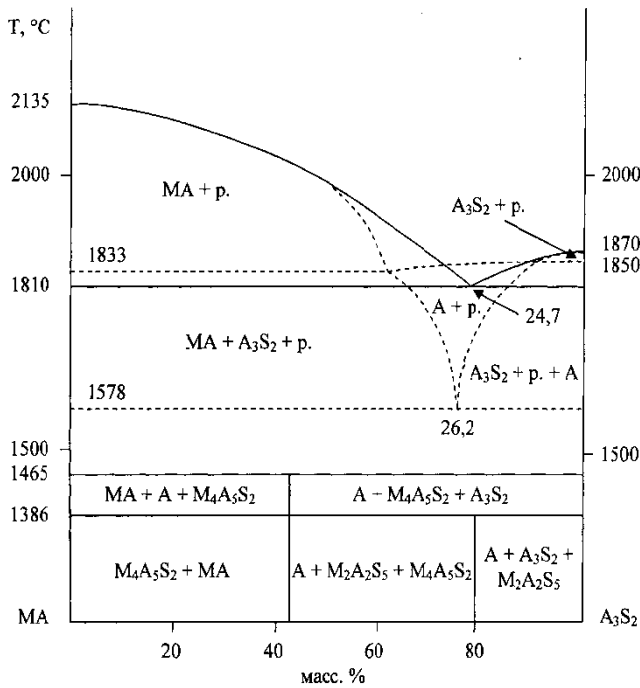
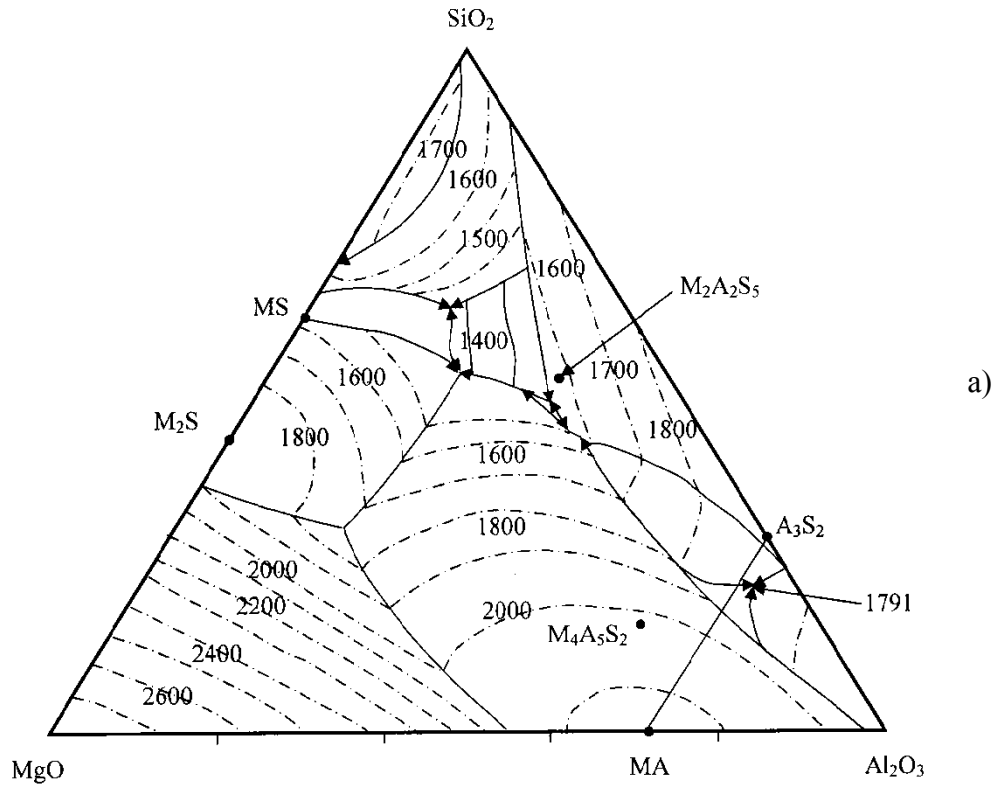
Высокоглиноземистая область системы недостаточно исследована, так как отсутствуют экспериментальные данные по локализации пограничных кривых между полями первичной кристаллизации корунда и муллита, а также ко-

рунда и шпинели, в связи с чем они наносятся ориентировочно, пунктиром на диаграмму состояния [10; 188; 245]. Несоответствие строения высокоглиноземистой области отмечено и в работе [12], которое связано с необходимостью существования тройной эвтектики в элементарном треугольнике корунд – шпинель – муллит, обусловленной конгруэнтным характером плавления соединений, точки составов которых слагают этот элементарный треугольник. В связи с этим выполнены расчеты [85] температур и составов эвтектик в соответствующих псевдобинарных сечениях и в элементарном треугольнике корунд – шпинель – муллит, а также скорректировано ликвидусное строение высокоглиноземистой области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и построены псевдобинарные сечения шпинель – муллит и шпинель – кордиерит.

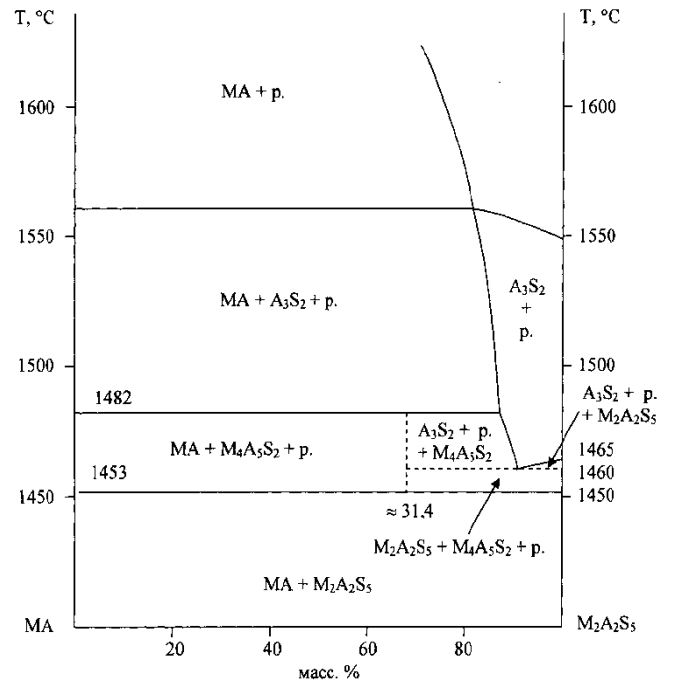
Результаты расчетов псевдобинарной эвтектики шпинель – муллит получены по уравнению Шредера – Ле Шателье [85]. Температура псевдобинарной эвтектики шпинель – муллит составила 2 083 К при содержании шпинели и муллита, мол. %: 49,6 и 50,4, соответственно. Температура тройной эвтектики корунд – шпинель – муллит определена по формуле Бережного А. С. [11] и составляет 2 064 К при содержании соответствующих соединений, масс. %: 1,1; 21,3 и 77,6 (оксидный состав, масс. %: 6,08 MgO , 72,0 Al_2O_3 и 21,92 SiO_2). Скорректированный вариант диаграммы состояния и строение неизотермических псевдобинарных сечений приведено на рис. 1.22 [85]. Как следует из характера строения псевдобинарного сечения шпинель – муллит (рис. 1.22б), интервал температур субсолидусной области по результатам исследований расширен с 1 851 К по принятому варианту диаграммы А. Муана и Е. Осборна [10] (пунктир на рис. 1.22б) до 2 083 К, что позволяет разрабатывать огнеупорные материалы с исходным фазовым составом корундомуллитокордиеритового типа, содержащие более 20 масс. % шпинели (рис. 1.22б).

Вместе с тем, незначительные размеры совместной концентрационной области элементарных треугольников корунд – шпинель – муллит и корунд – муллит – кордиерит обуславливают требования к точности дозировки исходных компонентов, так как отклонения могут привести к образованию расплава при граничной температуре субсолидуса 1 726 К (рис. 1.22в).

В соответствии со строением сечения (рис. 1.22в) можно получать материалы шпинельнокордиеритового типа, не содержащие в фазовом составе сапфирина и не претерпевающие сложных изменений в области высокой концентрации шпинели.



б)



в)

Рис. 1.22. Скорректированный вариант диаграммы состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (а), строение неизотермических псевдобинарных сечений шпинель – муллит (б) и шпинель – кордиерит (в)

Целесообразность практического применения отмеченной особенности связана с различием в термических коэффициентах линейного расширения шпинели и кордиерита, что позволит организовать микротрещиноватую структуру для проницаемой керамики конструкционного назначения.

Практические перспективы реализации закономерностей строения псевдобинарного сечения шпинель – муллит (рис. 1.22б) связаны с получением огнеупорных материалов и изделий из них, начальные физико-механические свойства которых обусловлены спеканием по сравнительно низкотемпературным режимам обжига кордиеритовых материалов, а оптимальные эксплуатационные характеристики достигаются при непосредственных условиях службы с изменением фазового состава до муллитшпинельного типа без нарушения сплошности материала, что обеспечивает его огнеупорность. При этом можно прогнозировать и существенные технологические преимущества из-за расширения возможных методов формования огнеупорных изделий, т.к. в состав исходных ингредиентов можно ввести достаточно значительное количество пластичных природных материалов – глин, каолинов и условно пластичных – талька, талько-хлорита и др. Для подобных огнеупорных материалов можно ожидать высокую термостойкость в связи с обратимым характером твердофазных реакций, который в режиме охлаждения приведет к образованию кордиерита с малым значением термического коэффициента линейного расширения.

Отмеченные выше обстоятельства мотивировали уточняющие расчеты характеристик эвтектик в высокоглиноземистой области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [70]. При этом для псевдобинарных эвтектик дополнительно выполнены расчеты их температур по методу Эпштейна – Хауленда, а для расчета состава тройной эвтектики корунд – муллит – шпинель использованы три независимых метода [226]:

1. Метод сравнения средних температур ликвидуса для тройной системы по данным соответствующего угла системы;
2. Метод Эпштейна – Хауленда;
3. Метод пересекающихся поверхностей первичной кристаллизации и линий моновариантного равновесия.

Для расчетов по формулам Шредера – Ле-Шателье и Эпштейна – Хауленда принимались энтальпии плавления (кДж/моль): для корунда – 118,407, для шпинели – 90,043, для муллита – 428,143, соответствующие температуры плавления (К) составляют: 2 327, 2 408, 2 143.

Сравнение полученных результатов расчетов характеристик эвтектики $MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$ по методу Шредера – Ле-Шателье (табл. 1.4) и Эпштейна –

Хауленда (содержание (мол. %) шпинели и муллита составляет, соответственно, 35,4 и 64,7 при температуре 2 099 К) показывает существенную расхоженность результатов. В связи с тем, что уравнение Эпштейна – Хауленда при числе атомов в формуле соединения более четырех дает малонадежное приближение для расчетов состава тройной эвтектики, в дальнейших расчетах были использованы характеристики частного сечения $MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$, полученные по методу Шредера – Ле-Шателье. Рассчитанная температура эвтектики псевдосистемы $Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$, необходимая для дальнейших расчетов, составляет 2 064 К [85].

Таблица 1.4

**Характеристики двойных эвтектик
подсистемы $Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$**

Эвтектика А- A_3S_2		Температура, К	Эвтектика МА- A_3S_2		Температура, К	Эвтектика А-МА		Температура, К
Мольная доля компонентов			Мольная доля компонентов			Мольная доля компонентов		
А	A_3S_2	2113	МА	A_3S_2	2083	А	МА	2193
0,43	0,57			0,496		0,504		

Отметим, что полученные расчетные значения температуры и состава двойной эвтектики $MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$ находятся в пределах погрешности экспериментальных данных [15].

Характеристики предполагаемой тройной эвтектики $Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$ были получены по различным расчетным методам, реализуемых с помощью ЭВМ, и сведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Характеристики эвтектики корунд – шпинель – муллит

Метод расчета	Содержание компонентов $Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - Al_6Si_2O_{13}$, масс. %			Содержание оксидов в эвтектике, масс. %		
	А	МА	A_3S_2	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
№ 1	47,46	19,67	32,87	5,58	9,28	85,14
№ 2	23,65	18,93	57,42	5,19	16,39	78,42
№ 3	38,11	4,12	57,77	1,17	16,31	82,52

Рассчитанная разными методами гипотетическая точка тройной эвтектики имеет разброс в значениях температур (2 064, 2 019, 2 088 К) и составах, что не позволяет точно локализовать ее месторасположение на диаграмме состоя-

ния $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и требует проведения дальнейших экспериментальных исследований.

В практической работе предпочтение за результатами метода № 3, имеющего меньшую погрешность, по мнению [226].

1.5. Влияние обменных твердофазных реакций на перестройку коннод в субсолидусе трех- и четырехкомпонентных оксидных систем

Твердофазные обменные реакции определяют субсолидусное строение всех наиболее используемых в технологии тугоплавких неметаллических материалов многокомпонентных систем, в том числе $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Актуальность исследований фазовых равновесий системы $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обусловлена устойчивой тенденцией возросшего спроса различных отраслей промышленности на изделия из силикатных тугоплавких неметаллических материалов на основе соединений указанной системы. В последние годы указанная тенденция на мировом рынке детерминируется не только традиционным ростом потребности в наиболее массовых видах огнеупоров и керамических материалов, объединяемых системой $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, но и существенным ростом спроса на ответственные и специальные изделия, в том числе и электроплавленные огнеупоры (цирконовые, бадделеиткорундовые и другие), ситаллы, композиты и техническую керамику (кордиеритовые ситаллы с катализатором кристаллизации ZrO_2 , муллито-циркониевые композиты, стеатитоцирконовая керамика и другие), которые объединены отдельными подсистемами системы $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Система $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ исследуется уже более 50 лет [231]. До настоящего времени ее субсолидусное строение (рис. 1.23) принималось по результатам исследований [10; 72], в которых выполнен анализ предшествующих работ.

К сожалению, экспериментальные исследования этими авторами осуществлялись при температуре выше 1400°C и выполненная тетраэдрация системы отвечала только высокотемпературной области, а возможность установления фазовых равновесий при температурах ниже 1400°C даже не предусматривалась.

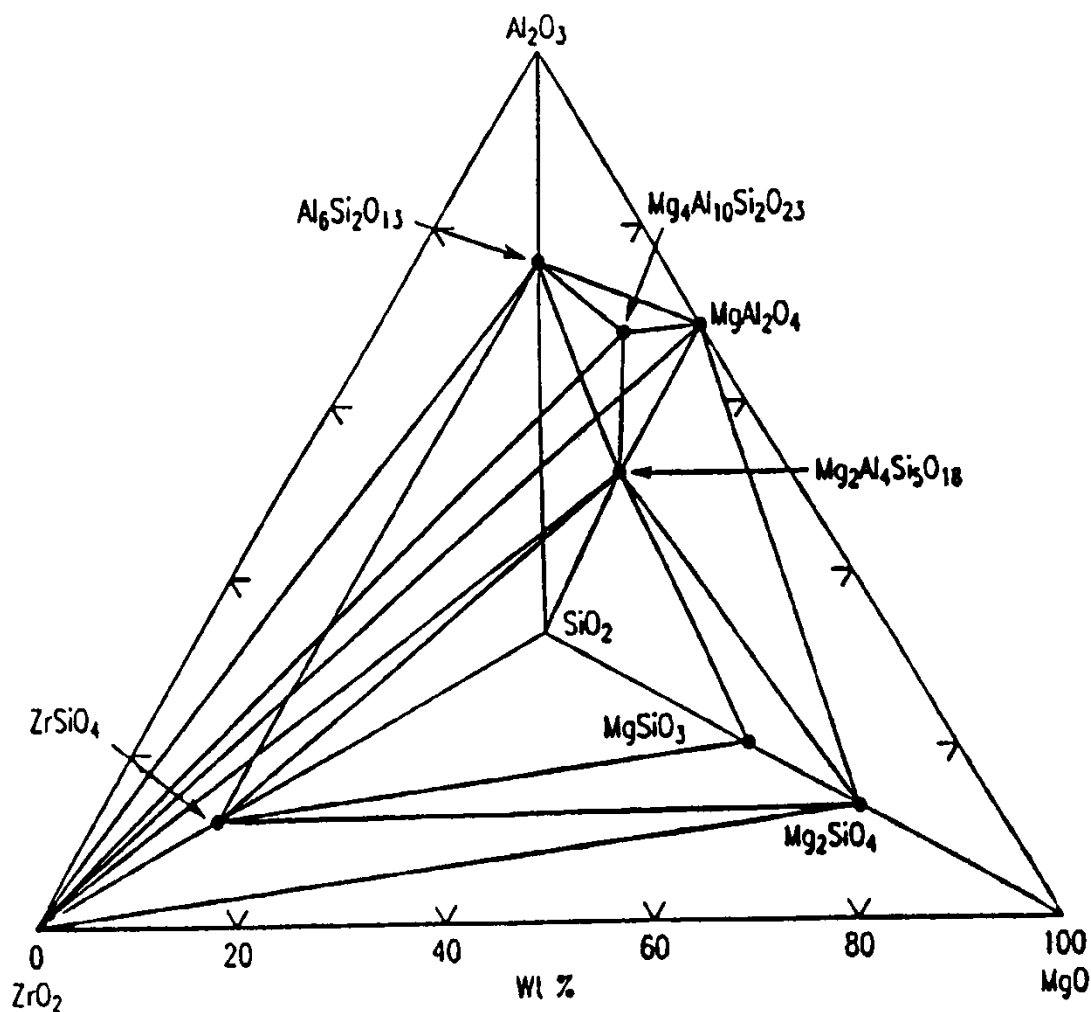
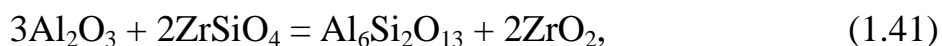


Рис. 1.23. Субсолидусное строение системы $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ по Р. Кордюк и Н. Гулько [49]

В работе [10] фактически осуществлено обобщение информации и отмечена термодинамическая возможность перестройки коннод в подсистеме $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ при температуре $1283^\circ C$ вследствие обратимости реакции:



которая осуществляется с объемными изменениями (+11,8%), но указанные исследования так и не нашли своего отражения в субсолидусном строении системы. В более поздние учебные пособия и справочные издания [161; 196] были включены неполные сведения о фазовых равновесиях в субсолидусной области системы $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, так как после работ [255; 256] и ряда исследований последователей научной школы Бережного А. С. [11] установлена перестройка коннод в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Наряду с отмеченными твердофазными обратимыми реакциями в подсистемах $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для управляемого формирования свойств у материалов в анализируемой системе $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ важными являются полиморфизм диоксида циркония и диспропорционирование циркона.

Фазовые переходы диоксида циркония изучались многими учеными в связи с существенным самостоятельным его значением, обусловленным высокой температурой плавления ($2\ 700\text{ }^\circ\text{C}$ [10]), хорошей микротвердостью в широком интервале температур ($9\ 807\ \text{МН/м}^2$ при $270\text{ }^\circ\text{C}$ и $2\ 942\ \text{МН/м}^2$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$) и преимущественно кислородной проводимостью в широком диапазоне температур и давлений кислорода [34]. В работе [38] обобщены сведения о кристаллическом строении моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 , а также исследован гистерезис – несовпадение температурных интервалов прямого и обратного моноклинно \leftrightarrow тетрагонального фазового перехода. Значения температур этого фазового перехода по сведениям разных авторов несколько разнятся, так как на параметры гистерезисной петли влияют примеси, химические условия получения пробы, термическая предыстория образца, режим нагрева, структурные дефекты, а также методы исследования [196]. Существенным для практической реализации является факт начала перехода моноклинной ZrO_2 в тетрагональную модификацию при нагреве примерно до $900\text{ }^\circ\text{C}$, завершающегося около $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$. Моноклинно \rightarrow тетрагональное превращение сопровождается уменьшением объема кристаллической решетки на $6,9\ \%$ [10]. Обратное превращение в ходе охлаждения начинается лишь около $900\text{ }^\circ\text{C}$ и завершается около $700\text{ }^\circ\text{C}$, сопровождаясь увеличением объема на $9,5\ \%$ [10].

Характерные для моноклинно-тетрагонального фазового перехода ZrO_2 объемные изменения оказывают двойственное влияние на технологию материалов, содержащих диоксид циркония. С одной стороны, возникает необходимость ограничения фазового перехода высокотемпературных модификаций в моноклинную модификацию, что достигается за счет дополнительных технологических операций по стабилизации ZrO_2 специальными добавками (MgO , CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 и другие), образующих твердые растворы флюоритоподобной структуры. Это, на первый взгляд, негативное обстоятельство послужило мощным стимулом развития материаловедческих принципов по прогнозируемому влиянию добавок-модификаторов, по разработке способов стабилизации, по исследованию оптимального сочетания добавок и др. В результате чего были получены разнообразные материалы на основе ZrO_2 с широким диапазоном физико-

механических свойств и эксплуатационных характеристик. С другой стороны, технологи стали извлекать прямую выгоду из объемных изменений в ходе фазовых переходов ZrO_2 , разработав концептуальные основы объемно-деформационного или трансформационно-дисперсионного упрочнения керамических материалов. Для реализации такого типа упрочнения необходимо одновременное присутствие в материале и моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 . При механическом нагружении материала выше предела прочности, в нем зарождаются и начинают развиваться микротрещины. В вершине растущей трещины развиваются значительные напряжения, обуславливающие возможность фазового перехода частиц тетрагонального ZrO_2 , оказавшихся на берегах трещины, в моноклинную модификацию с соответствующим увеличением объема и сближением берегов трещины [198]. При термических нагрузках материалов с частично стабилизированным ZrO_2 , в ходе охлаждения ниже температуры устойчивости кубической фазы провоцируется эвтектоидный распад с выделением тетрагонального диоксида циркония не только на границах, но и внутри зерен. Подобные выделения имеют когерентную кристаллическую решетку и нанометрический размер, что препятствует их переходу в моноклинную модификацию без дополнительного (механического) нагружения (согласно [196] критический размер отвечает значению $2 \cdot 10^{-7}$ м) и обеспечивает повышенную термостойкость и вязкость разрушения. По мнению авторов монографии [196], за счет эвтектоидного распада кубической фазы внутри зерен материала удастся повысить прочность, термостойкость и особенно ударную вязкость керамики из диоксида циркония до значений, превышающих значения для любой другой керамики. Согласно данным работы [198], при реализации эффекта трансформационного упрочнения можно получать конструкционную керамику из диоксида циркония с высоким сопротивлением хрупкому разрушению до $15 \text{ МПа/м}^{1/2}$.

Объемные изменения при фазовых переходах тетрагональной модификации ZrO_2 в кубическую и обратно, в меньшей степени влияют на технологические особенности производства керамических материалов, так как они существенно меньше и развиваются в высокотемпературном интервале (выше температуры $1490 \text{ }^\circ\text{C}$), где в значительной мере проявляются пластические деформации [10].

Отметим реализованную возможность получения огнеупоров на основе моноклинного диоксида циркония с модифицирующими добавками (общее содержание Al_2O_3 и SiO_2 до 4 масс. %) [113]. Такие огнеупоры разработаны для производства кварцевого стекла в установках непрерывного действия, в которых они не подвержены термоударам и имеют существенные преимущества: не

загрязняют расплав стекломассы при температурах 2 100 – 2 200 °С, обеспечивают объемопостоянство футеровки, имеют незначительную пористость (6,3 – 10,7 %) и увеличивают межремонтный период до 25 суток. В связи с указанными характеристиками этот вид огнеупоров продолжает активно исследоваться и совершенствуется в настоящее время [56].

Трансформационное упрочнение эффективно реализуется в технической керамике инструментального назначения, особенно, предназначенной для высокоскоростных режимов резки. В этом направлении рациональным является сочетание корунда, имеющего очень высокую микротвердость, с частично стабилизированным диоксидом циркония [233; 241; 254; 260]. В системе $ZrO_2 - Al_2O_3$ не образуются бинарные соединения (рис. 1.24), твердые растворы диоксида циркония в корунде имеют более ограниченную область концентрации (около 1 мол. %), чем корунда в ZrO_2 (около 7 мол. %), что позволяет активно использовать эти особенности для ограничения роста зерен корунда при спекании изделий ответственного назначения.

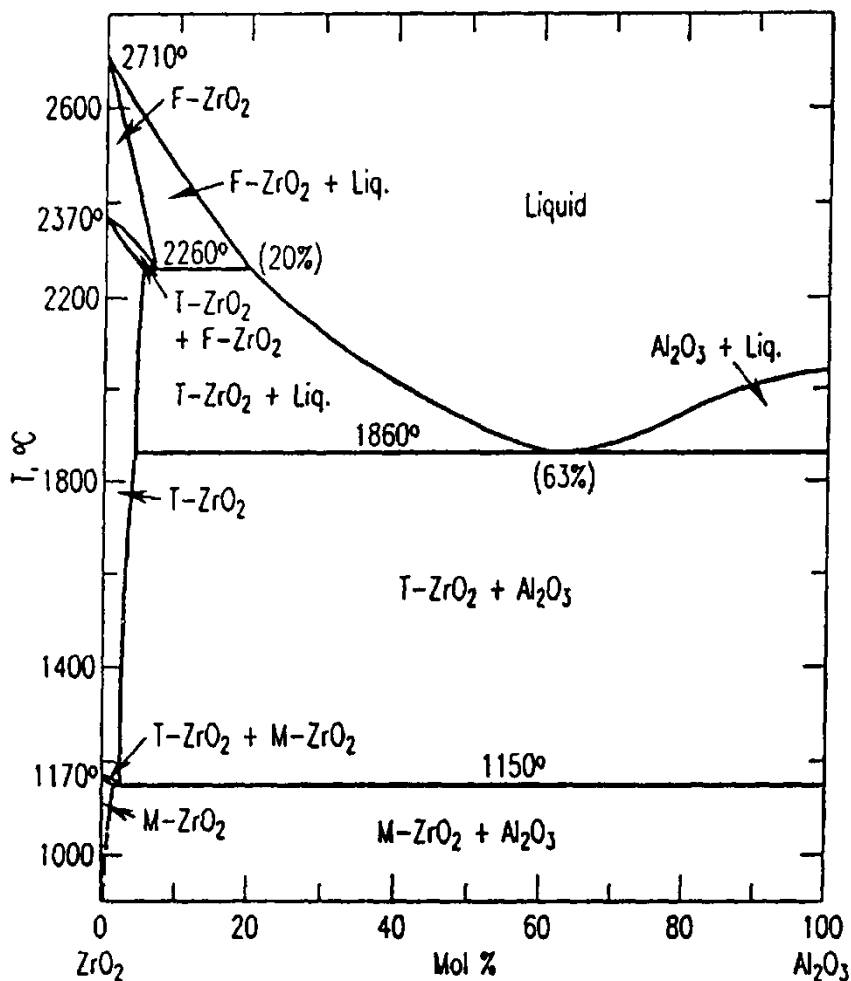


Рис. 1.24. Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ [241]

В случае применения периклаза для стабилизации ZrO_2 , в том числе стабилизации частичной, возможности управляемого воздействия на свойства получаемых материалов еще более расширяются [162; 216; 223; 227]. По информации [196] только отделение Zircoa фирмы Korhart Refractories выпускает свыше 100 видов огнеупоров и керамических изделий, в том числе из материалов на основе композиций систем $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3$: огнеупоры для стекловарения, тигли для плавки цветных и благородных металлов, плиты шибберных затворов для агрегатов непрерывной разливки стали, сталеразливочные стаканы, мелющие тела, ортопедические и стоматологические протезы, насадки для высокотемпературных регенераторов, фильеры и керны для выдавливания вязких и твердых сплавов, вставки-дозаторы, нагревательные элементы и конструктивные элементы электрохимических устройств.

Расширению функциональных возможностей материалов, принадлежащих системе $ZrO_2 - MgO$, способствует малая концентрационная область твердых растворов MgO в ZrO_2 (до 2 мол. %) и отсутствие растворимости в твердом состоянии для ZrO_2 в MgO (рис. 1.25).

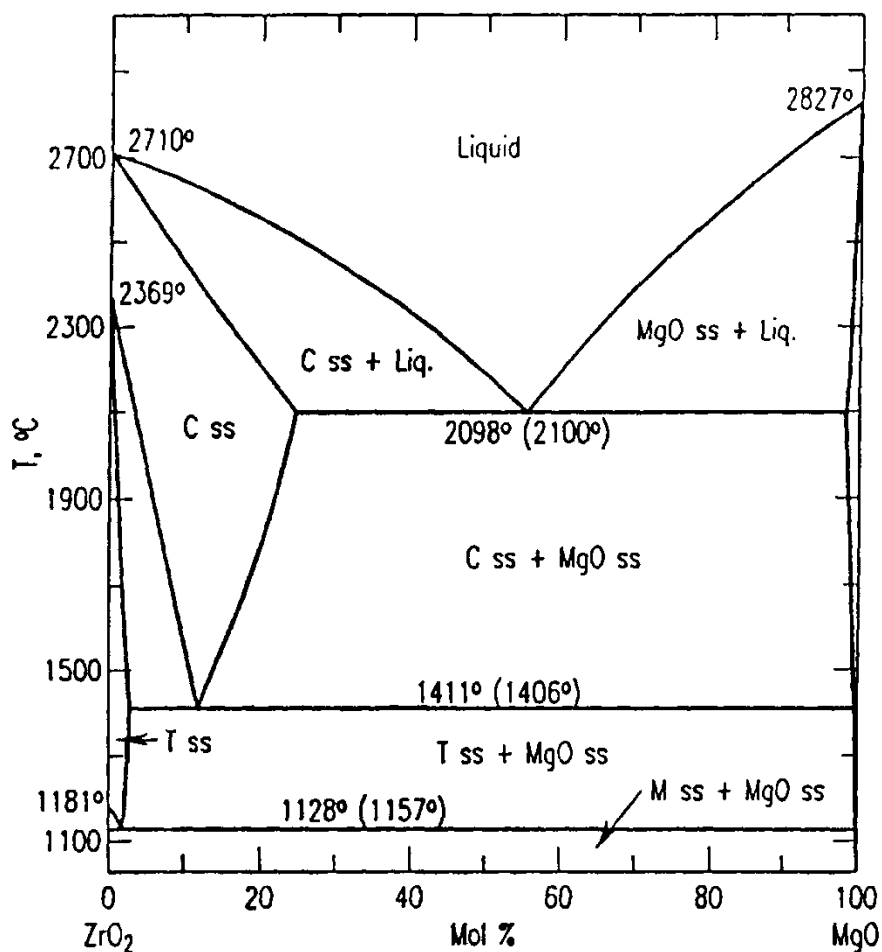


Рис. 1.25. Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - MgO$ [241]

Еще более важным оказывается сосуществование шпинельных твердых растворов с различными модификациями ZrO_2 в системе $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3$ и малая растворимость ZrO_2 в шпинели (рис. 1.26, 1.27).

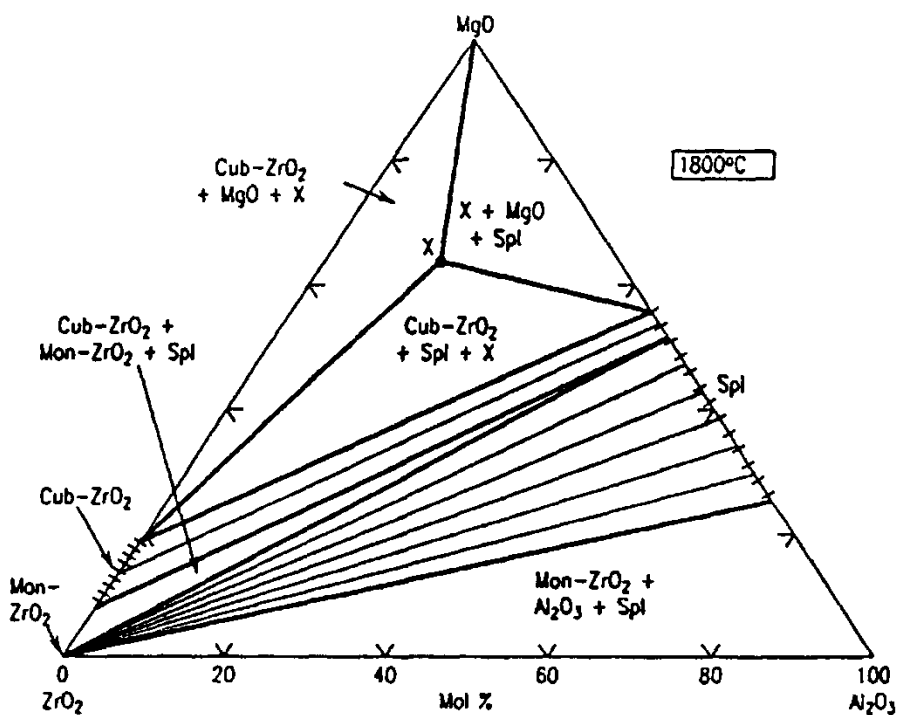
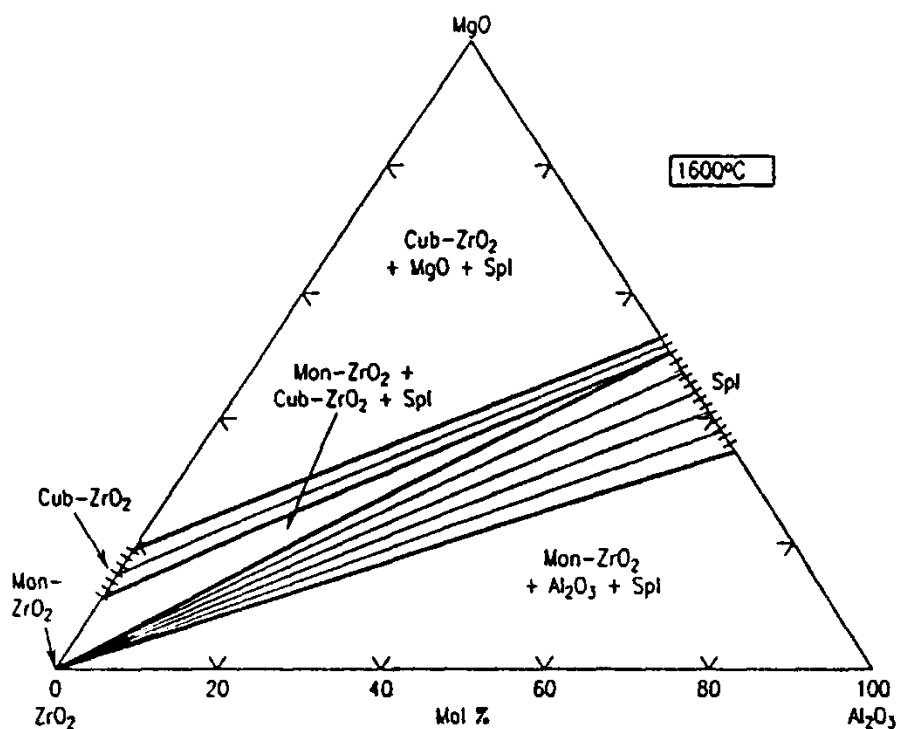


Рис. 1.26. Изотермические сечения системы $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3$ [241]

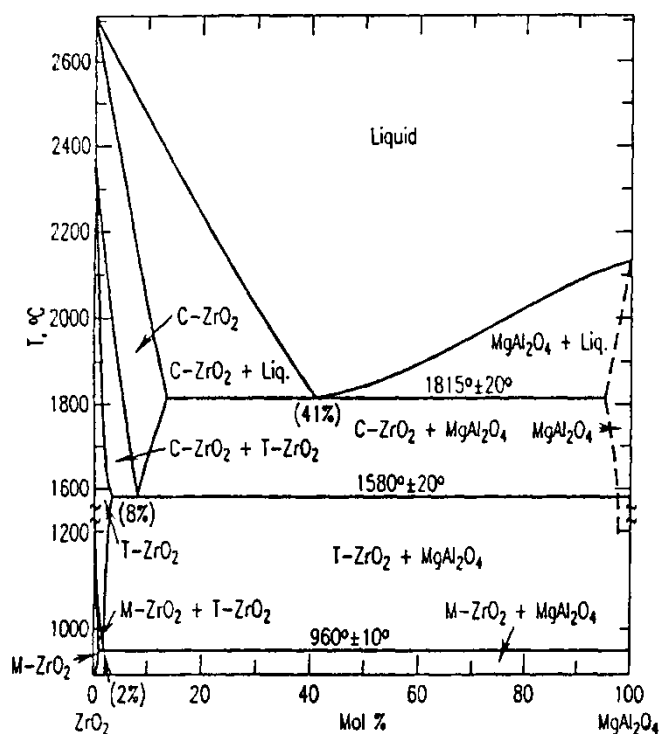


Рис. 1.27. Псевдобинарное сечение $ZrO_2 - MgAl_2O_4$ диаграммы состояния системы $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3$ [241]

Не менее важное значение для практического применения имеют материалы системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$. Физико-химической основой их получения являются закономерности строения соответствующих бинарных подсистем и тройной системы из оксидов циркония, алюминия и кремния. Отметим диаграмму состояния $ZrO_2 - SiO_2$. Единственным двойным соединением в этой системе является циркон $ZrSiO_4$, стабильный в твердом состоянии до температуры $1676^\circ C$ (рис. 1.28) [241], при которой диспропорционирует на ZrO_2 тетрагональной модификации и крестобалит.

Граница субсолидусной области в системе $ZrO_2 - SiO_2$ лишь на $11^\circ C$ выше температуры диспропорционирования циркона, что важно учитывать в технологической практике использования эффекта объемно-дисперсионного упрочнения. Взаимной растворимости в твердом состоянии между ZrO_2 и SiO_2 , а также между $ZrSiO_4$ и SiO_2 , не наблюдается, и эти обстоятельства реализуются для получения огнеупоров, коррозионностойких в расплавах кремнеземистых стекол.

Строение систем $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ и $ZrO_2 - MgO - SiO_2$ исследовано недостаточно (рис. 1.29, 1.30) [162; 240; 241; 249]

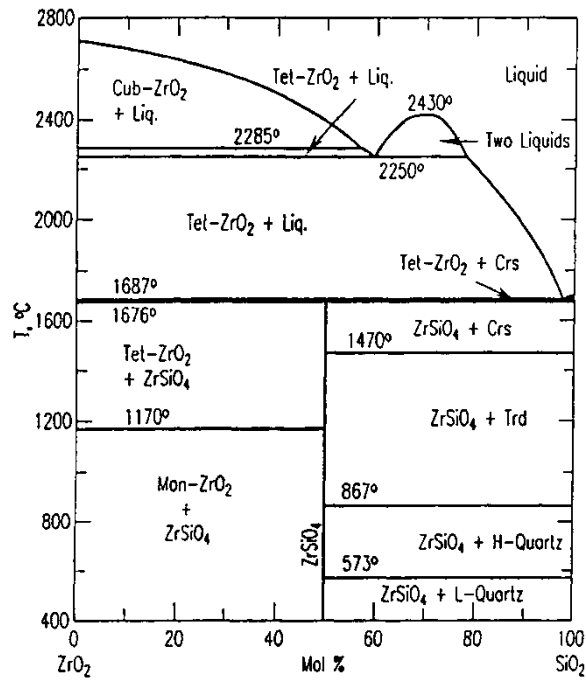


Рис. 1.28. Диаграмма состояния системы $ZrO_2 - SiO_2$ [241]

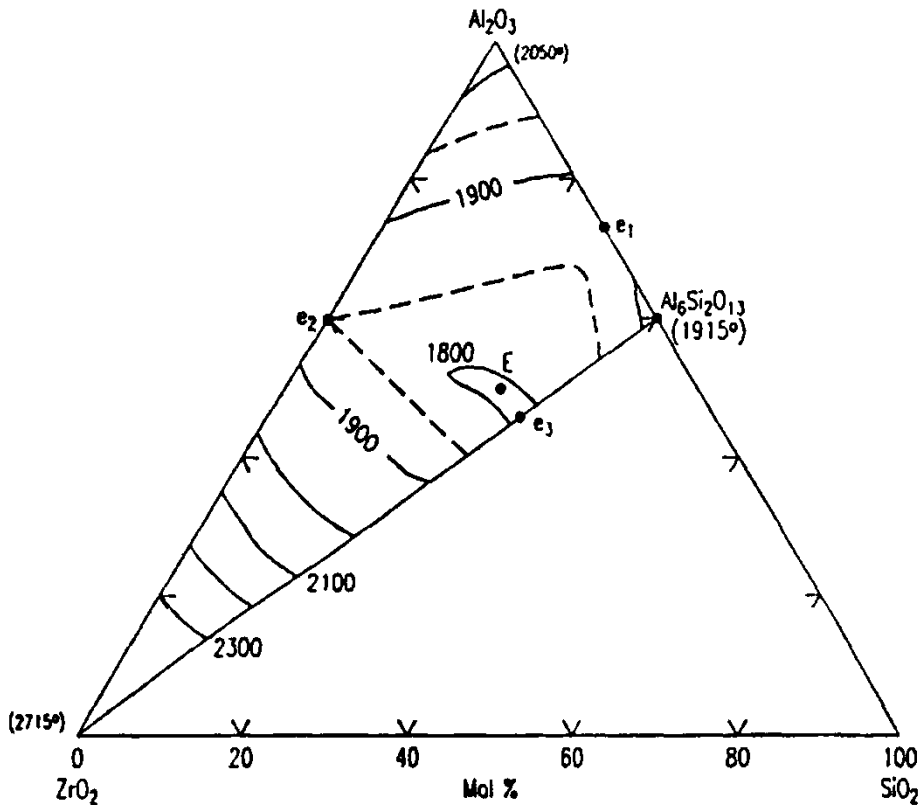


Рис. 1.29. Строение поверхности ликвидуса в исследованной части системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ [241]

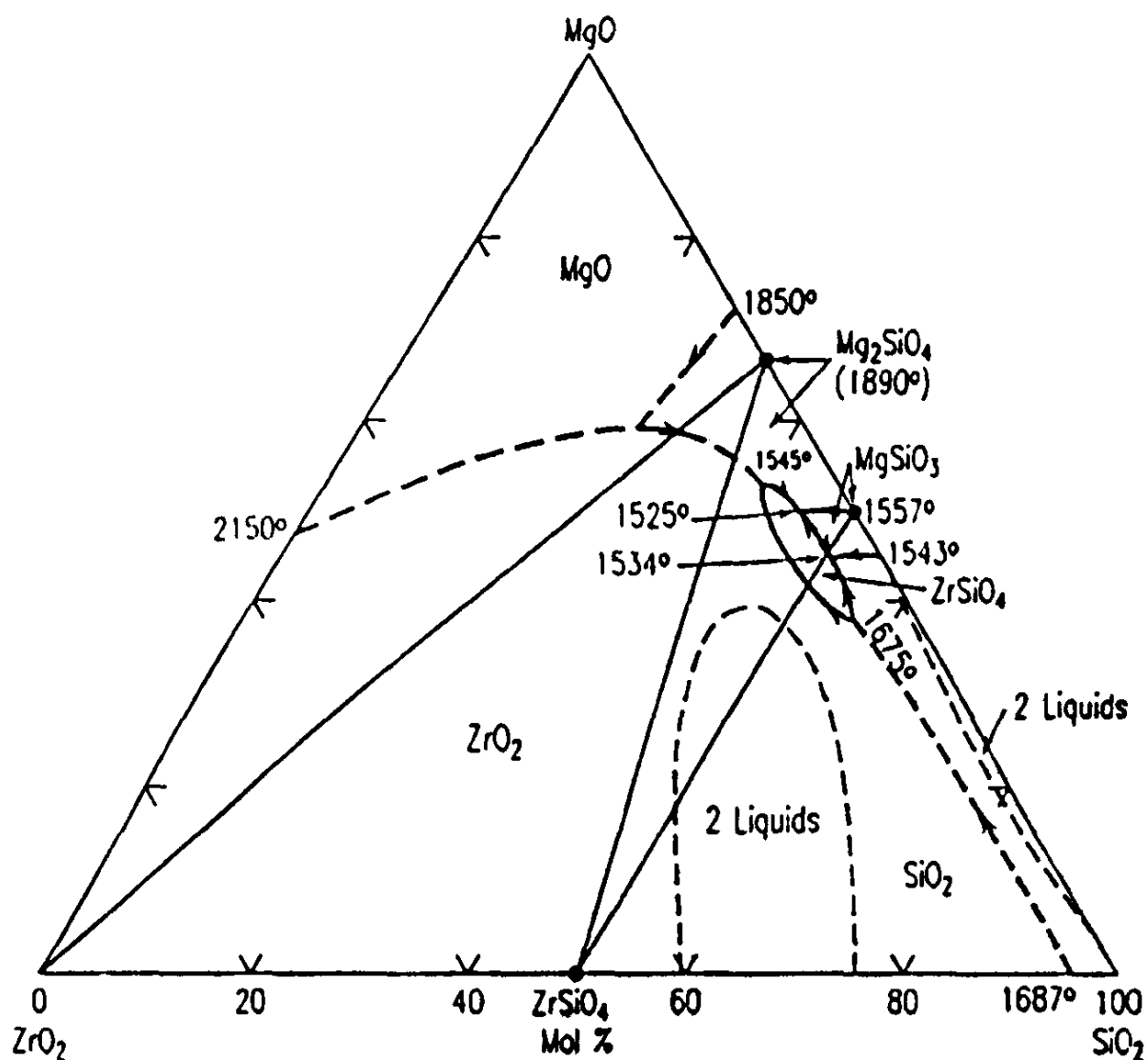


Рис. 1.30. Результаты исследований поверхности ликвидуса системы $ZrO_2 - MgO - SiO_2$ [241]

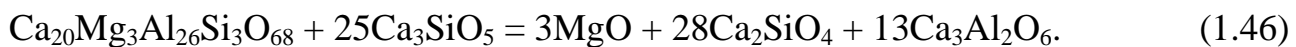
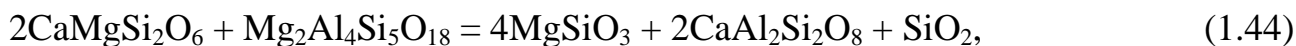
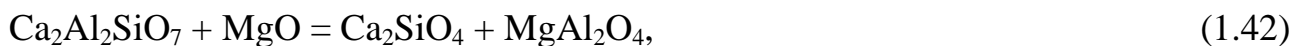
Значительное количество исследований прикладного характера сосредоточено на получении новых материалов в системе $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [253; 258; 261]. Для получения керамических материалов с высокой вязкостью разрушения, в работе [253] использованы составы, отвечающие условию $2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 + X(MgO + Al_2O_3)$ со значениями X равными 0, 0,3, и 1,0.

Установлено, что в отсутствие MgO диффузия в материале образцов протекает в объеме и скорость спекания возрастает выше $1\ 450\ ^\circ C$ с увеличением содержания MgO , причем реакционное расходование циркона, образование муллита и спекание идут одновременно.

Отмечено [253] существование промежуточной аморфизации при $1\ 350 - 1\ 425\ ^\circ C$ и наличие стационарного расплава выше $1\ 450\ ^\circ C$. Вязкость разрушения

материалов с $x = 0,3$ составила 4,60, а с $x = 1,0$ – 4,46 МПа/м^{1/2}, а средняя прочность 329 и 258 МПа, соответственно [253]. При исследовании композиционных материалов, полученных спеканием 70 масс. % кордиерита и 30 масс. % тетрагонального ZrO₂ (стабилизированного 3 мол. % Y₂O₃), в работе [253] отмечено основное уплотнение в температурном диапазоне 1 200 – 1 400 °С (0,99 теоретической плотности) вне зависимости от скорости нагрева. Установлено, что низкая скорость нагрева может привести к нежелательному образованию циркона в фазовом составе материала образцов. В исследовании [261] указывается, что кристаллы циркона и шпинели могут образоваться при взаимодействии моноклинной модификации ZrO₂ с кордиеритом (1 400 °С, выдержка более 24 часов), а тетрагональная модификация ZrO₂ (стабилизация 2 мол. % Y₂O₃) не взаимодействует с кордиеритом, отмечается лишь рост ее кристаллов, принимающих конфигурацию правильных полиэдров. При горячем прессовании (20 МПа, 1 400 °С, 10 мин.) аналогичных материалов в исследовании [258] также не идентифицирован циркон в фазовом составе, а повышение содержания тетрагональной модификации ZrO₂ способствует росту прочности и трещиностойкости испытанных образцов за счет эффекта трансформационно-дисперсионного упрочнения.

С начала XX века опубликовано чрезвычайно много работ по исследованию строения отдельных сечений и изотермических разрезов системы CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂. Наиболее полное обобщение с необходимой ревизией данных о фазовых равновесиях в системе выполнено Бережным А. С. в монографии [10], дополненной в последующих его трудах [11; 196]. Границы областей первичной кристаллизации соединений системы CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ лишь обозначены [10] по причине исключительной сложности ее субсолидусного строения. В системе предполагалось наличие двух четырехкомпонентных соединений (так называемые Р и Q фазы), но существование фазы Р поставлено под сомнение и в настоящее время рассматривается только фаза Q, имеющая состав Ca₂₀Mg₃Al₂₆Si₃O₆₈ и локализованная в элементарном тетраэдре MgO – Ca₂SiO₄ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – CaAl₂O₄ [11; 196]. Субсолидусное строение системы с учетом наличия фазы Q по расчетным термодинамическим характеристикам построено в вышеотмеченных работах, но без учета возможности перестройки коннод в трехкомпонентных подсистемах. Вместе с тем ряд твердофазных обратимых реакций в этих трудах отмечен:



Учитывая, что температура обратимости каждой из этих реакций обуславливает изменение тетраэдрации системы, то уже в этом случае ее следовало тетраэдрировать в шести температурных интервалах. Меняет тетраэдрацию системы и перестройка коннод в ее тройных подсистемах из-за наличия в них собственных твердофазных обратимых реакций. В системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ такие реакции есть. Имеются аналогичные реакции и в других трехкомпонентных подсистемах. Поэтому тетраэдрация рассматриваемой четырехкомпонентной оксидной системы должна быть выполнена для значительного числа температурных интервалов. На настоящий момент времени эта проблема находится лишь в начальной стадии решения из-за чрезвычайной наукоемкости даже в отношении триангуляции ее тройных подсистем, не учитывая многократного усложнения исследований при тетраэдрации самой системы.

Из-за отмеченных обстоятельств при прогнозировании фазового состава разрабатываемых материалов этой системы рациональнее использовать данные трехфазных равновесий в трехкомпонентных подсистемах, при необходимости дополняя их расчетными и экспериментальными результатами по конкретным твердофазным реакциям. Поэтому необходимо подробнее остановиться на фазовых равновесиях в субсолидусной области тройных подсистем рассматриваемой системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Одна из подсистем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ рассмотрена ранее.

Сведения о сосуществующих двух- и трехфазных комбинациях в интервале температур ниже субсолидуса системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ важны для прогнозирования рецептурно-технологических параметров синтеза глиноземистых, высокоглиноземистых и специальных цементов, технической керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, доломитовых огнеупоров, теплоизоляционных материалов на основе гексаалюмината кальция и неформованных масс на основе периклазового наполнителя.

Первые исследования системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [247] не отмечали наличия в ней тройных соединений. В монографии [3] приводится субсолидусное строение системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ без тройных соединений (рис. 1.31) и указывается на возможное существование в ней метастабильного соединения состава $\text{Ca}_7\text{MgAl}_{10}\text{O}_{23}$ и $\text{Ca}_{25}\text{MgAl}_{34}\text{O}_{84}$ (или $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$).

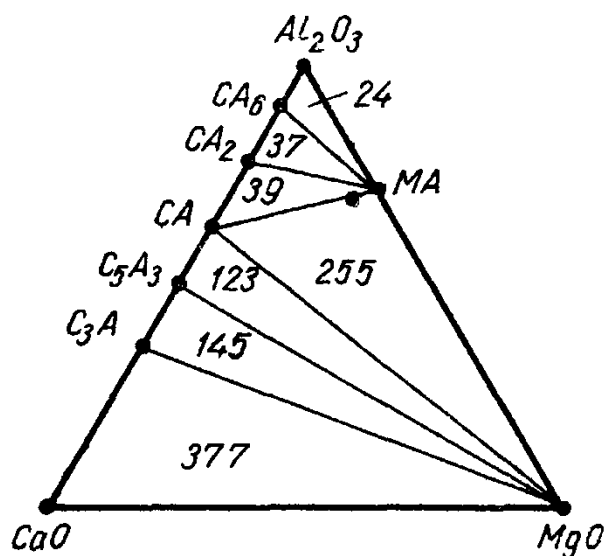


Рис. 1.31. Субсолидусное строение системы CaO – MgO – Al₂O₃ [10]

Отмечено также место локализации очень малого поля кристаллизации соединения Ca₃MgAl₄O₁₀ и его соприкосновение с полями первичной кристаллизации MgO, CaAl₂O₄ и Ca₁₂Al₁₄O₃₃. По данным работы [10], монокристалл Ca₃MgAl₄O₁₀ характеризуется ромбической ячейкой кристаллической решетки с параметрами, нм: $a_0 = 1,677$, $b_0 = 1,072$, $c_0 = 0,513$; координационное число 4; плотность 2 970 кг/м³; молекулярный вес 412,47; молярный объем 138,88 см³; температура инконгруэнтного плавления 1 351 °С; кристаллографические показатели: оптически отрицательный, двуосный, $N_g = 1,678$ и $N_p = 1,675$.

В справочной литературе [48] приводится строение системы CaO – MgO – Al₂O₃ по Маджумдару с учетом наличия стабильного соединения Ca₃MgAl₄O₁₀, однако триангуляция системы не представлена. Триангуляция системы CaO – MgO – Al₂O₃ с учетом стабильного соединения Ca₃MgAl₄O₁₀ опубликована позже в монографии [11] (рис. 1.32), а в книге [196] приводится общая диаграмма состояния системы.

В отмеченных трудах [11; 196] нет обоснований представленного варианта триангуляции, вероятно, она принята лишь из геометрических соображений принадлежности фигуративной точки состава Ca₃MgAl₄O₁₀ элементарному треугольнику MgO – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – CaAl₂O₄. До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о термодинамическом анализе стабильности двух- и трехфазных комбинаций в системе CaO – MgO – Al₂O₃, а также не имеется достоверных экспериментальных данных, подтверждающих ее триангуляцию (рис. 1.32).

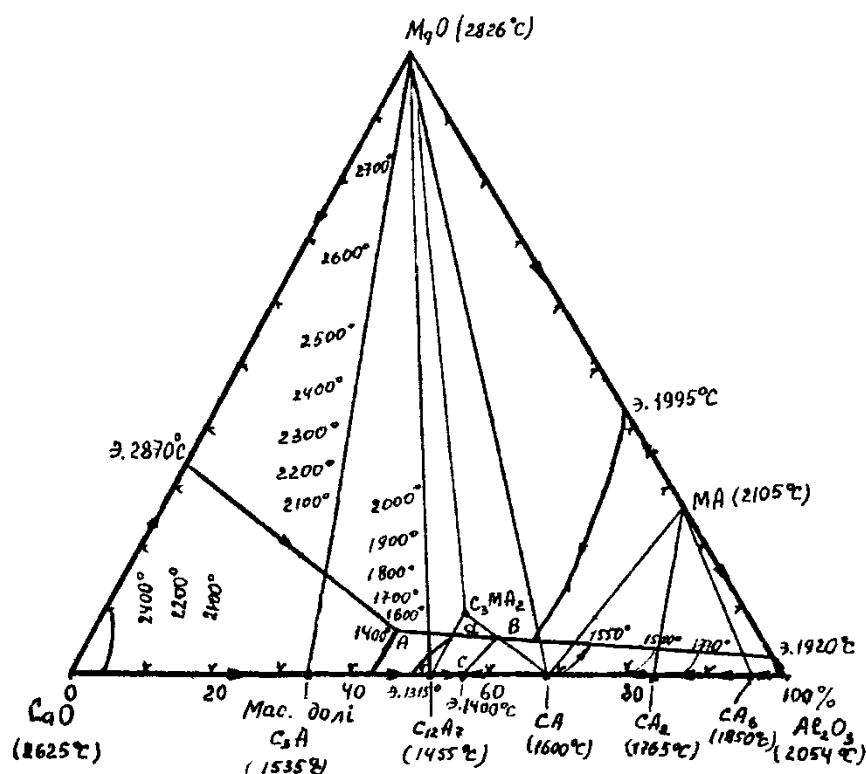


Рис. 1.32. Триангуляция системы CaO – MgO-Al₂O₃ с учетом стабильного соединения Ca₃MgAl₄O₁₀ [196]

Кроме того, нам неизвестны оценочные или экспериментальные данные о термодинамических характеристиках для таких соединений системы CaO – MgO – Al₂O₃, как CaAl₁₂O₁₉ и Ca₃MgAl₄O₁₀. В соответствии с вышеизложенным, исследование системы CaO – MgO – Al₂O₃ по установлению равновесных комбинаций фаз представляется актуальным.

Строение системы CaO – MgO – SiO₂ детально исследуется в связи с особой ее значимостью в геохимии и в технологии силикатных материалов. Слагающие систему простые оксиды являются родоначальниками классов огнеупорных материалов – известковых, периклазовых и диансовых. Эта система является физико-химической основой также для форстеритовых и доломитовых огнеупоров, диопсидовой и стеатитовой керамики электротехнического назначения, технических ситаллов пироксенового типа и специальных стекол, портландцементного клинкера, а также продуктов переработки металлургических шлаков. Наряду с наличием в системе 3 простых и 6 двойных оксидов (MgSiO₃, Mg₂SiO₄, CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇, Ca₂SiO₄, Ca₃SiO₅), она содержит 5 тройных оксидов (CaMgSi₂O₆, Ca₂MgSi₂O₇, Ca₅MgSi₃O₁₂, Ca₃MgSi₂O₈, CaMgSiO₄). Наличие большого количества тройных оксидов и способность образовывать широкие поля

тройных твердых растворов (особенно в сечениях $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$, $\text{CaMgSiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$) обуславливают сложность строения системы и проблемность ее исследования.

Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ по Осборну и Муэну представлена в монографии [10], где также отмечается информация о неучтенном тройном соединении – фазе Т, называемой бредигитом. В последующей работе Бережной А. С. [196] полагает достаточно подтвержденным фактом стабильность бредигита, приводит оценочные значения его стандартной энтропии и стандартной энтальпии образования из элементов, принимая его состав $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}$ взамен предлагавшегося ранее $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$. Бредигит на диаграмме состояния не имеет собственного поля кристаллизации, так как в соответствии с данными работы [196] диспропорционирует при 1 372 °С на α' - Ca_2SiO_4 и $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$. В более поздней работе [11] вновь фазе Т приписывается формула $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$, приводится информация о синтезе в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ нового тройного соединения $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$ (с ремаркой на его возможную метастабильность и диспропорционирование выше 900 °С на SiO_2 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). В работах [11; 196] представлены разноречивые данные о триангуляции системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, указывается на наличие противоречий между установленными фазовыми равновесиями и экспериментальными данными об ассоциациях природных минералов (например, парагенезис $\text{CaMgSiO}_4 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ для монтчиллитовой породы Ахматовской копи на Урале).

Ликвидусное и субсолидусное строение системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ изучено достаточно подробно для возможности прогнозировать фазовый состав синтезируемых материалов. Эта система имеет исключительно важное прикладное значение, представляя фундаментальную физико-химическую основу для производства портландцемента и высокоглиноземистых цементов, а также огнеупорных бетонов на их основе, бесщелочных стекол, теплоизоляционных материалов анортитового состава и др. Диаграмма состояния системы описана и приводится во многих литературных источниках, анализируется с необходимой ревизией данных в трудах Бережного А. С. [10; 11; 196]. В системе при нормальном давлении образуется лишь два тройных соединения: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ – геленит и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – анортит, а ранее предполагавшиеся $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{27}$ – дидимолит, $\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{15}$ – энкреит, $\text{CaAl}_6\text{Si}_3\text{O}_{13}$ – не были подтверждены в дополнительных исследованиях и при триангуляции в работе [196] не учитываются. Обратимых твердофазных реакций в этой тройной системе не отмечается, соответственно, триангуляция имеет однозначный характер во всем

интервале субсолидусных температур и все стабильно сосуществующие трехфазные комбинации безальтернативно определены.

Обобщая сведения о многофазных равновесиях в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, отметим перспективность исследований субсолидусного строения трех ее тройных подсистем, в которых отмечаются твердофазные обратимые реакции ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) или предполагаются в связи с неопределенностью триангуляции систем из-за наличия в них тройных оксидных соединений: $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ и бредигит (в подсистемах $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, соответственно).

Также укажем, что четырехкомпонентная система $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ тетраэдрована [173] с учетом перестройки коннод в четырех температурных интервалах (рис. 1.33 – 1.36).

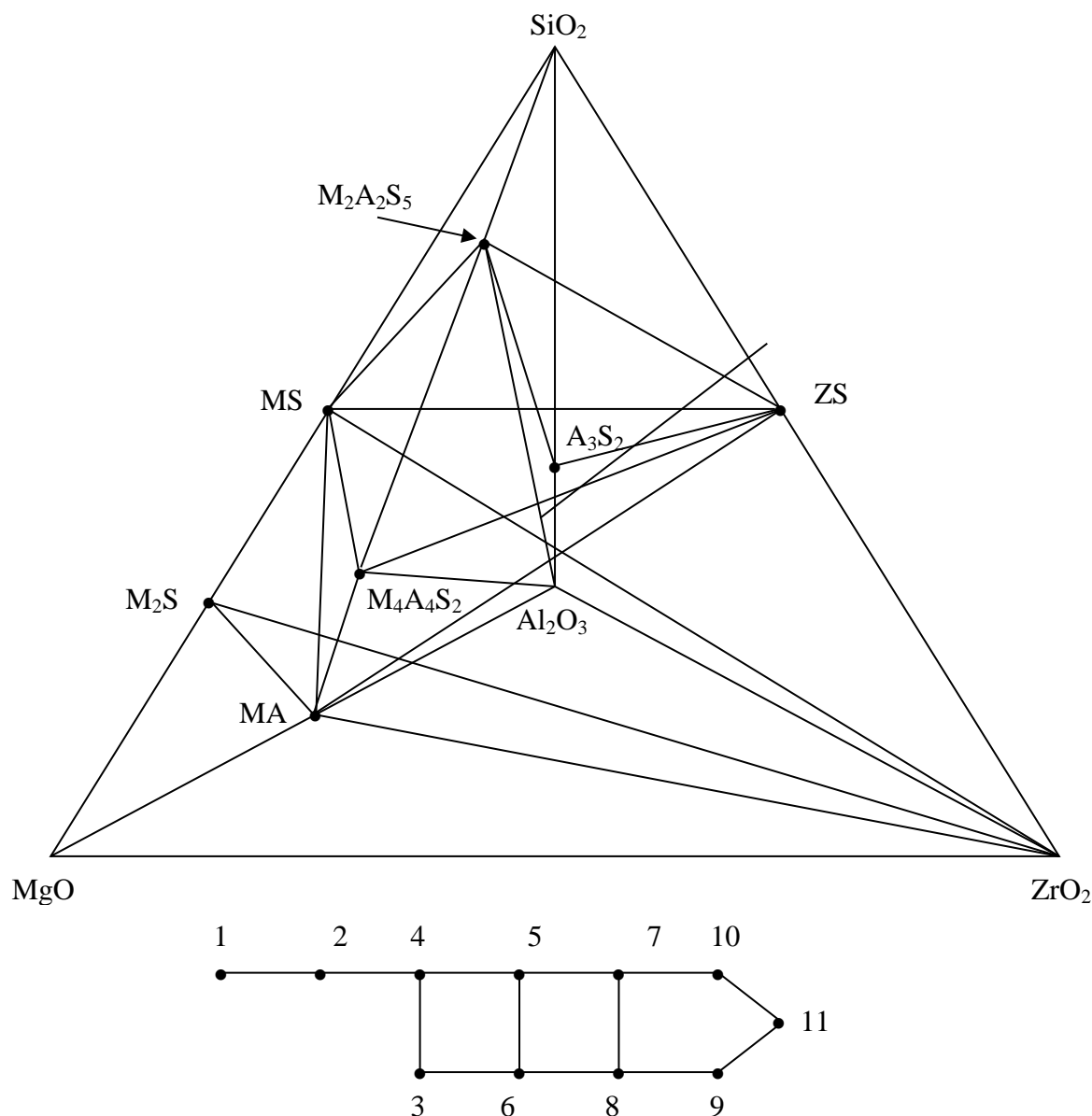


Рис. 1.33. Субсолидусное строение и топологический граф системы до 1 200 К

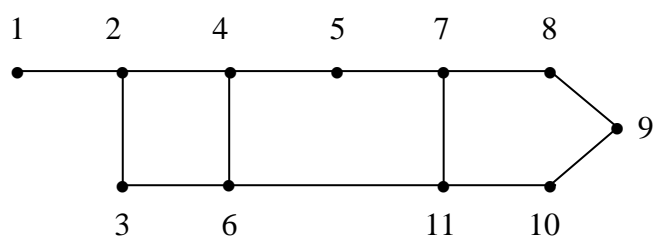
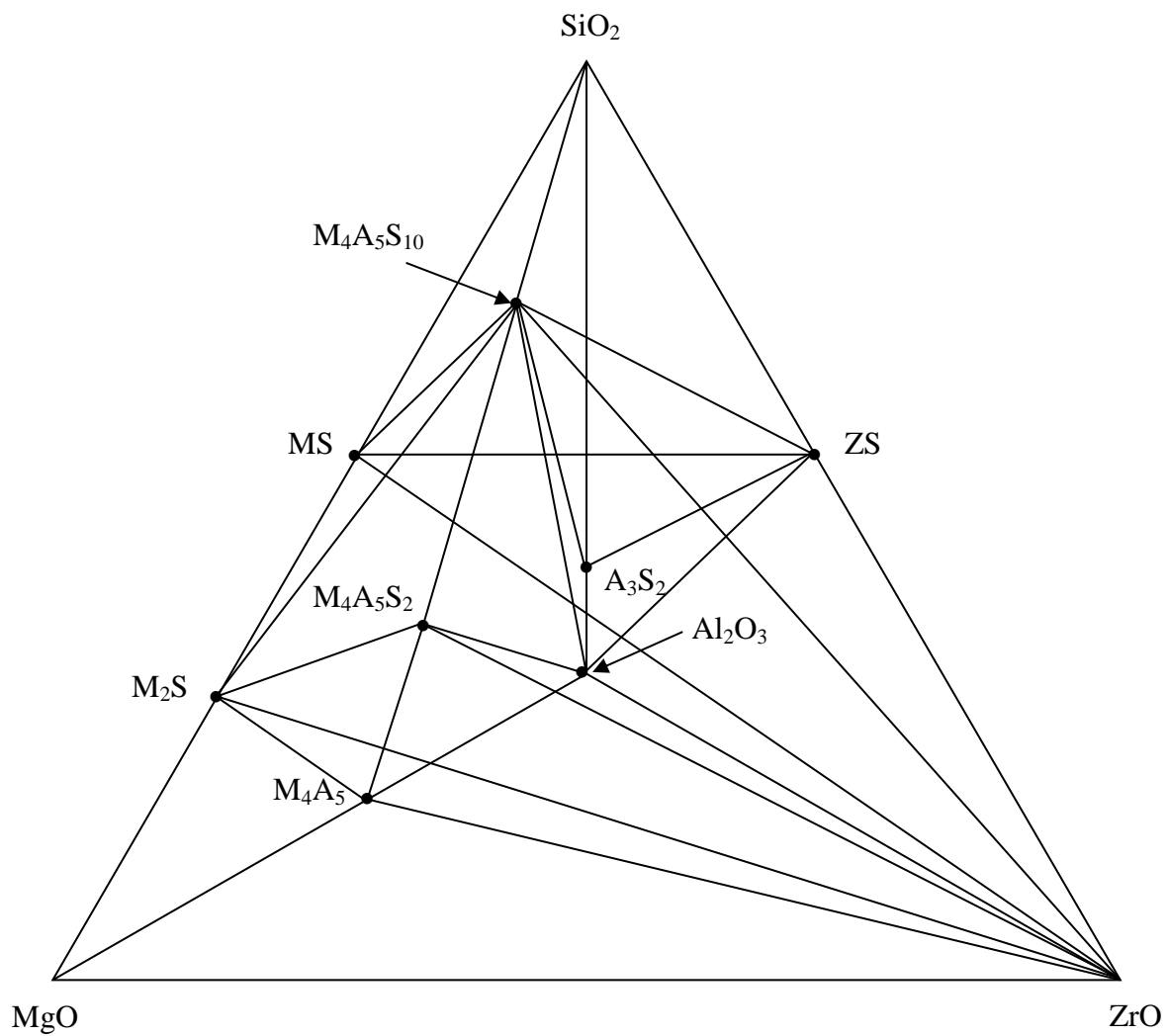


Рис. 1.34. Субсолидусное строение и топологический граф системы в интервале 1 200 – 1 615 К

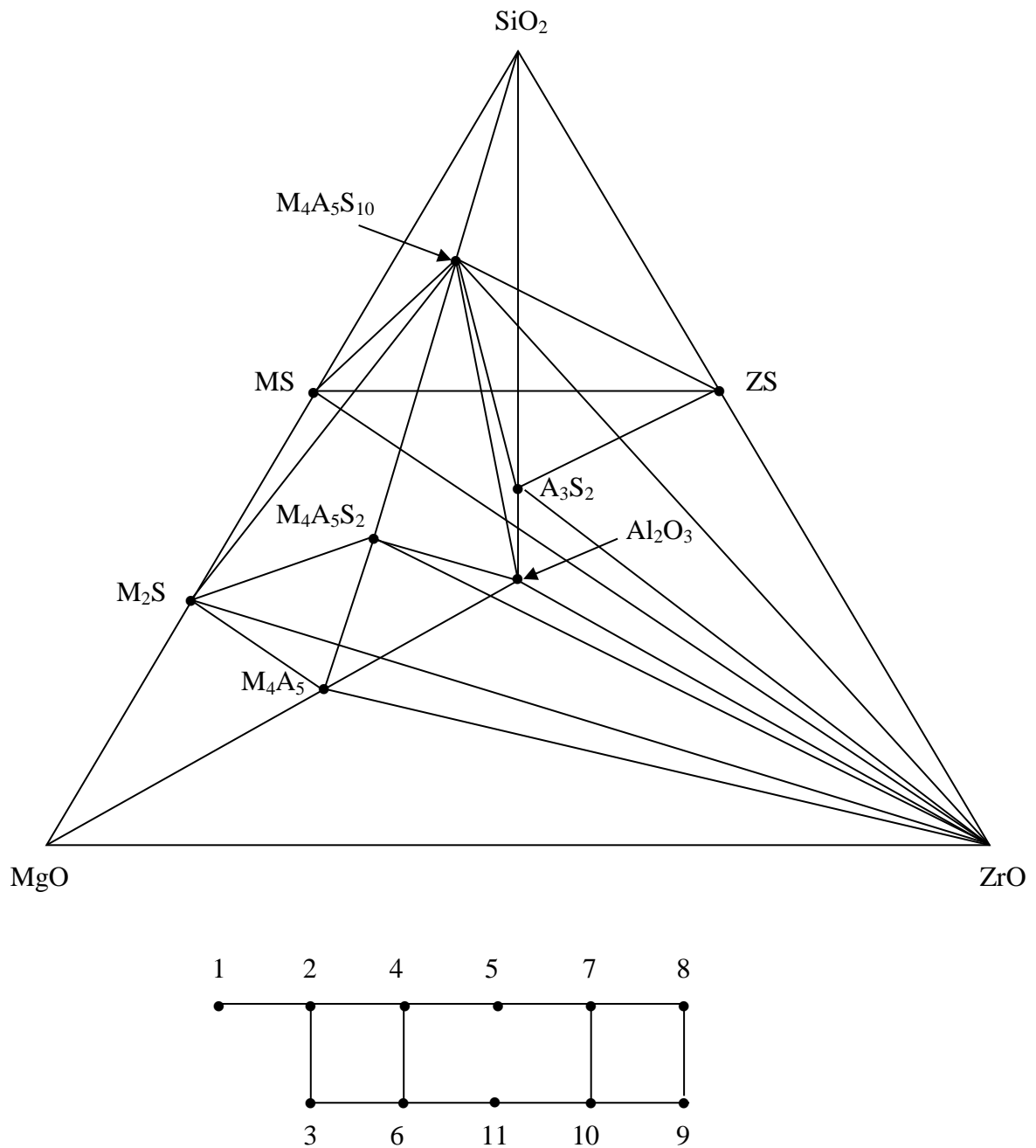


Рис. 1.35. Субсолидусное строение и топологический граф системы в интервале 1 615 – 1 659 К

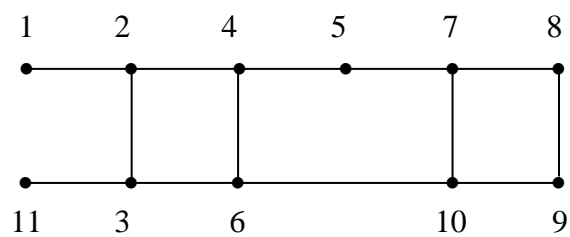
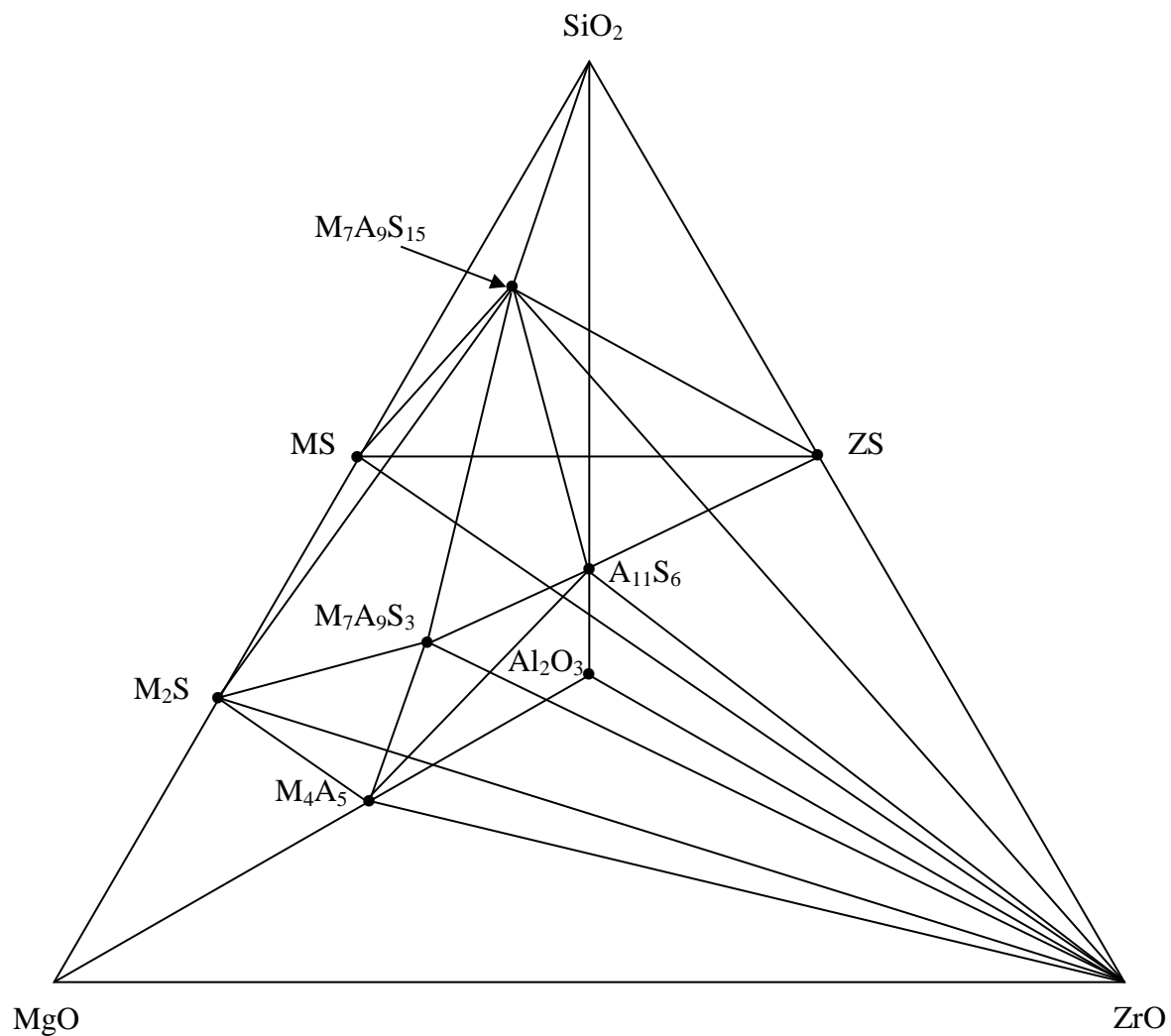


Рис. 1.36. Субсолидусное строение и топологический граф системы в интервале 1 659 – 1 733 К

Трехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ триангулирована [181] по результатам термодинамического анализа (рис. 1.37 – 1.40), триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ не подверглась корректировке из-за недостаточной точности термодинамических данных для соединений этой системы [143].

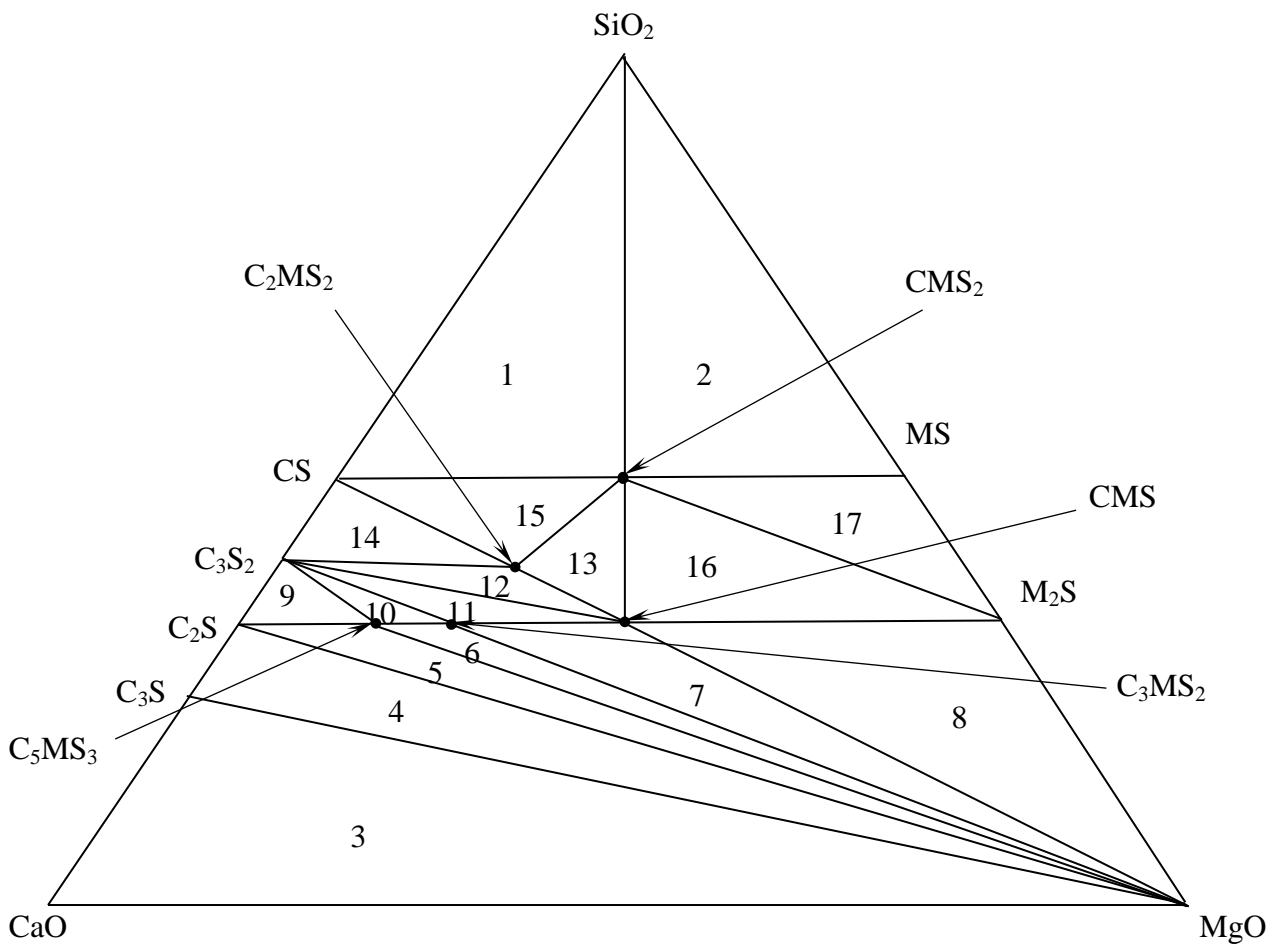


Рис. 1.37. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ в низкотемпературной области до 953 К

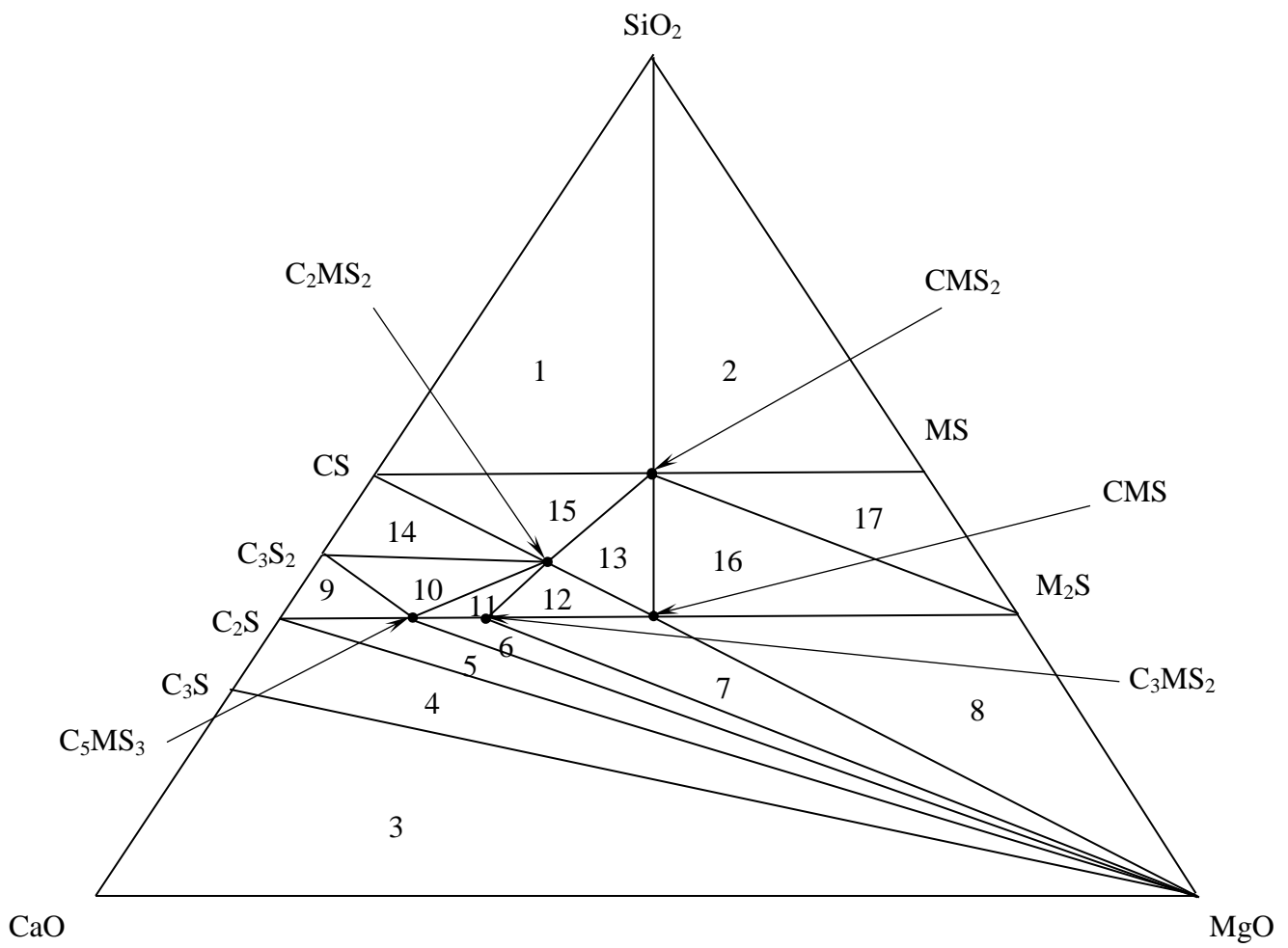


Рис. 1.38. Триангуляция системы CaO – MgO – SiO₂ в интервале температур 953 – 1 313 К

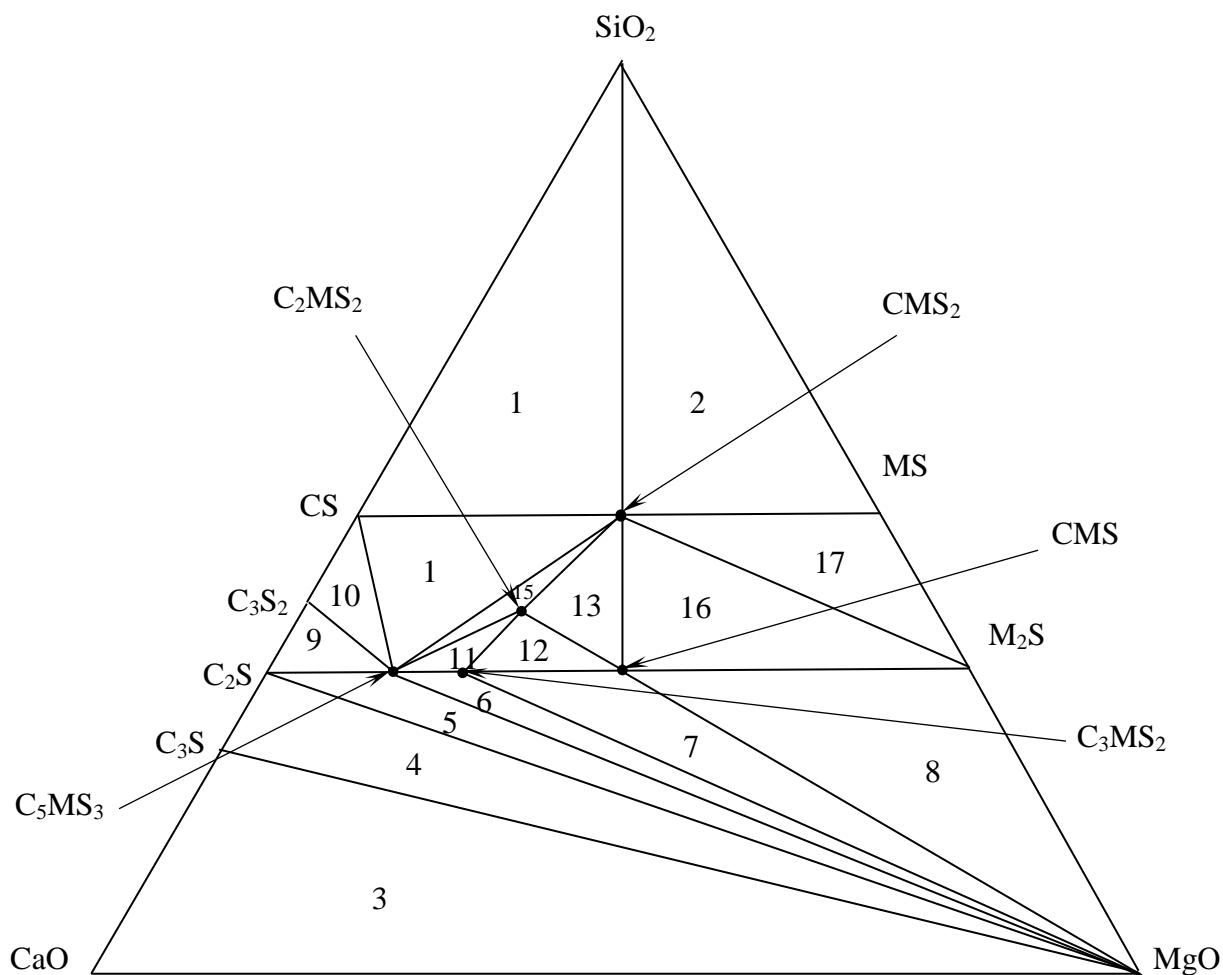


Рис. 1.39. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$
в интервале температур 1 313 – 1 660 К

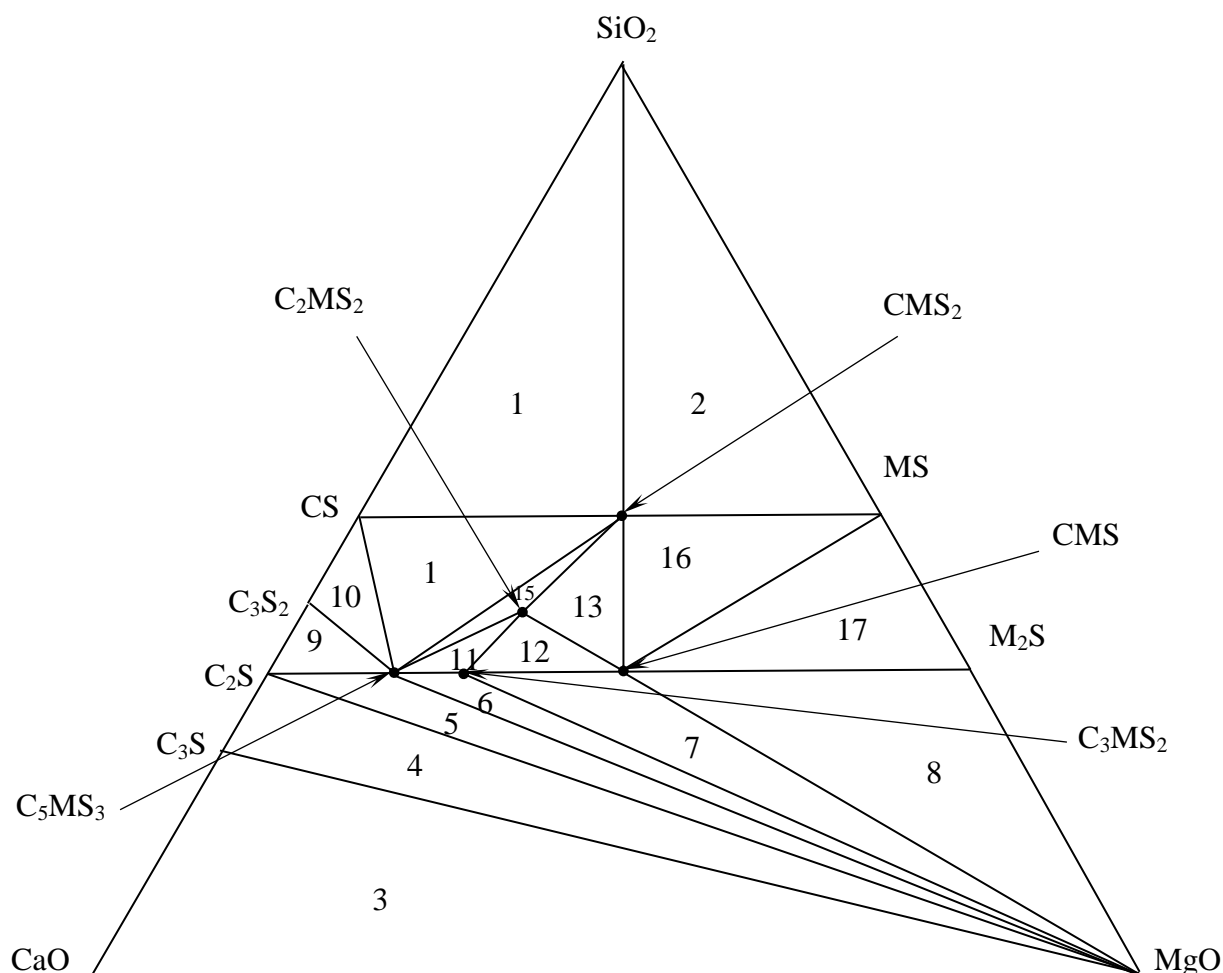


Рис. 1.40. Триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$
 выше 1660 K

Общей тенденцией является усложнение субсолидусного строения многокомпонентных систем при протекании обратимых ТОР в их подсистемах [3 – 5; 13; 14; 59; 96; 153; 163; 164; 168; 169; 171; 172; 176 – 178; 183; 184; 193; 203; 207; 208; 212].

Раздел 2. Теоретические и экспериментальные исследования твердофазных обменных реакций

2.1. Термодинамические расчеты для прогнозирования твердофазных обменных реакций

Фундаментальные законы равновесной термодинамики традиционно применяют для прогнозирования стабильности фазовых комбинаций в многокомпонентных системах [10]. При таком прогнозировании рассчитываются изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры (T) для модельных реакций, составленных с участием соединений исследуемой системы. Для варианта исследования субсолидусного строения трехкомпонентных систем анализируется направление и предпочтительность протекания (определяются по отрицательному знаку ΔG и величине модуля $|\Delta G|$) модельных реакций вида «2 = 2», «2 = 3» или «3 = 2». Более сложные обменные реакции, например, вида «2 = 4» и «3 = 3», противоречат правилу фаз Гиббса для трехкомпонентных систем (максимальное количество фаз при равновесии = количество компонентов системы + 2, то есть $3 + 2 = 5$). Для четырехкомпонентных систем вышепредставленные виды модельных ТОР допустимы ($4 + 2 = 6$).

Трудоемкость термодинамических расчетов ограничивала их применение. Развитие вычислительной техники облегчает проведение подобных расчетов. Наиболее адекватные результаты получают при точном методе расчета зависимостей $\Delta G = f(T)$ для ТОР по стандартным термодинамическим данным для соединений [8; 10; 108]. При этом необходимо выбрать наиболее апробированные стандартные термодинамические данные, которые до настоящего времени, недостаточно согласованы в различных справочниках и могут содержать значительную погрешность в зависимости от экспериментальных методов их определения. В основе алгоритма точного расчета зависимостей $\Delta G = f(T)$ для модельных ТОР лежат определения изменений значений коэффициентов (Δa , Δb и Δc) в уравнениях зависимости теплоемкостей от температуры ($\Delta C_p = a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^2 \cdot 10^5$, Дж/моль·К), изменений стандартной энтальпии ($\Delta H_{298,15}^0$) и изменений стандартной энтропии ($\Delta S_{298,15}^0$). Дальнейшие вычисления предполагают подстановку уравнений (2.2) и (2.3) в уравнение (2.1):

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T, \quad (2.1)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_p \cdot dT = \Delta H_{298,15}^0 + \Delta a(T - 298,15) + 0,5\Delta b(T^2 - (298,15)^2) - \Delta c(T^{-1} - (298,15)^{-1}), \quad (2.2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298,15}^0 + \Delta a(\ln T - \ln 298,15) + \Delta b(T - 298,15) - 0,5\Delta c(T^{-2} - (298,15)^{-2}). \quad (2.3)$$

Для расчета на ЭВМ рационально сгруппировать слагаемые в итоговом уравнении, выделяя в них множители (температуру) с равными степенями. При этом можно получить явную зависимость $\Delta G = f(T)$ в виде:

$$\Delta G_T = K_0 + TK_1 + T^{-1}K_2 + T^2K_3 + T \ln TK_4, \quad (2.4)$$

где K_i – независимые от температуры параметры.

Верификация программы расчета на ЭВМ должна дать полное совпадение рассчитанных значений ΔG с соответствующими значениями, полученными при «ручном» расчете. «Ручной» расчет целесообразно осуществлять и при ограниченном объеме необходимых для анализа протекания ГОР сведений. Для этого рационально сгруппировать слагаемые в итоговом уравнении по наличию общих множителей Δa , Δb и Δc . В частности (если уравнения теплоемкости записаны в форме: $\Delta C_p = a + b \cdot T \cdot 10^{-3} - c \cdot T^{-2} \cdot 10^5$, Дж/моль·К):

$$\Delta G_T = \Delta H_{298,15}^0 - T \cdot \Delta S_{298,15}^0 + \Delta a \cdot M + \Delta b \cdot N - \Delta c \cdot P, \quad (2.5)$$

$$M = T - 298,15 - T \ln(T/298,15), \quad (2.6)$$

$$N = (0,5(T^2 - (298,15)^2) - T(T - 298,15)) \cdot 10^{-3}, \quad (2.7)$$

$$P = (298,15 \cdot T(T - 298,15) - 2T(298,15)^2 \cdot (T^2 - (298,15)^2)) \cdot 10^5. \quad (2.8)$$

При такой группировке удобно заранее рассчитывать значения коэффициентов M , N и P для интересующего интервала температур и при определенном шаге температур, а затем составить соответствующую таблицу, например, в форме табл. 2.1.

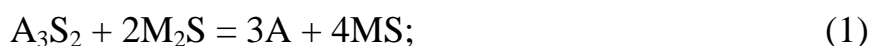
«Ручной» расчет рационален и при необходимости учета полиморфных превращений у соединений, участвующих в ГОР, так как при температурах соответствующих полиморфным превращениям изменяются не только пределы интегрирования, но появляются дополнительные слагаемые в итоговом расчетном уравнении – энтропия и теплота фазового перехода.

Значения коэффициентов М, N и Р уравнения (2.5)

Т, К	–М	–N	–Р
1200	769,1261	406,6667	381,23061
1300	912,4295	501,8517	434,27261
1400	1063,4331	607,0367	487,77243
1500	1221,5855	722,2217	541,63863
1600	1386,4093	847,4067	595,80243
1700	1557,4875	982,5917	650,21136
1800	1734,4511	1127,7767	704,82447
1900	1916,9735	1282,9617	759,60950

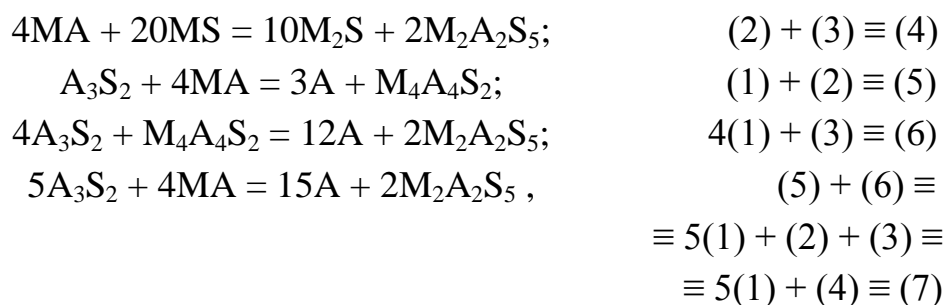
При расчетах на ЭВМ требуется вносить коррективы в итоговое уравнение и изменять алгоритм вычислений при каждом полиморфном превращении реагентов ТОР, для «ручного» режима необходимые поправки в уравнения (2.5) – (2.8) внести проще.

Анализ результатов термодинамических расчетов рационально проводить на построенных графических зависимостях $\Delta G = f(T)$ с учетом особенностей исследований фазовых равновесий при возможном сопряжении ТОР, описанных в р. 1.2, 1.4, 1.5. Результаты расчетов термодинамических равновесий ТОР пригодны для прогнозирования значимых факторов, определяющих развитие процессов самоорганизации (термин «самоорганизующаяся система» введен в научный лексикон в 1947 г. английским кибернетиком Эшби У. Р.) в закрытой термодинамической системе. В частности, для системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ выделяются «элементарные» стадии массообменных процессов при синтезе сапфирина, кордиерита и ТОР (1.34) – (1.37) [69; 76; 77; 81; 86; 92; 134; 135; 141; 174; 179]:



В этих реакциях (простая нумерация использована для улучшения восприятия) учитывается более современная формула стехиометрического сапфирина $M_4A_4S_2$ (ранее принимавшийся состав $M_4A_5S_2$ рассматривается, как метастабильный твердый раствор [76; 81; 134; 135; 179]) и возможность их сопря-

жения в четырех комбинациях – определяет протекание TOP (1.34) – (1.37) в другой форме записи:



где знаком тождества (\equiv) отмечены возможные комбинации сопряжения.

Результаты расчетов значений ΔG для реакций (1) – (7) при различных температурах представлены в табл. 2.2, из которых видно, что за исключением реакции № 6, все другие реакции обратимы в рассмотренном интервале температур.

Основная информация для экстраполяции результатов расчетов, полученных в рамках классической линейной термодинамики, в существенно неравновесную область, где проявляются нелинейные свойства системы, заключена в точках пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для твердофазных реакций. При температуре, соответствующей пересечению зависимостей, происходит разветвление термодинамических решений и возникает неустойчивость из-за неопределенности доминантного взаимодействия.

Наличие общих массообменных стадий у сопрягающихся реакций позволяет развиваться флуктуациям состава до макроуровня (бифуркация) с направленным отбором среди термодинамически возможных фаз тех, которые отвечают суммарному механизму взаимодействия. В точке бифуркации реакционная система скачкообразно удаляется от состояния термодинамического равновесия, так как сопряженному процессу взаимодействия отвечает значение ΔG равное сумме значений ΔG реакций (согласно закону Гесса), объединяющихся через общий механизм массообменных стадий.

Эти обстоятельства определяют самоорганизацию фаз и формирование диссипативной структуры в полном соответствии с обобщенным принципом Ле-Шателье, согласно которому реакционная система противодействует внешним факторам для сохранения целостности и автономности.

Сопрягаться могут как реакции в прямом, так и в обратном направлении протекания.

Таблица 2.2

Результаты расчетов

№ реак- ции	ΔG , кДж/моль при T, К											T _{обр.,} К
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	
1	-31,807	-27,437	-23,009	-18,526	-13,990	-9,401	-4,760	-0,067	4,677	9,473	14,322	1501
2	-23,179	-14,522	-4,940	5,492	16,716	28,678	41,335	54,649	68,584	83,115	98,213	1047
3	90,565	70,297	48,882	26,431	3,037	-21,222	-46,282	-72,086	-98,584	-123,734	-153,497	1213
4	67,386	55,775	43,942	31,927	19,753	7,456	-4,947	-17,743	30,000	-42,619	-55,284	1360
5	-54,987	-41,960	-27,951	-13,035	2,723	19,273	36,570	54,577	73,256	92,583	112,529	1183
6	-36,663	-39,451	-43,155	-47,674	-52,923	-58,828	-65,324	-72,355	-79,876	-87,839	-96,206	—
7	-91,650	-81,411	-71,106	-60,710	-50,200	-39,554	-28,753	-17,777	-6,619	4,744	16,322	1658

Поэтому для анализа удобно строить графические зависимости $\Delta G = f(T)$, зеркально отображая от оси температур ветви положительного квадранта значений ΔG – в отрицательную область значений, то есть фактически используя замену положительного знака на отрицательный у рассчитанных значений ΔG (см. табл. 2.2) и обозначая реакции в обратном направлении протекания значком «'» после номера реакции (рис. 2.1).

На рис. 2.1 имеется множество точек пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$, но не все они могут отвечать термодинамическому сопряжению и в ходе анализа будем отмечать лишь имеющие значение.

При анализе рационально выделить основные процессы сопряжения и температуры, до которых сохраняется термодинамическая стабильность комбинаций фаз $A - M_2A_2S_5$ и $A - M_4A_4S_2$, устанавливаемых твердофазными реакциями (5) – (7). Значения отмечаемых температур будут ориентировочно оцениваться из графических данных.

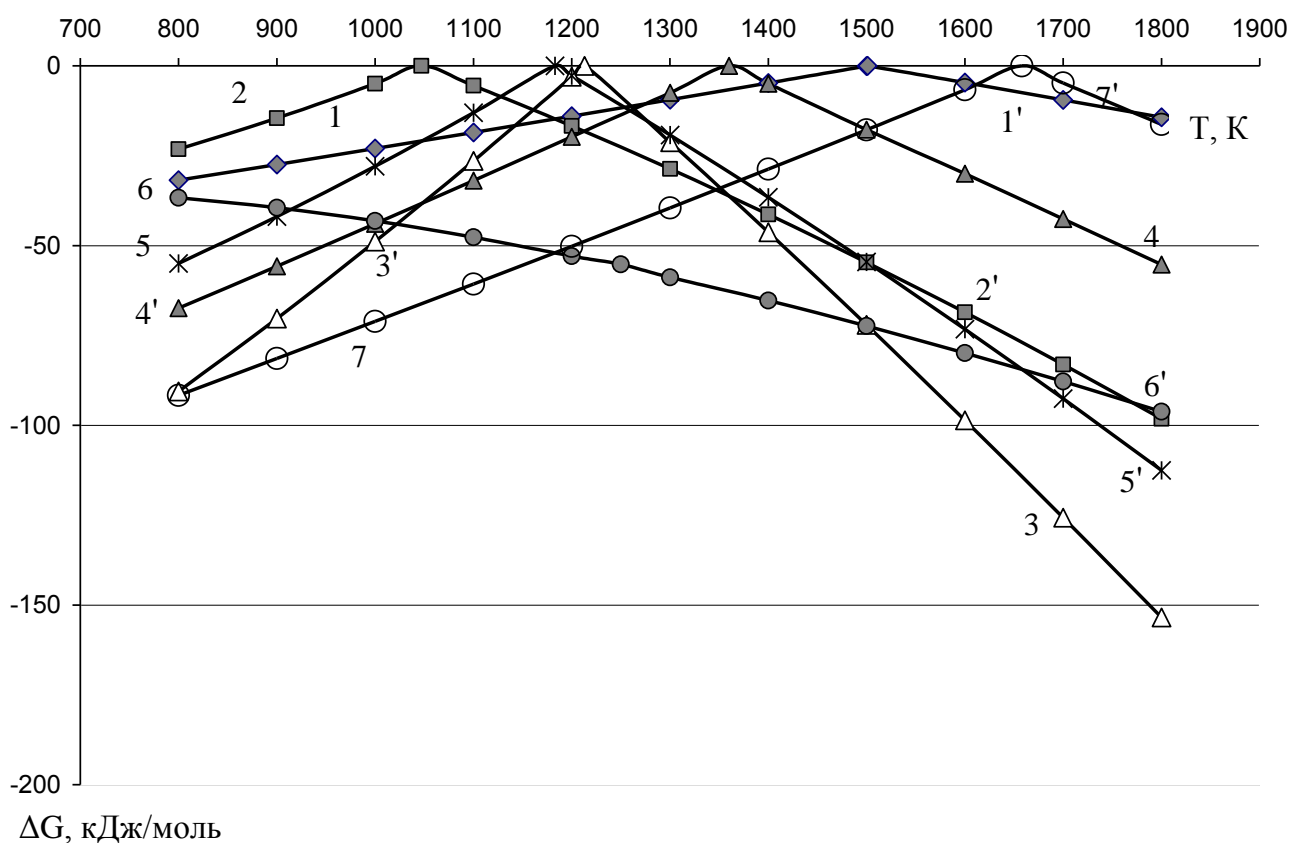


Рис. 2.1. Зависимости $\Delta G = f(T)$ для анализируемых твердофазных реакций

Сразу отметим, что вне поля рис. 2.1 имеется точка пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (1) и (2) при 553 К, отвечающая температуре сопряжения и началу развития реакции (5).

Фактически, сапфиринообразованию и установлению стабильности комбинации фаз $M_4A_4S_2 - A$ в низкотемпературной области могут препятствовать лишь кинетические и стерические факторы.

Термодинамически выгодное твердофазное взаимодействие по реакции (6) при низких температурах ингибируется недостатком синтезирующегося по реакции (5) сапфирина и более высокой термодинамической выгодностью реакций (4)' и (3)', в которых кордиерит расходуется.

Следует также учесть, что вероятность протекания реакции (6) в низкотемпературном интервале обеспечивается конкурентностью значительно невыгодного развития реакции (3) и четырех прогонов термодинамически выгодной реакции (1).

Влияние неблагоприятных для кордиеритообразования факторов нивелируется при температуре 913 К, отвечающей пересечению зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (5) и (6).

Сопряжение этих реакций обеспечивает скачкообразное удаление системы от состояния равновесия с доминантным развитием суммарного взаимодействия по реакции (7).

При этом термодинамическая выгодность развития взаимодействия (6) увеличивается, а для реакции (5) уменьшается, что обусловлено характером зависимостей «элементарных» стадий в их суммарном развитии $5(1) + (2) + (3)$. Реальное кордиеритообразование вероятнее осуществляется выше 1 023 К, так как при этой температуре сопрягаются реакции (6) и (3)', что отвечает возможности протекания четырех прогонов реакции (1), которые необходимы для развития реакции (6).

С 1 023 К лишь «элементарная» реакция (1) остается термодинамически выгодной, а реакции (2) и (3) идут «в гору».

При 1 043 К отмечается обратимость реакции (2), что обеспечивает перестройку коннод в субсолидусной области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ из-за повышения термодинамической стабильности комбинации фаз $MA - MS$ в сравнении с $M_2S - M_4A_4S_2$ (рис. 2.2).

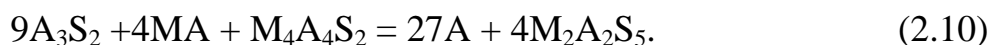
При этой же температуре возможно сопряжение реакций (3)' и (4)', что обеспечивает стабильность трехфазной комбинации $MA - MS - M_4A_4S_2$ из-за скачкообразного удаления реакционной системы от термодинамического равновесия в связи с развитием суммарного взаимодействия:



При 1 133 К возможно сопряжение реакций (2)' и (5), что эквивалентно развитию взаимодействия (1) и указывает на баланс (1) = 2(2)' в механизме реакции (5).

Несколько более высокая температура (1 163 К) отвечает сопряжению реакций (3)' и (2)', усиливающего стабильность комбинации фаз MA – MS (согласно (8)) в связи с развитием реакции (4)'.

Температура 1 183 К отвечает обратимости реакции (5) и сопряжению реакций (6) и (7), что резко усиливает стабильность комбинации фаз A – M₂A₂S₅ из-за развития суммарного взаимодействия:



Выше 1 213 К термодинамически выгодным становится протекание реакции (3) в прямом направлении, но установлению стабильности комбинации фаз M₂S – M₂A₂S₅ препятствует сопряжение реакций (2)' и (4)':



Около 1 253 К отмечается возможность пересечения сразу четырех кривых, отвечающих зависимостям ΔG = f(T) для реакций (1), (3), (4)' и (5)'.

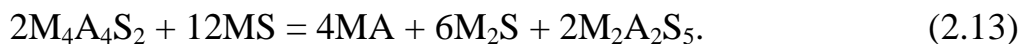
Количество проверяемых вариантов сопряжения (P) представляет сумму возможных сочетаний (C) n числа пересекающихся зависимостей ΔG = f(T) по m штук:

$$P = \sum_{i=2}^m C_n^m = \sum_{i=2}^m \left(\frac{n!}{m!(n-m)!} \right). \quad (2.12)$$

При пересечении в одной точке четырех кривых необходимо проверить 10 вариантов сопряжения (P = C₄² + C₄³ + C₄⁴ = 6 + 3 + 1 = 10).

Из всех вариантов сопряжение возможно для всех четырех реакций, кривые ΔG = f(T) которых пересекаются, а также реакций (4)' и (3), (5)' и (1), что эквивалентно одинаковому взаимодействию по механизму реакции (2)'.

Проверяемое сопряжение реакций (5)', (3) и (1) хотя и не противоречит правилу фаз Гиббса, но является вырожденным из-за наличия в продуктах взаимодействия соединений, принадлежащих одной конноде (MA – M₂A₂S₅), но разделенных точкой состава соединения, не входящего в продукты взаимодействия (M₄A₄S₂):



При 1 353 К пересекаются три кривых и из четырех вариантов, проверяемых на сопряжения, отмечается вырожденное сопряжение реакций (3) и (2)', продукты суммарного взаимодействия которых не составляют элементарного треугольника и содержат соединения эквивалентные реакции (2.13).

Реакция (4) обратима при 1 360 К, чем обусловлено сосуществование форстерита с кордиеритом и изменение субсолидусного строения системы (рис. 2.2). Повышение температуры до 1373 К приводит к возможности сопряжения реакций (7) и (5)', что отвечает суммарному взаимодействию по реакции (6). Развитие реакции (1) выше 1 501 К становится термодинамически невыгодным в прямом направлении.

Выше 1 658 К комбинация фаз $A - M_2A_2S_5$ становится термодинамически нестабильной из-за обратимости реакции (7). При 1 658 К отмечается также пересечение зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (6) и (5)', при более высокой температуре реакция (5)' предпочтительнее и идет в сторону образования A_3S_2 и МА. Это кажущаяся предпосылка к одновременной перестройке при 1 658 К не только конноды $M_2A_2S_5 - A$, но и $M_4A_4S_2 - A$ на конноду МА – A_3S_2 .

Однако, из-за конкурентности реакций (6) и (7)' выше 1 658 К коннода $M_4A_4S_2 - A$ остается еще стабильной до более высокой температуры, а при 1 658 К происходит лишь перестройка коннод с $M_2A_2S_5 - A$ на $M_4A_4S_2 - A_3S_2$ (рис. 2.2).

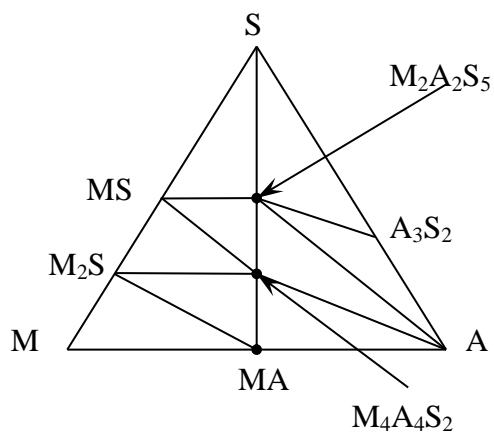
Температура дестабилизации комбинации фаз $M_4A_4S_2 - A$ определяется из следующих выкладок: $(5)' = (7)' + (6) \equiv (1)' + (2)'$ или $(7)' - (1)' \equiv (2)' - (6)$ и искомая температура отвечает отдельным решениям левой и правой частей последнего тождества.

Из рис. 2.1 наглядно следует, что пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (1)' и (7)', (6) и (2)' отмечаются при 1733 К выше которой меняется субсолидусное строение системы из-за перестройки коннод с $M_4A_4S_2 - A$ на МА – A_3S_2 .

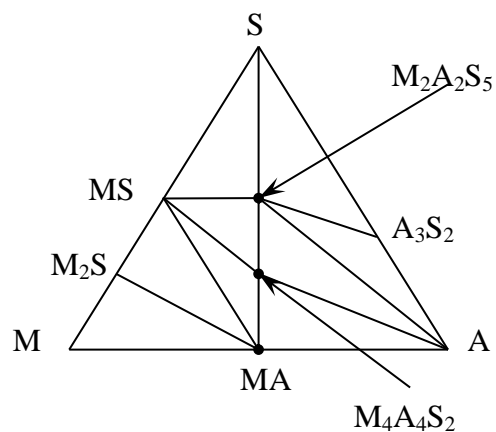
Таким образом, система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ является самоорганизующейся за счет периодического сопряжения твердофазных обменных реакций в неизотермических условиях.

2.2. Механизмы массопереноса твердофазных обменных реакций

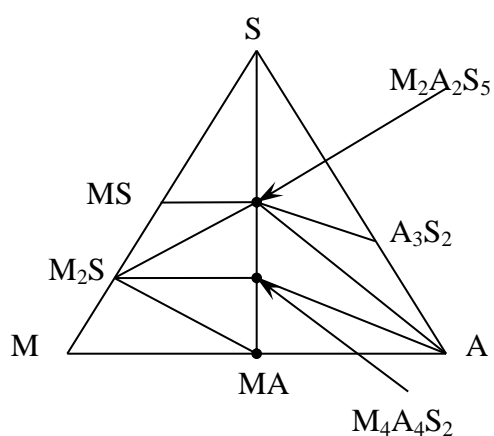
При разработке гетерофазных материалов на основе композиций из тугоплавких оксидов, вступающих в ТОР, рациональным этапом исследований является составление схемы механизма массопереноса.



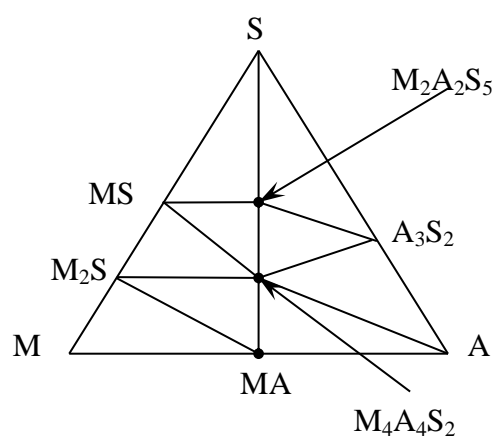
а) до 1 043 К



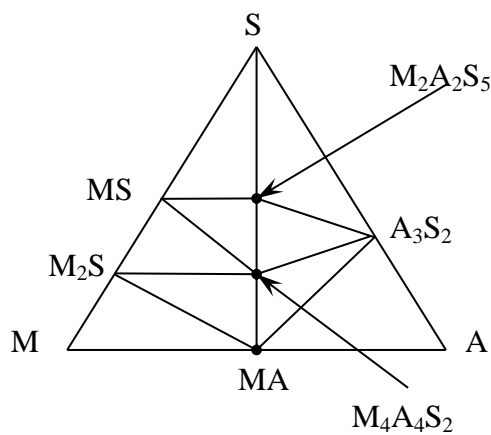
б) в интервале $1043 \leq T \leq 1360$ К



в) в интервале $1360 \leq T \leq 1658$ К



г) в интервале $1658 \leq T \leq 1733$ К



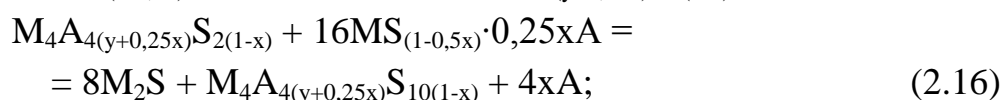
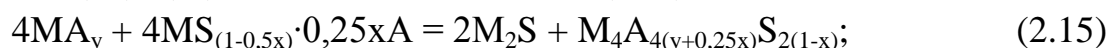
д) выше 1 733 К

Рис. 2.2. Субсолидусное строение системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при различных температурах

Приемлемый метод применил Вагнер для анализа массообменных процессов при синтезе алюмомагнезиальной шпинели. Метод активно стал применяться для анализов механизмов гетерогенного катализа, а для исследований образования оксидных твердых растворов дополнен Шмальцридом и подробно описан [68; 189].

Информативность рекомендуемого метода исследований механизма массопереноса проиллюстрируем на его применении по отношению к ТОР в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [80; 82].

В работах [81; 82; 134; 170] развиты воззрения на осуществление реакций (1) – (3) и определяемые ими механизмы синтеза сапфирина, кордиерита и твердофазных реакций за счет возможности образования твердых растворов:



где $A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$, MA_y , $MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$, $M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}$, $M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)}$ – твердые растворы на основе муллита, шпинели, клиноэнстатита (так называемый «алюминиевый энстатит»), сапфирина и кордиерита, соответственно.

«Алюминиевый энстатит» по типу относят к твердым растворам внедрения, для которого в минералогии традиционно используют формульную запись подобно записи химических формул активных комплексов в теории катализа. По аналогии с [237] принята именно такая формульная запись «алюминиевого энстатита».

В работах [69; 108; 170] определены фундаментальные закономерности в возможностях сопряжения твердофазных реакций системы $M - A - S$, показана их принадлежность к особому классу периодических реакций и выявлен самоорганизующийся характер процессов взаимодействия. Было также показано, что стехиометрические соотношения реакций (1) – (7) характерны лишь в частных случаях, соответствующих стационарным состояниям реакционной системы на пути ее термической эволюции.

Наряду со значительным объемом принципиально новых сведений о сапфирине, кордиерите и характерных фазовых взаимоотношениях в субсолидусной области системы $M - A - S$, механизм диффузионного массообмена анализировался лишь для частного случая реагирования стехиометрических соединений. Ко времени публикации [82] не имелось необходимых сведений о специфике сопряжения массо- и энергообменных процессов в твердофазных реакци-

ях с участием твердых растворов. Отмеченные обстоятельства определили цель настоящей работы, заключающуюся в уточнении и корректировке механизма диффузионного массообмена при синтезе кордиерита и сапфирина с учетом участия твердых растворов. За основу проводимых исследований принимались результаты обобщения и анализа теоретических и экспериментальных сведений о твердофазных реакциях в системе $M - A - S$, а адекватность созданных механизмов апробировалась на их согласуемости со схемой сопряжения твердофазных реакций по результатам термодинамических расчетов [90].

С учетом возможности образования твердых растворов механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита определен аналитической формой записи уравнений «элементарных» реакций (2.15) и (2.16), соответственно. Эти же реакции, совместно с «элементарной» реакцией (2.14), ответственны за механизм субсолидусных взаимодействий в системе $M - A - S$, отображаемых уравнениями твердофазных реакций типа (1) – (7). Однако, аналитическая форма записи уравнений реакций не наглядна для анализа диффузионного массообмена и маскирует особенности его механизма. Поэтому, в точном соответствии с количественными закономерностями реакций (2.14) – (2.16), мы представляли механизм диффузионного массообмена в виде графических схем. Как и в работе [82] в разных концах схем помещали графические блоки, отвечающие исходным продуктам реакций. Между этими блоками представлена реакционная зона. Условные границы реакционной зоны отмечены пунктиром в верхней части схемы. Внутри реакционной зоны находятся конечные продукты реакций, условно разделенные межфазной границей в виде отрезка прямой. Аналогично работе [82] полагаем кислородную подрешетку инертной у всех фаз, участвующих в диффузионном массообмене, то есть сравнительно гораздо более легко подстраивающейся под изменения катионных подрешеток с сохранением структурной целостности. Такое допущение позволяет количественно рассматривать катионный массообмен. На составленных по выше оговоренным принципам схемах (рис. 2.3) стрелками от соответствующих межфазных границ указаны направления диффузии, а рядом – градиенты концентраций катионов.

Как следует из схемы механизма диффузионного массообмена «элементарной» реакции (2.14) (рис. 2.3) образование «алюминиевого энстатита» осуществляется при встречной диффузии катионов кремния, сопровождающейся односторонней диффузией катионов алюминия от твердого раствора на основе муллита в сторону форстерита, а формирование магниевой подрешетки «алюминиевого энстатита» осуществляется на основе катионов магния форстерита.

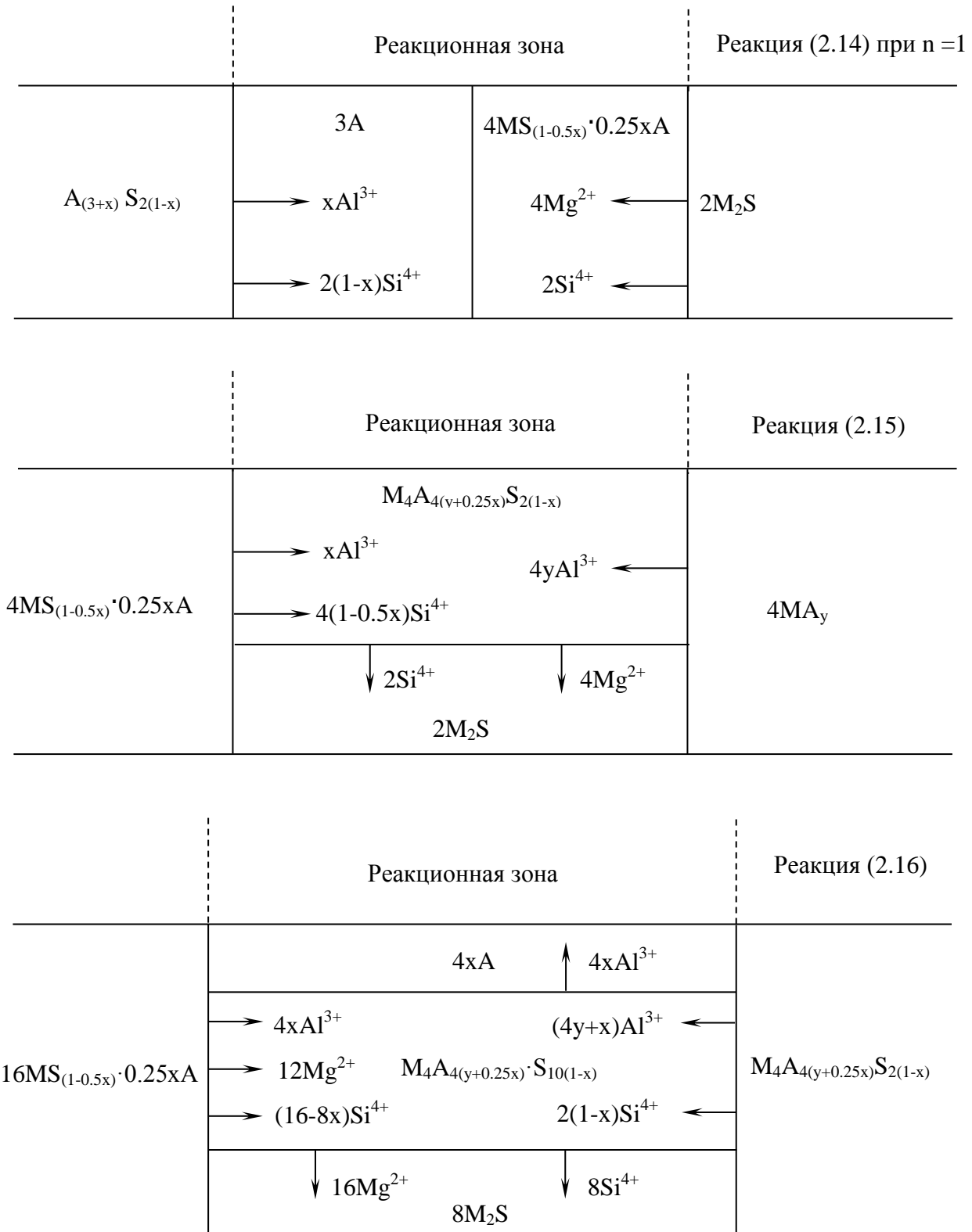


Рис. 2.3. Схема механизма диффузионного массообмена в твердофазных реакциях (2.14) – (2.16)

В процессе диффузионного массообмена в реакционной зоне со стороны твердого раствора на основе муллита формируется слой корунда, а со стороны форстерита – слой «алюминиевого энстатита».

Сбалансированность кристаллической решетки «алюминиевого энстатита» определяется значением параметра нестехиометрии x твердого раствора на основе муллита (интервал варьирования x находится в пределах от 0 до +1). Однако, согласованность массообменных изменений в кремниевой и алюминиевой подрешетках кристаллической структуры твердого раствора на основе муллита ($2(1-x)Si^{4+} = (3+x)Al^{3+}$ или $x = (2Si^{4+} - 3Al^{3+}) / (2Si^{4+} + Al^{3+})$) отличается от таковой для «алюминиевого энстатита» ($(1-0,5x)Si^{4+} = 0,25xAl^{3+}$ или $x = 4Si^{4+} / (2Si^{4+} + Al^{3+})$). Сравнивая полученные выражения для x , можно сделать вывод, что диффундирующие от твердого раствора на основе муллита $3Al^{3+}$ замещают и частично внедряются в позиции $2Si^{4+}$ при формировании кристаллической решетки «алюминиевого энстатита».

Такой процесс подчинен статистическим закономерностям и параметры кристаллической решетки «алюминиевого энстатита» по сравнению с высокотемпературным клиноэнстатитом должны носить менее регулярный характер. Этот вывод позволяет откорректировать результаты экспериментальных исследований промежуточного продукта реакционной зоны на кордиеритовом зерне [82], в которых зафиксирован высокотемпературный клиноэнстатит триклинной симметрии с несколько отличными параметрами кристаллической решетки. Теперь есть основания полагать, что реально в работе [82] идентифицировался «алюминиевый энстатит».

В формировании сапфиринового твердого раствора (рис. 2.3, реакция (2.15)) можно отметить встречную диффузию катионов Al^{3+} от «алюминиевого энстатита» и от шпинельного твердого раствора. Диффузия катионов Si^{4+} осуществляется в одностороннем порядке со стороны «алюминиевого энстатита». Причем, если катионный поток Al^{3+} от «алюминиевого энстатита» количественно определен и совпадает с таковым от твердого раствора на основе муллита (см. реакцию (2.14)), то катионный поток Si^{4+} уже определен собственными количественными закономерностями строения кремниевой подрешетки «алюминиевого энстатита». Согласованность массообменных изменений в кремниевой и алюминиевой подрешетках сапфиринового твердого раствора ($4(y+0,25x) Al^{3+} = 2(1-x) Si^{4+}$ или $x = (2Si^{4+} - 4yAl^{3+}) / (Al^{3+} + 2Si^{4+})$) отличается от таковой для «алюминиевого энстатита» и твердого раствора на основе муллита (см. выше), хотя и имеется некоторая общность в аналитической форме выражений для x . Вместе с тем, закономерности формирования алюминиевой под-

решетки сапфиринового твердого раствора определены и значением параметра нестехиометрии шпинельного твердого раствора (y). Причем, каждые 4Si^{4+} от «алюминиевого энстатита» формируют катионные позиции 2Si^{4+} и вносят дисбаланс в количестве $4y$ катионов Al^{3+} алюминиевой подрешетки сапфиринового твердого раствора. Для компенсации возникающего дисбаланса необходимо участие в реакции (2.15) 4 молей шпинельного твердого раствора, вместе с которым в сапфириновый твердый раствор должны диффундировать и 4Mg^{2+} . Но градиента концентрации Mg^{2+} на межфазных границах сапфиринового твердого раствора ни с «алюминиевым энстатитом», ни с шпинельным твердым раствором нет. Поэтому магниевая подрешетка сапфиринового твердого раствора не может пересыщаться и формируется катионный поток 2Si^{4+} и 4Mg^{2+} , обуславливающий параллельное образование форстерита.

Кордиеритовый твердый раствор образуется по реакции (2.16), механизм массообмена которого характеризуется встречной катионной диффузией Al^{3+} и Si^{4+} от «алюминиевого энстатита» и от сапфиринового твердого раствора (рис. 2.3). Кордиеритообразование во многом подобно сапфиринообразованию. Кордиеритообразование можно рассматривать как продолжающийся процесс диффузионного массообмена между шпинелью и «алюминиевым энстатитом», в ходе которого синтезируется сапфириновый твердый раствор и в котором имеется избыток «алюминиевого энстатита». В реакции (2.16) отмечается 4-кратное (по сравнению с реакцией (2.15)) превышение катионных потоков Al^{3+} и Si^{4+} со стороны «алюминиевого энстатита». Сапфириновый твердый раствор обеспечивает диффузию в реакционную зону реакции (2.16) количество катионов Si^{4+} в соответствии с собственными закономерностями строения кремниевой подрешетки, совпадающим по величине с катионным потоком от твердого раствора на основе муллита (см. реакцию (2.14)), но отличающегося от катионного потока со стороны «алюминиевого энстатита» (см. реакцию (2.15)). Кроме того, сапфириновый твердый раствор влияет на усиление катионной встречной диффузии Al^{3+} по сравнению с катионным потоком Al^{3+} со стороны шпинели в реакции (2.15) на величину x . Нестехиометрия в кремниевой и алюминиевой подрешетках кордиеритового твердого раствора ($4(y+0.25x)\text{Al}^{3+} = 10(1-x)\text{Si}^{4+}$ или $x=(10\text{Si}^{4+}+4y\text{Al}^{3+})/(\text{Al}^{3+}+10\text{Si}^{4+})$) подчинена закономерностям, отличным от ранее рассмотренных для твердых растворов на основе муллита, сапфирина и «алюминиевого энстатита». Ситуация с формированием магниевой подрешетки кордиеритового твердого раствора аналогична таковой для сапфиринового твердого раствора. Однако, участие в реакции (2.16) 4-кратного по сравнению с реакцией (2.15) количества «алюминиевого энстатита»

обуславливает наличие градиента концентрации катионов магния (12Mg^{2+}) от «алюминиевого энстатита» к сапфириновому твердому раствору, а наряду с дополнительным вкладом со стороны последнего в катионный поток Al^{3+} – формируются условия синтеза кордиеритового твердого раствора с параллельным образованием форстерита и корунда. Причем, форстерит и корунд стерически разделены синтезирующимся кордиеритом, что предопределяет сосуществование трехфазных комбинаций: форстерит – сапфириновый твердый раствор – «алюминиевый энстатит», сапфириновый твердый раствор – кордиеритовый твердый раствор – «алюминиевый энстатит» и сапфириновый твердый раствор – корунд – «алюминиевый энстатит».

Рассмотренная схема диффузионного массообмена в «элементарных» твердофазных реакциях (2.14) – (2.16) не вызывает логических противоречий при согласовании массообменных и энергетических закономерностей при сопряжении реакций типа (4) – (7) в субсолидусе системы М – А – S. Схемы механизма сопряжения диффузионных массообменных взаимодействий в реакциях (4), (6) и (7) построены и приведены на рисунке 2.4, а для реакции (5) – на рис. 2.5. Правила построения этих схем аналогичны описанным при построении схем на рис. 2.3. Направленность катионных потоков и градиент концентрации на рис. 2.4 и 2.5 не указывали для лучшей наглядности. Для повышения зрительного восприятия отдельных структурных фрагментов вышеуказанных схем в них штрихпунктирной линией условно выделены количественные доли фаз, характерные для «элементарных» реакций (2.14) – (2.16). Анализируя схемы реакций типа (4) – (7) легко выделить для реакции (4) структурные фрагменты сопрягающихся массообменных потоков «элементарных» реакций (2.15) – (2.16), для реакции (6) – «элементарной» реакции (2.16) и четырех прогонов «элементарной» реакции (2.14), для реакции (7) – «элементарных» реакций (2.14) и (2.15). Для реакции (5) сопряжение массообменных потоков обуславливается термодинамической предпочтительностью и наличием исходных ингредиентов для любого из трех вариантов сопряжения: в «элементарных» реакциях (2.15), (2.16) и четырех прогонах «элементарной» реакции (2.14), либо реакции (4) и пяти прогонах «элементарной» реакции (2.14), либо – реакции (6) и (7).

Таким образом, механизм диффузионного массообмена откорректирован с учетом возможности образования твердых растворов и согласуется с основными термодинамическими закономерностями сопряжения твердофазных реакций в системе М – А – S [90], в том числе позволяя анализировать обратимость отдельных реакций по тем же схемам (рис. 2.4 – 2.5) с соответствующим изменением направленности катионных потоков.

Реакция (4)

$16MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$	$4xA$	$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}$	$2M_2S$
	$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)}$		
	$8M_2S$		
$4MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$	$2M_2S$		

Реакция (6)

$4A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$	$12A$	$16MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$	$4xA$	$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}$
			$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)}$	
			$8M_2S$	

Реакция (7)

$A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$	$3A$	$4MS_{(1-0,5x)} \cdot 0,25xA$	$M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}$	$4MA_y$
			$2M_2S$	

Рис. 2.4. Схема механизма сопряжения диффузионных массообменных взаимодействий в реакциях (4), (6) и (7)

Реакция обратная (5)

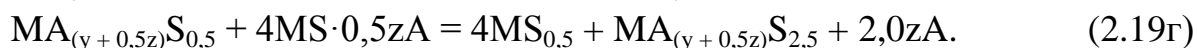
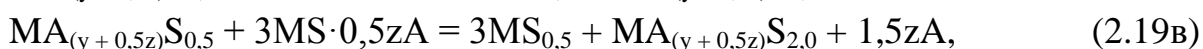
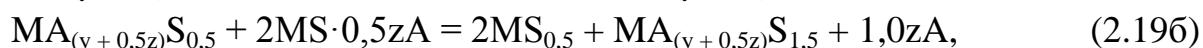
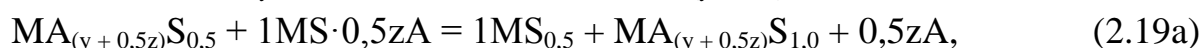
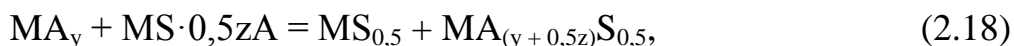
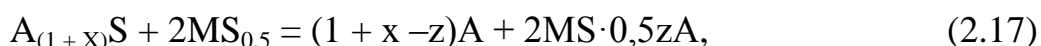
$4A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$	12A	$16MS_{(1-0.5x)} \cdot 0.25xA$	$4xA$	$M_4A_{4(y+0.25x)}S_{10(1-x)}$	$M_4A_{4(y+0.25x)}S_{2(1-x)}$	4MA _y
			$M_4A_{4(y+0.25x)}S_{10(1-x)}$			
			$8M_2S$			
$A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$	3A	$4MS_{(1-0.5x)} \cdot 0.25xA$	$2M_2S$			

Рис. 2.5. Схема механизма суммарного сопряжения диффузионных массообменных взаимодействий в реакции, обратной (5)

Представленные схемы механизма массообмена в твердофазных реакциях системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ наглядны для установления полной отображаемости идентичных с ними механизмов синтеза тройных оксидов – сапфирина и кордиерита, осуществляемых через образование, насыщение и фазовый распад соответствующих твердых растворов. Более того, при рассмотрении механизма фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов [81], показана их общность. Для уяснения этого вопроса применена нормированная форма записи формул твердых растворов, основанная на тождественности записи состава формулами $A_aB_b \equiv AB_{b/a}$. Так, при аналитической записи твердых растворов на основе муллита будем записывать их в нормируемой к одному атому кремния форме $A_{(1-x)}S$ учитывая, что состав стехиометрического муллита достигается лишь к 1 659 К. Формульная запись магниевых силикатов будет осуществляться нормированием к одному атому магния. Учитывая, что форстерит ($MS_{0.5}$) не образует твердых растворов с корундом, а для твердых растворов метасиликата магния будем использовать традиционную форму записи ($MS \cdot 0.5zA$) так называемого «алюминиевого» энстатита [237], хотя экспериментально известно, что до 1 659 К при нормальном давлении значение параметра нестехиометрии z мало. Нестехиометричность алюмомagneзиальной шпинели будет отображаться формулой MA_y , для которой значения параметра

нестехиометрии у изменяются в интервале от 1 до 1,25 при температурах от 1360 до 1659 К.

По нашим представлениям субсолидусное строение системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также механизмы образования твердых растворов сапфирина и кордиерита должны детерминироваться твердофазными обратимыми реакциями, которые являются результатом сопряжения «элементарных» реакций, а последние, с учетом вышесказанного, могут быть записаны:



Здесь сапфиринообразование описывается реакцией 2.18. Коэффициенты перед «алюминиевым» энстатитом в реакциях 2.19а – 2.19г возрастают по сравнению с реакцией 2.18, подчиняясь закономерности $(n + 1)$, в которой n изменяется от 0 до 4 в реакциях 2.18 – 2.19г, соответственно. Реакция 2.19г относится к кордиеритообразованию и является, по сути, более глубоко развитым процессом сапфиринообразования. То есть кордиеритовый твердый раствор синтезируется после того, как образовавшийся по реакции 2.18 сапфириновый твердый раствор ($\text{MA}_{(y+0,5z)}\text{S}_{0,5}$) параллельно начинает взаимодействовать по реакции 2.19г с «алюминиевым» энстатитом, количество которого по отношению к участвующему в 2.18 характеризуется коэффициентом $n = 4$. По стериическим причинам подобная ситуация должна предусматривать непрерывное развитие с монотонным возрастанием значения n . Но тогда экспериментально в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ должны фиксироваться твердые растворы, отличные от сапфириновых и кордиеритовых – как в реакциях 2.19а – 2.19в. Однако, таких твердых растворов в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ экспериментально не отмечается. Разрешить кажущееся логическое противоречие удастся, если они имеют общий источник образования – исходный твердый раствор, подвергающийся фазовому распаду по спинодальному механизму одновременно на сапфириновый и кордиеритовый твердые растворы, которые также имеют подобные стадии в процессе своего образования. В нижеприведенной схеме реакций автором учтена термодинамическая нестабильность сапфирина и кордиерита стехиометрических составов ($\text{MAS}_{0,5}$ и $\text{MAS}_{2,5}$, соответственно); метастабильность

твердых растворов на основе сапфирина и кордиерита, начиная с составов $MA_{1,25}S_{0,5}$ и $MA_{1,25}S_{2,5}$, соответственно (в традиционной форме записи $M_4A_5S_2$ и $M_2A_{2,5}S_5$ (или $M_4A_5S_{10}$); подчиненность всех количественных соотношений между продуктами фазового распада правилу рычага; возможность непрерывного изменения значений n от 0 до 4, для наглядного отображения возможности сопряжения реакций, реакция 2.19 получена домножением всех продуктов на одинаковый сомножитель (рис. 2.6).

$$0,5(1+n)A_{(1+x)}S + (1+n)MS_{0,5} = \\ = 0,5(1+n)(1+x-0,5z)A + (1+n)MS \cdot 0,5zA \quad (2.20)$$

$$MA_y + (1+n)MS \cdot 0,5zA = (1+n)MS_{0,5} + MA_{(y+0,5z)}S_{0,5(1+n)} + 0,5nzA \quad (2.21)$$

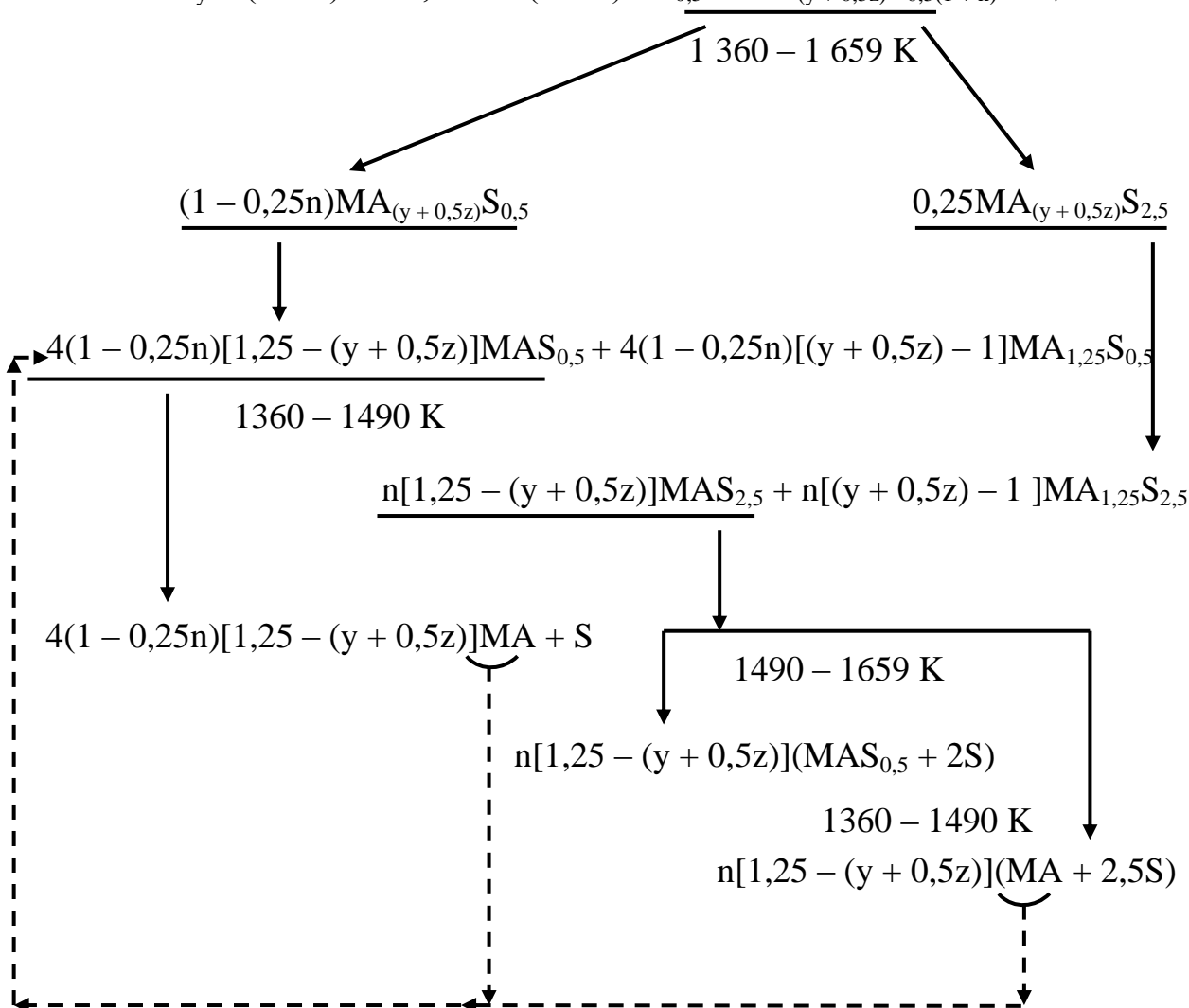


Рис. 2.6. Схема твердофазных реакций, учитывающих единообразие сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов

В реакциях 2.20, 2.21 пунктиром отмечена возможность продуктов расширить температурный диапазон насыщения корундом твердых растворов на основе шпинели и сапфирина.

Для наглядного анализа количественные соотношения между синтезирующимися стехиометрическими сапфирином, кордиеритом и их метастабильными твердыми растворами на рис. 2.7 представлены в зависимости от изменения суммарного параметра нестехиометрии ($y + 0,5z$) и значения коэффициента n (при расчете не учитывались стадии 2.21 при распаде стехиометрических соединений).

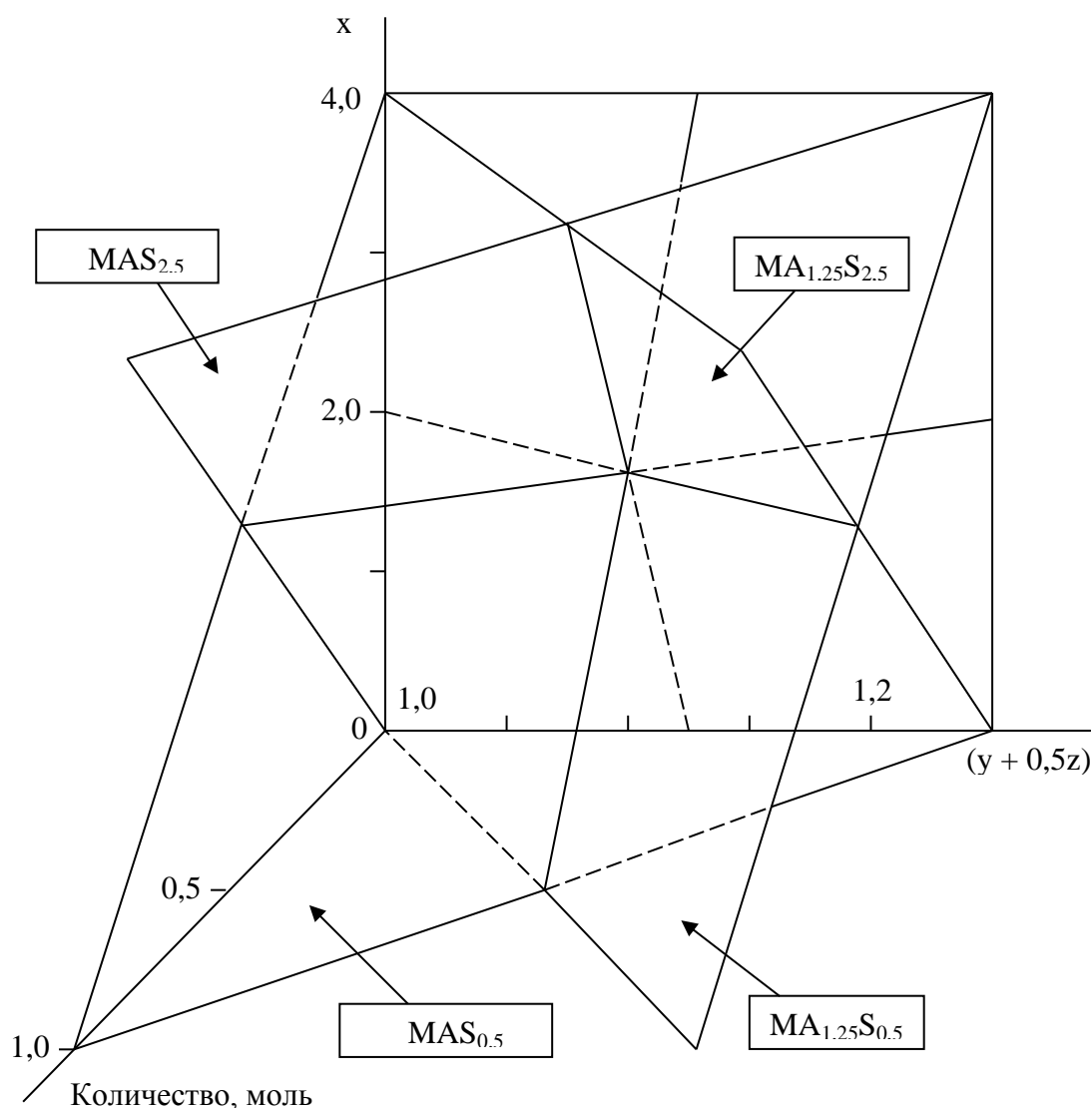


Рис. 2.7. Взаимосвязь количества стехиометрических кордиерита, сапфирина и их метастабильных твердых растворов с суммарным параметром нестехиометрии ($y + 0,5x$) и коэффициента n в реакциях 2.20, 2.21

Изображенные на рис. 2.7 зависимости образуют совокупность четырех поверхностей с прямыми линиями пересечения между отдельными парами и наличием точки совместного пересечения в центре пространства варьируемых параметров.

Наличие подобной взаимосвязи между рассматриваемыми на рис. 2.7 параметрами подчеркивает, что в ходе твердофазного взаимодействия в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ наблюдается сопряженность всех процессов. Построенная схема механизма фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов (рис. 2.6) позволяет технологам прогнозировать количественное соотношение целевых фаз в продуктах синтеза, предоставляет аналогии для исследования других оксидных систем.

Общность твердых растворов сапфирина и кордиерита легко прослеживается при построении концентрационных областей их существования (рис. 2.8).

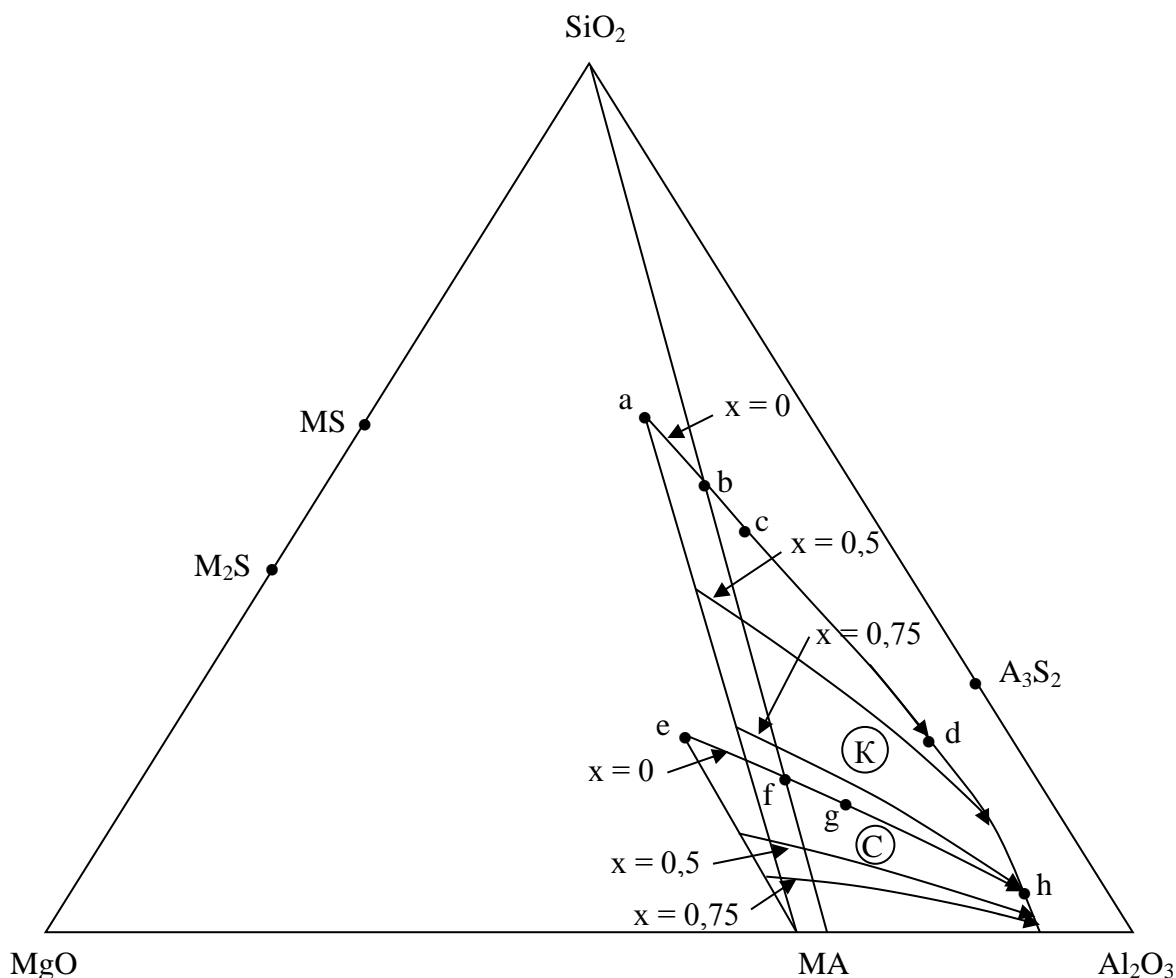


Рис. 2.8. Области существования кордиеритовых «К» и сапфириновых «С» твердых растворов с рассчитанными изоклинами изменения их составов при фиксированном «х» и варьируемом «у»

Некоторые из характерных составов твердых растворов представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Некоторые характерные составы
кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов**

№ состава	Точки состава твердого раствора (обозначение на рис. 2.8)		Молекулярная формула	Массовая доля оксидов, %		
	кордиеритового	сапфиринового		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	b	-	M ₂ A ₂ S ₅	13,70	34,90	51,40
2	-	f	M ₄ A ₄ S ₂	23,42	59,14	17,44
3	-	g	M ₄ A ₅ S ₂	20,41	64,40	15,19
4	c	-	M ₂ A _{2,5} S ₅	12,68	40,05	47,25
5	a	-	M ₂ A _{1,2} S ₅	16,02	24,27	59,69
6	-	e	M ₄ A _{2,4} S ₂	30,68	46,48	22,84
7	-	h	M ₇ A ₉ S ₃	20,47	66,46	13,07

Как следует из рис. 2.8, концентрационная область сапфириновых твердых растворов непосредственно переходит в область кордиеритовых твердых растворов.

Изучение механизма массообмена в твердофазных реакциях системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ и, соответственно, механизма синтеза сапфирина и кордиерита, позволяет установить взаимосвязь структурных и фазовых изменений их твердых растворов. Структурно-фазовые изменения в сапфириновых и кордиеритовых твердых растворах отображают процессы релаксации материалов системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ в условиях термического нагружения и составляют фундаментальную основу в направленном регулировании их термостойкости.

На рис. 2.9 представлены температурная ось, согласованная с осями изменения параметров нестехиометрии (x, y) сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов, и оси с указанными формулами, типом кристаллических решеток и видом процессов в кордиеритовых и сапфириновых твердых растворах.

Представленные результаты указывают на особую роль в формировании сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов возможности «гибкого» насыщения их алюминиевых подрешеток, ведущей к перестройке типа кристаллических структур при фазовом распаде их лабильных составов по спинодальному механизму, дополнительно сопровождаемому диспропорционированием строго стехиометрических кордиерита и сапфирина.

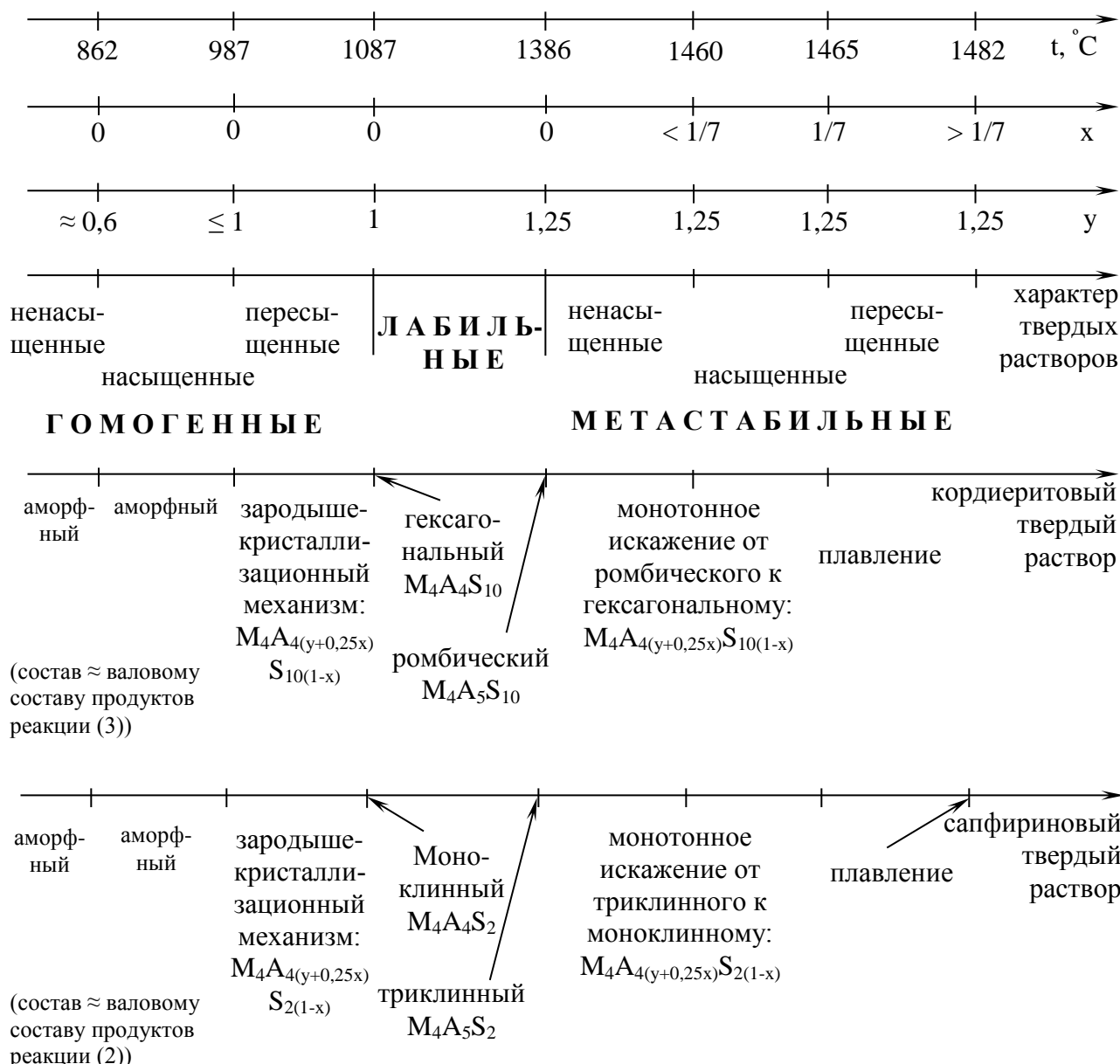
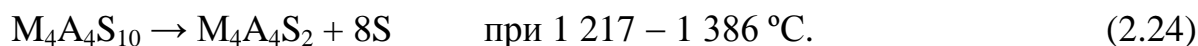
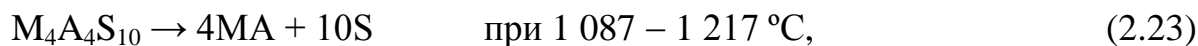
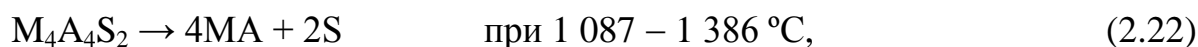


Рис. 2.9. Схема структурно-фазовой релаксации кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов к термическим нагрузкам

Последнее обстоятельство расширяет температурный интервал насыщения твердых растворов и может быть реализовано для дополнительного упрочнения материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ за счет эффекта эндотаксии при упругом сопряжении разнотипных кристаллических решеток нанометрических новообразований, прежде всего, алюмомагнезиальной шпинели:



2.3. Сравнительный анализ расчетных характеристик эвтектик и огнеупорности экспериментальных материалов

Температуры и составы эвтектик в многокомпонентных системах являются важнейшими элементами их строения, позволяя технологам без проведения трудоемких экспериментов определять момент плавления гетерофазных материалов, температурный интервал плавления и зависимость количества и состава образующегося расплава от режима нагрева. Температура эвтектики коррелирует с важной эксплуатационной характеристикой материалов – огнеупорностью, то есть температурой, при которой в материале присутствует не более 10 % расплава. Кроме того, характеристики эвтектик могут косвенно подтверждать выводы о перестройке субсолидусного строения многокомпонентных систем из-за протекания ТОР.

При анализе современных сведений о диаграмме состояния $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ следует учитывать возможность корректировки строения высокоглиноземистой области, расчетные характеристики бинарных и тройных эвтектик (разд. 1.4), наличие методов их прогнозирования и экспериментальных исследований [29; 43; 99; 101; 234].

Непосредственно подтверждали трансформируемость неогнеупорной комбинации фаз корунд – муллит – кордиерит (с содержанием кордиерита более 10 масс. %) до огнеупорной корунд – муллит – шпинель при изучении и констатации огнеупорности (содержание в материале не более 10 масс. % расплава при 1 570 °С) для синтезированных материалов. Составы этих материалов принадлежат концентрационной области на диаграмме состояния $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, являющейся совокупной для пересекающихся треугольников с вершинами в точках составов стехиометрических соединений: корунд – муллит – кордиерит и корунд – муллит – шпинель. Исследовались [99] также кордиерит-содержащие материалы, составы которых принадлежали псевдобинарным сечениям муллит – шпинель и корунд – кордиерит. Высокотемпературные характеристики исследуемых составов изучались для комплексного рассмотрения областей эксплуатационной применимости перспективных материалов. Сведения о составах исследованных образцов представлены в табл. 2.4 и 2.5.

Для составов КД, Э и ГТ дополнительно определены свойства, представленные в табл. 2.6, а для неогнеупорных составов КЛ и КМ (из-за теоретически прогнозируемого начала плавления при температуре плавления кордиерита) и составов Э и ГТ определены температуры деформации под нагрузкой (табл. 2.7).

Таблица 2.4

**Химический состав (%) исследуемых композиций и их локализация на диаграмме состояния
MgO – Al₂O₃ – SiO₂**

№	Индекс состава	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Место локализации на диаграмме состояния
1	КД	6,01	71,77	22,22	Точка пересечения коннод А – M ₂ A ₂ S ₅ и МА – A ₃ S ₂
2	Э	7,03	71,72	21,25	Состав псевдобинарной эвтектики МА – A ₃ S ₂
3	ГТ	6,08	72,00	21,92	Совокупная область треугольников А – A ₃ S ₂ – M ₂ A ₂ S ₅ и А – МА – A ₃ S ₂ , вблизи состава тройной эвтектики МА – A ₃ S ₂ – А
4	С	9,14	71,97	18,89	Коннода МА – A ₃ S ₂ , ближе к МА в элементарном треугольнике А – M ₂ A ₂ S ₅ – M ₄ A ₅ S ₂
5	Л	2,77	71,76	25,47	Коннода МА – A ₃ S ₂ , близок к точке состава A ₃ S ₂
6	К	2,85	86,48	10,67	Совокупная область треугольников А – МА – M ₄ A ₅ S ₂ и А – МА – A ₃ S ₂ , вблизи конноды А – M ₂ A ₂ S ₅
7	КЛ	6,70	52,00	41,30	Близок к конноде M ₂ A ₂ S ₅ – A ₃ S ₂ в элементарном треугольнике А – A ₃ S ₂ – M ₂ A ₂ S ₅
8	КМ	8,10	57,20	34,70	Коннода M ₂ A ₂ S ₅ – А, ближе к M ₂ A ₂ S ₅
9	Э1	4,00	82,50	13,50	Коннода А – M ₂ A ₂ S ₅ , ближе к А

Таблица 2.5

Содержание сырьевых компонентов в исследуемых составах

№	Индекс состава	Тальк	Глина	Глинозем
1	КД	10,24	16,66	73,03
2	Э	13,41	11,52	75,05
3	ГТ	10,40	16,00	73,60
4	С	20,16	0,00	79,84
5	Л	0,00	33,67	66,33
6	К	0,00	5,55	94,45
7	КЛ	13,94	51,71	34,35
8	КМ	17,38	32,77	49,85
9	Э1	3,39	14,35	86,25

Таблица 2.6

**Физико-механические свойства образцов материалов
составов КД, Э и ГТ**

№	Индекс состава	Диаметр пор*		P _{отк} , %	γ, г/см ³	δ _{сж} , МПа	Средний ТКЛР (298 – 1 073 К) α·10 ⁶ , К ⁻¹
		максимальный, мкм	средний, мкм				
1	КД	300	115	32,4	2,201	105	4,63
2	Э	200	75	36,1	2,103	81	6,65
3	ГТ	160	60	32,5	2,224	109	4,88

* Примечание. Согласно петрографическим исследованиям.

Образцы готовили и исследовали в идентичных условиях. Тонкодисперсные порошковые смеси талька, глинозема марки ГК и глины ДН-0 увлажнялись водой до 6 % и прессовались при 50 МПа. Обжиг всех образцов проводили в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями с 2-часовой выдержкой при 1 370 °С и охлаждением вместе с печью.

Исключение составляли образцы для исследований на dilatометре ДКВ-5А, которые готовили из увлажненных до 21 % смесей методом экструдирования через конический мунштук диаметром 5,0 мм в виде цилиндрических прутков до 150 мм длиной.

Таблица 2.7

**Высокотемпературные свойства исследуемых составов материалов
и характерные расчетные температуры в системе MgO – Al₂O₃ – SiO₂**

№	Индекс состава	Огнеупорность, К	Характерные температуры, К	Температура деформации под нагрузкой, Т			Интервал размягчения, К
				1 %	4 %	40 %	
1	КД	1873	Псевдобинарная эвтектика 2083	–	–	–	–
2	Э	1893	–	1753	1823	1853	100
3	ГТ	1863	–	1783	1823	1973	190
4	С	1913	–	–	–	–	–
5	Л	> 1973	–	–	–	–	–
6	К	> 1973	Тройная эвтектика МА – А ₃ С ₂ – А 2064	–	–	–	–
7	КЛ	не огнеупорный	–	1683	1703	1773	90
8	КМ	не огнеупорный	–	1683	1713	1793	110
9	Э1	1853	Тройная эвтектика МА – А ₃ С ₂ – А 2064	–	–	–	–

Сырцовые заготовки правили прокручиванием и подвяливали на плоско-параллельных алюминиевых поддонах при комнатных условиях в течение 3-х суток, а резка на образцы для исследований осуществлялась после обжига.

Исходя из приведенных в табл. 2.6 и 2.7 значений огнеупорности, пористости ($P_{отк}$), кажущейся плотности (γ) и предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) для образца состава ГТ видно, что эти величины коррелируют с его вероятным эвтектическим составом.

Увеличение содержания оксида алюминия, естественно, обуславливает повышенное значение ТКЛР (температурного коэффициента линейного расширения) по сравнению с составами КД и Э. Исследование под микроскопом показало, что основными компонентами образца состава ГТ являются муллит и

корунд, второстепенным – β -кордиерит. Муллит присутствует в виде удлинённых зерен или их сростков, как правило, окруженных тонкими пленками стекла, α - Al_2O_3 встречается в виде пластинчатых зерен или образует сростки в агрегатах, состоящих из β -кордиерита и муллита. β -кордиерит представлен плотно контактирующими удлинёнными зернами (размерами до 4 мкм), образующими сростки вокруг агрегатов α - Al_2O_3 ($8 / < 4$ мкм), и муллита (до 4 мкм). Все эти структурообразующие фазы представлены мелкодисперсными зернами. Это обстоятельство логично вытекает из факта прохождения материалами в процессе формирования (как при нагреве, так и при охлаждении) стационарных температур, что определяет сопряженность соответствующих твердофазных реакций обменного типа и наноструктурирование системы. Предыдущая устойчивая комбинация фаз исчезает и возникает новая, более термодинамически стабильная комбинация фаз. Этим объясняется и причина плохой рекристаллизуемости кордиерита при сравнительной простоте его синтеза в материалах, что отмечается многими экспериментаторами. Соответственно, микрокристалличность исследуемых автором образцов согласуется с термодинамическими закономерностями сопряжения твердофазных реакций и термогравиметрическими исследованиями особенностей достижения стационарных состояний кордиеритсодержащими материалами при термической эволюции.

Образцы материалов Э, состав которых отвечает точке псевдобинарной эвтектики, имеют аналогичную структуру, но их основные физико-механические и огнеупорные характеристики не являются показательными с точки зрения эвтектического строения композита. Состав Э находится в элементарном треугольнике кордиерит – сапфирин – корунд (при 988 – 1 386 °С), путь кристаллизации которого проходит через поле сапфирина, но очень близок к составам элементарного треугольника кордиерит – муллит – корунд (в том же температурном интервале), характеризующихся термодинамической предпочтительностью протекания реакций, идущих с образованием кордиерита. Проведенный режим термообработки подбирался для достижения максимального выхода кордиерита, в связи с чем для материала, отвечающего близлежащей точке состава Э не было достигнуто оптимальных условий для синтеза сапфирина, что обусловило высокую пористость и низкое значение предела прочности при сжатии. Крутой подъем участка линий ликвидуса составов, лежащих в псевдобинарном сечении $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ на отрезке шпинель – двойная эвтектика, характеризующая изменение количества расплава в огнеупоре с повышением температуры, коррелируется с более высоким значением огнеупорности образцов Э. Петрографическое исследование образцов состава КД показало

мелкокристаллический характер его микроструктуры, аналогичный образцам составов Э, ГТ. Содержание максимально возможного синтезированного количества кордиерита по отношению к фазам муллита и корунда в образце КД, обуславливающее низкий ТКЛР, способствует формированию его закрытой пористости по сравнению с составами Э, ГТ и более высокой огнеупорности по отношению к предложенному составу тройной эвтектики.

Проведенный рентгенофазовый анализ в целом подтверждает результаты петрографических исследований и дополняет их. Рентгенограммы всех трех составов идентичны. На них зафиксированы характерные пики, принадлежащие корунду, алюмомагнезиальной шпинели и муллиту. Наличие шпинели, очевидно, свидетельствует о ее преимущественном первичном образовании в данных составах. Основными причинами наличия реликтовой фазы алюмомагнезиальной шпинели (очень истонченных дендритовых сростков кристаллов) в исследуемых составах являются:

1. Кинетическая заторможенность твердофазной обратимой химической реакции шпинель + муллит = корунд + сапфирин при охлаждении составов образцов, то есть в температурном интервале ниже 1 460 °С.

2. Стабилизация и сохранение симметрии кристаллической решетки шпинели из-за возможности образования твердых растворов корунда в шпинели за счет изоморфного неизовалентного замещения $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ с возникновением катионной вакансии.

Анализ изменения огнеупорности для составов Л, КД, Э и С указывает на наличие корреляции с рассчитанной кривой ликвидуса, составом и температурой псевдобинарной эвтектики в частном сечении шпинель – муллит, а значения огнеупорности для составов Э1 и К не противоречат существованию тройной эвтектики в элементарном треугольнике корунд – муллит – шпинель с расчетным значением температуры 1 791 °С.

Равенство значений температур начала деформации под нагрузкой для составов КЛ и КМ (табл. 2.7) обусловлено близостью локализации точек их составов на диаграмме состояния. Из-за большей обогащенности корундом состава КМ его интервал размягчения расширен в сравнении с составом КЛ. Оба неогнеупорных состава КМ и КЛ могут гарантированно и длительно эксплуатироваться до 1 410 °С, а при кратковременных тепловых нагрузках – до 1 430 – 1 450 °С. Огнеупорные составы Э и ГТ имеют более широкий диапазон эксплуатационных температур до 1550 °С. Причем, в сравнении с сапфиринсодержащим составом Э состав ГТ предпочтителен как по температурам деформации под нагрузкой (см. табл. 2.7), так и по значению термического коэффициента линейного расширения (см. табл. 2.6).

Таким образом, расчёт характеристик эвтектик в многокомпонентных системах представляет для материаловедов важную для практического применения информацию и дополняет существующие методы исследований протекания ТОР при сравнении расчётных значений температур и составов эвтектик с огнеупорностью экспериментальных образцов и их другими высокотемпературными свойствами.

2.4. Электронномикроскопические исследования промежуточных продуктов твердофазных взаимодействий

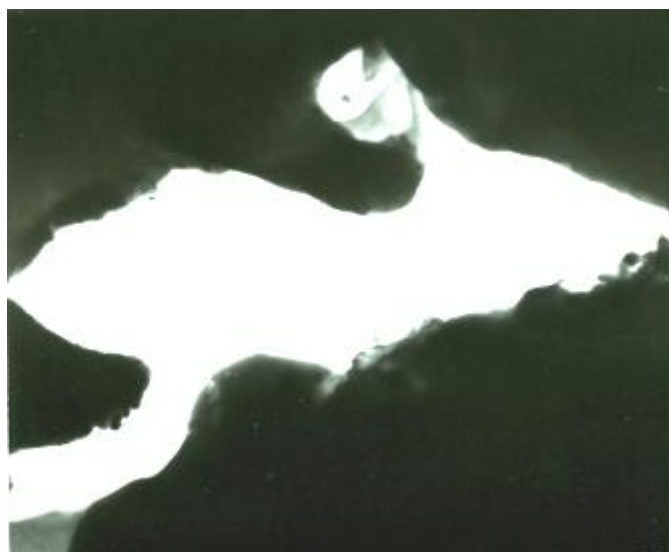
В процессах сопряжения ТОР некоторые продукты взаимодействия являются промежуточными, выполняющими функцию медиаторов массообменных процессов. Установление промежуточных продуктов взаимодействия является наиболее сложной исследовательской проблемой, так как не только требуется высокая степень планирования эксперимента, его проведения и отбора проб, но и ограниченность точных методов идентификации веществ реакционной зоны.

Один из применимых методов для исследования межфазных процессов в реакционных зонах ТОР – метод микродифракции электронов от выделенного участка образца [42; 43; 234]. Этот метод позволяет работать с ультранизким количеством вещества, но требует кропотливой работы по выбору исследуемого объекта из-за низкой проницаемости потока электронов через образец даже при высоких значениях ускоряющего напряжения на электронном микроскопе. Этот метод успешно применён для идентификации [82] промежуточно образующегося вещества в реакционной зоне при синтезе кордиерита из талька, каолинита и глинозема. Идентифицированное кристаллическое соединение позволило установить «элементарные» стадии ТОР в систем $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и составить схему механизма массообмена (см. разд. 2.2).

В исследовании [82] применение ускоряющего напряжения 100 кВ обеспечивало разрешение до 10 нм, дифракционная картина снималась с участка образца при выставленной диафрагме диаметром 1 мкм. Исследованию подвергалась тонкодисперсная порошковая проба. Порошковую пробу свободно напыляли на медную сетку-держатель и на электронном микроскопе NY – 2E проводили первоначальный выбор единичного зерна кордиерита. Участок непосредственного исследования на границе зерна выбирали при увеличении до 54 000 раз на электронном просвечивающем микроскопе ЭМВ-100ЛМ. Межплоскостные расстояния рассчитывали по положениям дифракционных

колец и точечных рефлексов на электронограммах. При допущении инертности кислородной подрешетки в диффузионных процессах сравнение предпочтительности межкатионных взаимодействий в реакционной зоне осуществляли по аналогии с оценкой термодинамической вероятности условных химических реакций с участием соответствующих оксидов.

При изучении поверхности зерна кордиерита наблюдались участки с четко выраженной границей на контакте фаз с зерном кордиерита – полупрозрачные каемки (рис. 2.10).



**Рис. 2.10. Внешний вид поверхности зерна кордиерита
внутри поры (x 45 000)**

Следовало ожидать, что информация о структуре материала в контактных зонах может внести ясность именно в механизм суммарной ГОР, незавершенность которой в силу кинетической и стерической заторможенности и является одной из причин образования каемок.

Выбранная для исследования каемка имела характерный неконтрастный рельеф из чередующихся полос разной интенсивности с тенденцией нарастания частоты их чередования по мере приближения к границе зерна кордиерита (рис. 2.11).

Полученные электронограммы отражают постепенный переход от аморфной к упорядоченной кристаллической структуре материала контактной зоны на границе фаз с кордиеритом (рис. 2.12).

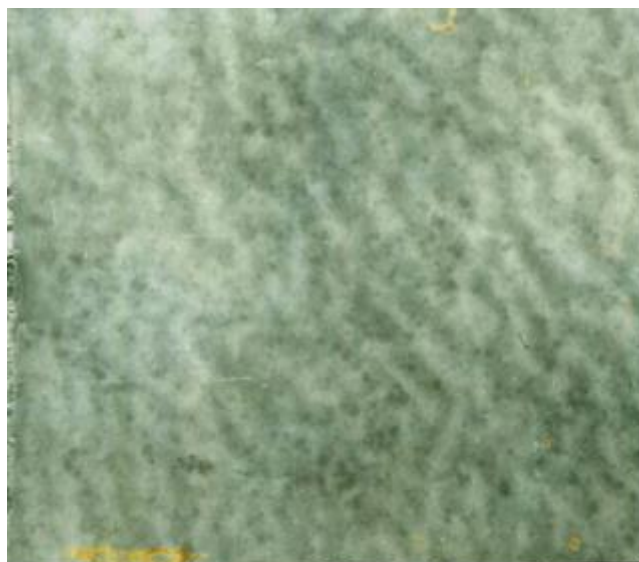


Рис. 2.11. Внешний вид поверхности зерна кордиерита характерной поверхностной каемки (x 54 000)

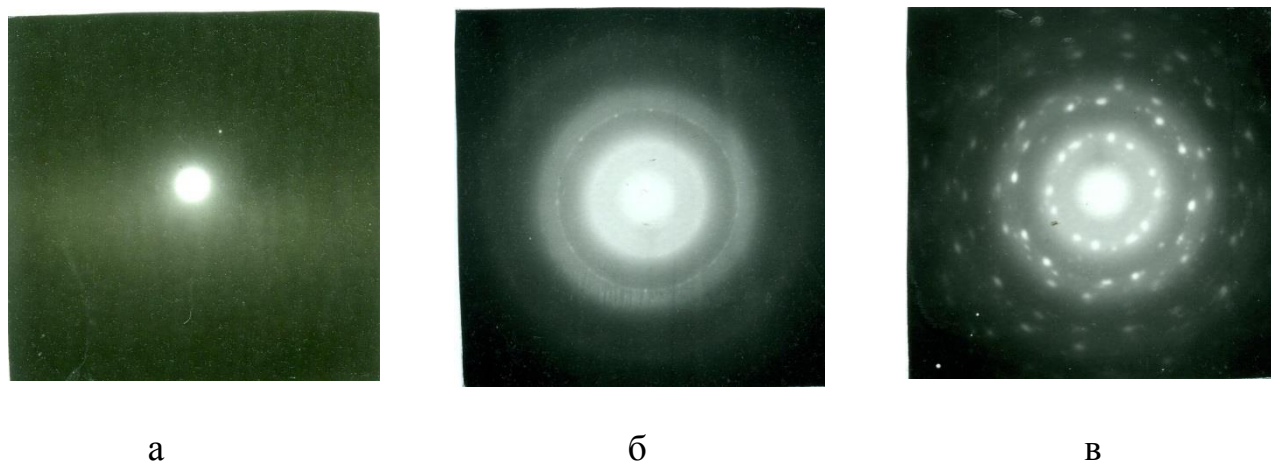


Рис. 2.12. Электронограммы внешней (а), промежуточной (б) и контактной (в) зон поверхностной каемки на зерне кордиерита

При этом характер электронограмм изменяется от аморфного гало с очень слабо выраженными рефлексами (рис. 2.12а) через картину чередующихся дифракционных колец с неясно выраженными точечными рефлексами (рис. 2.12б) до четко проявляющихся парных точечных рефлексов (рис. 2.12в). Положение дифракционных колец и точечных рефлексов для полученных электронограмм позволило вычислить соответствующие межплоскостные расстояния d , нм: 0,417; 0,647; 0,43; 0,27; 0,647; 0,43; 0,308; 0,27 – 0,28; 0,249; 0,23; 0,180; 0,170; 0,158; 0,147; 0,129; 0,103.

Корректно идентифицировать соединение по одному точечному рефлексу на электронограмме (рис. 2.12а) не представляется возможным, однако отметим, что межплоскостное расстояние для него близко к значению 0,412 нм, характерного для высокотемпературного клиноэнстатита. Межплоскостные расстояния для случаев рис. 2.12б и 2.12в наиболее близко соответствуют кристаллической структуре высокотемпературного клиноэнстатита триклинной симметрии с параметрами решетки: $a_0 = 1,000$, $b_0 = 0,8934$ и $c_0 = 0,5170$ нм, $\alpha = 88,27^\circ$, $\beta = 70,03^\circ$ и $\gamma = 91,09^\circ$.

Некоторое отличие межплоскостных расстояний от табличных для высокотемпературного клиноэнстатита (в частности, для значений d , нм: 0,43; 0,27 – 0,28; 0,158; 0,147) свидетельствует об искаженности его решетки в сторону моноклинной модификации, вероятнее всего, вследствие незавершенности полиморфного фазового превращения или в результате образования твердого раствора (в соответствии с разделом 2.2 – «алюминиевого энстатита»).

Очевидно, что зафиксированный в тонком слое на контакте с зерном кордиерита высокотемпературный клиноэнстатит является метастабильным промежуточным продуктом незавершенной суммарной ГОР, сохранившимся в реликтовой форме. Поэтому моделирование вероятных механизмов должно было обязательно учитывать возможность образования в реакционной зоне высокотемпературного клиноэнстатита, что привело к получению новых фундаментальных знаний о механизме синтеза сапфирина, кордиерита и сопряжения ГОР в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

2.5. Установление периодического характера сопряжения твердофазных обменных реакций термогравиметрическим анализом

Методология исследований ГОР при их сопряжении, тем более при периодическом характере сопряжения, – не разрабатывалась до работы [99]. Наряду с рядом теоретических прогнозов сопряженности ГОР, в работе [99] предложено использовать термогравиметрию для экспериментального подтверждения сопряжения. По сути, методами термогравиметрии должна быть зафиксирована нескомпенсированность энтальпийных вкладов от «элементарных» стадий при их сопряжении в единый механизм ГОР. При этом на дифференциально-термических (ДТА) кривых должны фиксироваться соответствующие экстремумы, то есть конкурентность при энергетической сопряженности реакций приводит к появлению локальных максимумов и минимумов функциональной зависимости изменения теплового эффекта твердофазного процесса.

Исследования [90, 170] выполнены для двух талько – глино – глиноземистых композиций. Приведенные к трем основным компонентам составы композиций рассчитывали на стехиометрический кордиерит (СК) и на расчетный состав тройной эвтектики (ПТЭ). Исходные сырьевые ингредиенты композиций представлены Шабровским тальком ТМК-28, глиноземом ГК и Часов-Ярской глиной Ч1. Все ингредиенты для композиции ПТЭ применены без предварительной термообработки, а для композиции СК тальк использовался в виде смеси сырого и обожженного (1 300 °С, изотермическая выдержка 2 часа) в соотношении 1 : 1. Кроме того, композиция СК подвергалась предварительной термообработке при 720 °С в течение 1,5 часов. Для композиции СК на дериватографе ОД-103 снимались: кривая изменения температуры (Т), термогравиметрическая кривая (ТГ), кривая дифференциальнотермического анализа (ДТА) и дифференциальнотермогравиметрическая кривая (ДТГ) только в режиме нагрева до 1 420 °С (рис. 2.13). Для композиции ПТЭ (рис. 2.14) аналогичные кривые снимались до 1 500 °С в двух режимах: нагрева (индекс 1 возле обозначения кривых) и охлаждения (соответственно, индекс 2). Для упрощения анализа высокотемпературных процессов на рис. 2.13 и 2.14 показаны только участки кривых выше 900 °С, а разрыв температурной оси и кривых на рис. 2.14 обусловлен переключением аппаратуры при изменении режима с нагрева на охлаждение.

Установлено, что выше 900 °С формирование фазового состава в режиме нагрева для обеих композиций (СК и ПТЭ) сопровождается периодическими изменениями в энергетике процессов, что отражается характерными формами кривых ДТА (рис. 2.13 и 2.14). В то же время для СК на кривой ДТА (рис. 2.14) не фиксируется эндоэффект при 1 265 °С и экзоэффект при 1300 °С; экзоэффект при 1 225 °С и эндоэффект при 1 340 °С смещены, первый в область несколько более высоких температур, второй – в область более низких температур по сравнению с кривой ДТА в режиме нагрева (рис. 2.14); экзоэффект при 1 380 – 1 390 °С расщеплен небольшим по величине эндотермическим эффектом с минимумом при 1 385 °С (рис. 2.13).

Эти различия кривых ДТА для ПТЭ и СК также объясняются с позиций развиваемых представлений о периодическом характере сопряжения реакций 1 – 3.

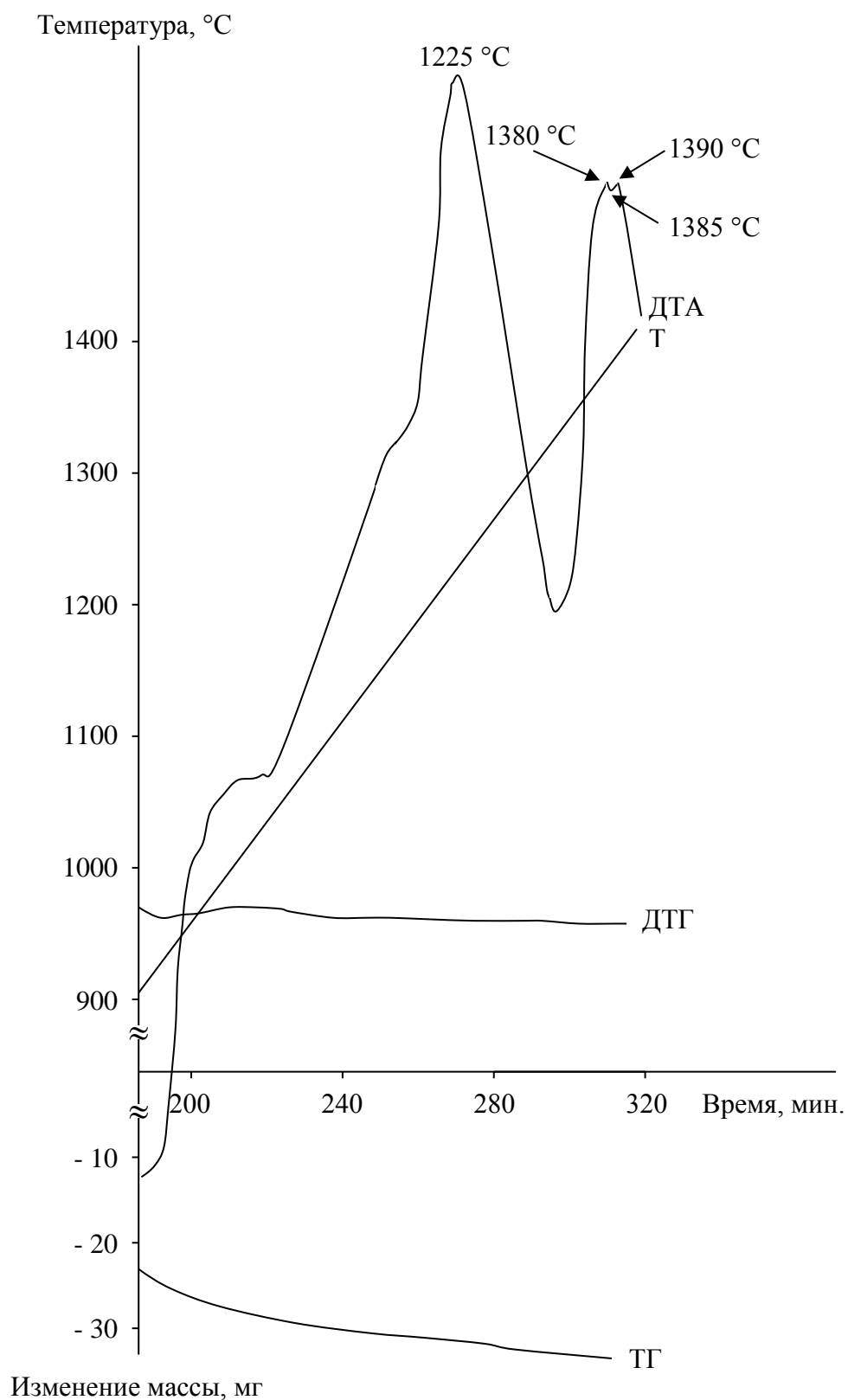


Рис. 2.13. Кривые термогравиметрических исследований композиции СК

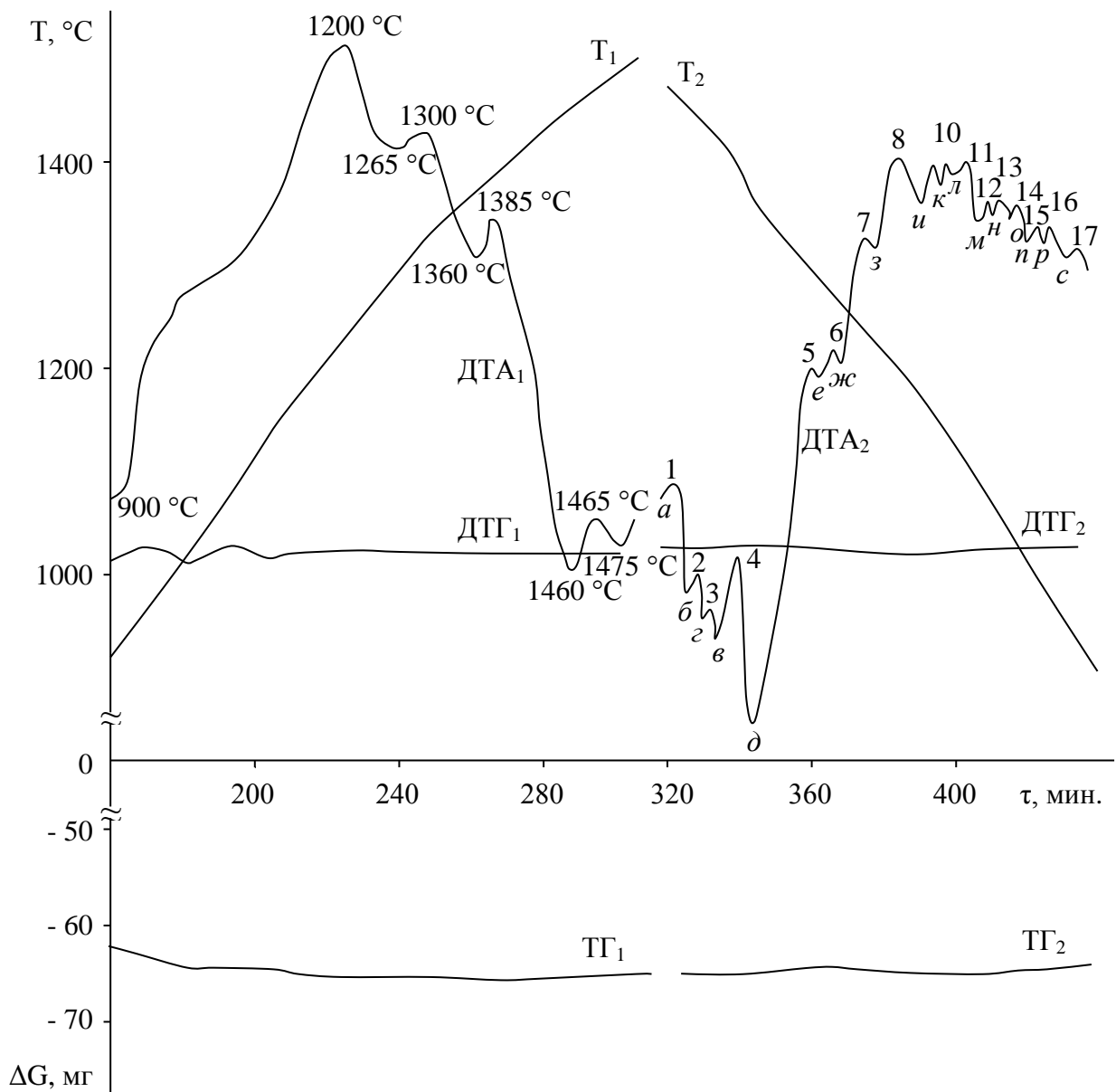
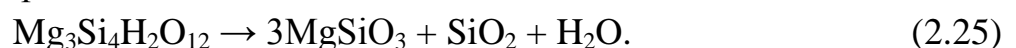


Рис. 2.14. Термогравиметрические кривые для композиции ПТЭ

На рисунке в режиме охлаждения буквами и цифрами обозначены температуры экзотермических и эндотермических эффектов, °C: 1 – 1 465; 2 – 1 450; 3 – 1 435; 4 – 1 410; 5 – 1 300; 6 – 1 275; 7 – 1 225; 8 – 1 190; 9 – 1 150; 10 – 1 135; 11 – 1 120; 12 – 1 090; 13 – 1 060; 14 – 1 035; 15 – 1 000; 16 – 960; 17 – 920; а – 1 475; б – 1 460; в – 1 440; г – 1 420; д – 1 385; е – 1 285; ж – 1 260; з – 1 215; и – 1 180; к – 1 140; л – 1 130; м – 1 105; н – 1 080; о – 1 050; п – 1 020; р – 990; с – 930.

Необходимо учесть, что магнийсодержащие компоненты в исходном составе СК представлены в значительной мере клиноэнстатитом и в существенно меньшей мере форстеритом, что обусловлено предварительной термообработкой половины содержащегося в СК талька:



Наличие небольших количеств примесей вюстита в шабровском тальке позволяет, по мнению авторов статьи [126], развиваться и дополнительному процессу по схеме:



По мнению автора, вывод статьи [126] об отрицательном влиянии железосодержащих примесей на синтез кордиерита не следует распространять на вюстит. Из-за термодинамической нестабильности при нормальном давлении [10] метасиликат оксида двухвалентного железа FeSiO_3 образует твердые растворы в MgSiO_3 (гиперстены) и способствует более раннему синтезу алюминиевого энстатита, в котором часть магния изоморфно замещена двухвалентным железом. Соответственно, в композиции СК выше 950°C облегчается и интенсифицируется развитие реакции 2, с которой сопрягается реакция 3. Об интенсивности развития этих реакций свидетельствуют более крутой характер и более высокая температура ($1\ 225^\circ\text{C}$) экзотермического эффекта на ДТА для СК (рис. 2.13) по сравнению с ДТА в режиме нагрева для ПТЭ (рис. 2.14). Наличие в СК изначально высокого содержания MgSiO_3 не вызывает необходимости сопряжения реакции 1 с реакцией 2 в интервале $1\ 225 - 1\ 340^\circ\text{C}$, так как его количества достаточно для обеспечения взаимодействия выше $1\ 340^\circ\text{C}$ по реакции 3 с сапфирином, избыточно образовавшимся в ранее интенсивно протекающей до $1\ 225^\circ\text{C}$ реакции 2. К $1\ 380^\circ\text{C}$ накапливаются по реакции 3 форстерит и основное количество кордиерита, при $1\ 380 - 1\ 385^\circ\text{C}$ остатки муллита, ранее непрореагировавшего при $1\ 225 - 1\ 340^\circ\text{C}$ по реакции 1, взаимодействуют с форстеритом; образующийся при этом алюминиевый энстатит реагирует уже с остаточным количеством сапфирина при $1\ 385 - 1\ 390^\circ\text{C}$. К этому моменту в СК формируется максимально возможное количество кордиерита, выше $1\ 390^\circ\text{C}$ в кордиерите начинается структурное превращение, обуславливающее одновременно и его несуществование с корундом в присутствии форстерита, что вызывает обратимость реакции 3 и дальнейшую эволюцию реакционной системы по ранее рассмотренным закономерностям.

Суммируя изложенное, отметим, что в режиме нагрева для композиций системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, различных по химическому составу и термической предыстории подготовки их исходных ингредиентов, наблюдаются закономерности в эволюции фазового состава, связанные с периодичностью сопряжения реакций 1 – 3 и заключающиеся в стабилизации внешним тепловым потоком промежуточных продуктов взаимодействия (алюминиевого энстатита, форстерита, сапфирина). Стабилизируются эти фазы вне областей составов их

термодинамической устойчивости за счет установления квазистационарных состояний [50; 54; 71; 197]. Характерные температуры установления квазистационарных состояний могут варьироваться в зависимости от химического состава и, очевидно, от интенсивности поступления тепла к реакционной системе, что проявляется даже в виде полного отсутствия отдельных комбинаций сопрягающихся реакций 1 – 3. При прекращении подвода тепла к исследуемой композиции или ограниченном его подводе, обеспечивающем охлаждение пробы со скоростью, близкой к скорости режима нагрева (режим 2 для ПТЭ (рис. 2.14)), процессы взаимодействия развиваются в обратном направлении и стремятся обеспечить в фазовом составе материала термодинамически устойчивую для низких температур и данного химического состава комбинацию фаз: корунд – муллит – кордиерит. В режиме нагрева часть тепловой энергии безвозвратно расходуется. Это обусловлено, прежде всего, ростом энтропии при образовании твердых растворов и при катионном упорядочении в нестехиометрических соединениях. В этой связи полная обратимость фазового состава не достигается. Высокотемпературная комбинация фаз корунд – шпинель – муллит (термодинамически устойчивая выше 1 460 °С) в выбранном режиме охлаждения (рис. 2.14) в преобладающем количестве успевает прореагировать с образованием термодинамически устойчивой ниже 1 386 °С комбинации фаз корунд – муллит – кордиерит. Небольшие количества высокотемпературных комбинаций фаз могут сохраняться в охлажденной пробе.

Достижимую степень обратимости фазового состава (рис. 2.14) можно охарактеризовать разницей площадей суммарных тепловых эффектов, описываемых кривыми ДТА (для режимов 1 и 2 (рис. 2.14)), ограничиваясь при этом температурой около 900 °С, так как при более низких температурах осцилляции фазового состава существенно затухают по кинетическим причинам. Если кривую ДТА для режима 2 зеркально отразить на кривой ДТА режима нагрева, то она будет воспроизводить ее наиболее общую конфигурацию, а возникающий гистерезис будет отражать неполноту процессов обратимости фазового состава. Это подтверждает самоорганизующийся характер сопряжения реакций 1 – 3 и им обратных в выборе наиболее близкого к термодинамически устойчивому пути эволюции фазового состава в процессах как нагрева, так и охлаждения. Кроме того, кривая ДТА режима 2 расщеплена на отдельные комбинации локальных экзо- и эндотермических пиков в характерной форме повторяющихся триплетов и при зеркальном наложении пройдет ниже кривой ДТА режима 1. Расщепление обусловлено дестабилизацией квазистационарных состояний для ранее названных промежуточных продуктов взаимодействия. Соответственно,

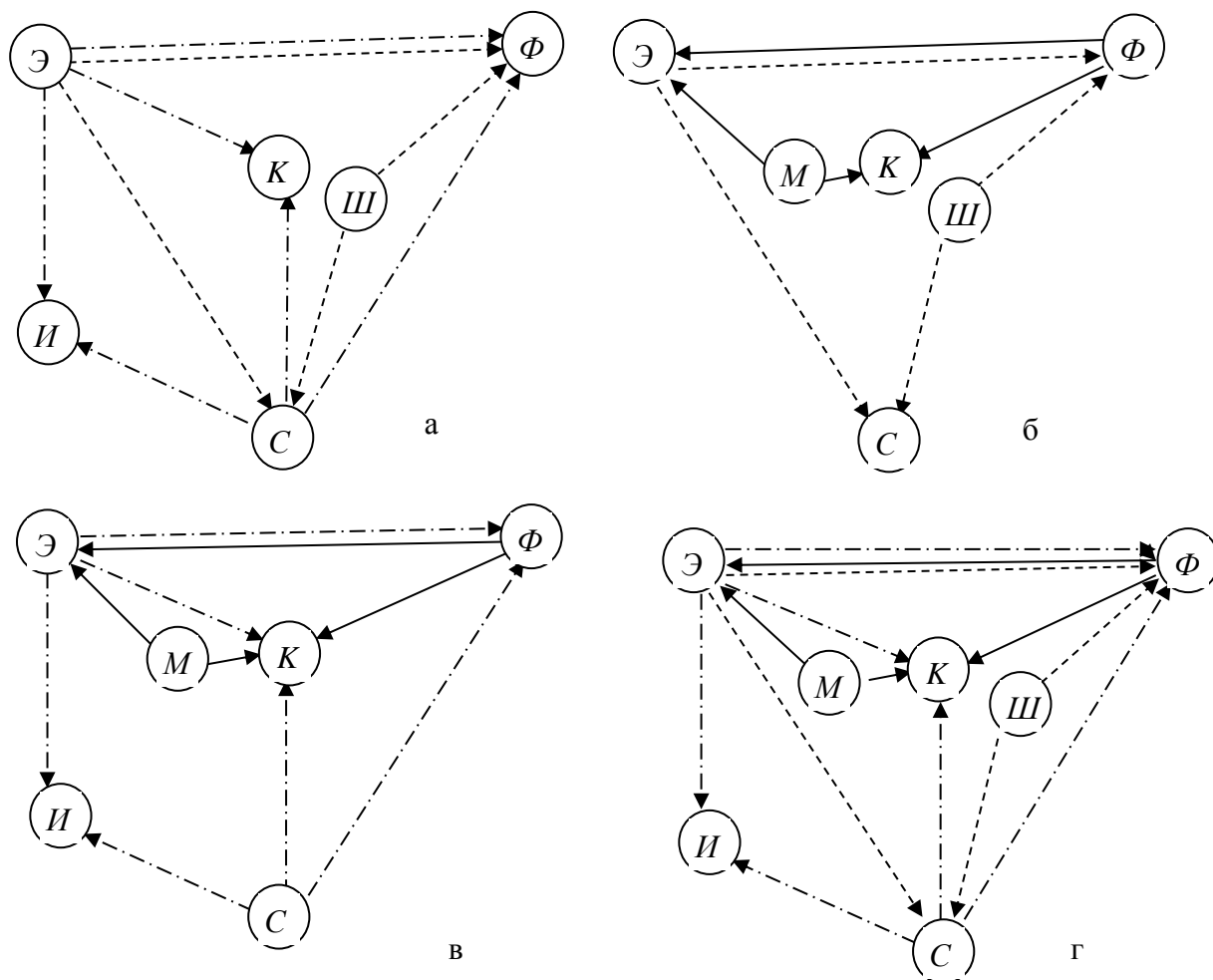
возникают колебания в фазовом составе материала, стремящиеся сбалансировать внутреннюю энергетику сопрягающихся реакций с теплоотдачей в окружающую среду, то есть осцилляции фазового состава в режиме охлаждения направлены на возвращение реакционной системы на ранее пройденный в режиме нагрева путь эволюции фазового состава.

Особенности массообмена при сопряжении реакций можно проанализировать, составив соответствующие им связанные, двудольные топологические графы с ориентированными ребрами [9; 32; 75]. В таких графах вершины отвечают участвующим в реакциях соединениям, ребра – соответствующим реакциям: 1 – сплошная линия, 2 – пунктирная линия, 3 – штрихпунктирная; ориентация ребер обозначается стрелками по направлению от исходных соединений к конечным. Для ПТЭ в режиме нагрева сопряжение реакций 2 и 3 происходит от ~1 000 до 1 210 °С (рис. 2.14) и отображается графом (рис. 2.15а), который относится к классу плоских, его можно изобразить на плоскости без пересечения ребер.

Все его циклы (замкнутая последовательность ребер) неориентированные, то есть по ним нельзя обойти цикл по направлению стрелок. Ингибирование взаимодействия по сопрягающимся реакциям на графе может выглядеть в виде наличия вершин двух типов: вершин (в частности, Э, рис. 2.15а) только с исходящими стрелками обоих типов ребер, чем обеспечивается затормаживание скорости суммарного взаимодействия за счет расходования общего для обеих реакций исходного соединения, а также вершин (в частности, Ф, рис. 2.15а) только с входящими стрелками обоих типов ребер, чем обеспечивается затормаживание за счет накопления конечного для обеих реакций соединения. Катализирующее влияние продуктом взаимодействия реакции 2 на реакцию 3, в которой этот продукт является исходным, отображается на графе наличием вершины (в частности, С, рис. 2.15а) с входящими стрелками одного типа и выходящими – другого.

Вершины, объединяющие разные типы противоположно направленных ребер отвечают промежуточным для рассматриваемого взаимодействия продуктам. Спаренные ребра на графе (в частности, Э-Ф, (рис. 2.15а)) переводят его в разряд мультиграфов и характеризуют наличие общего для обеих сопрягающихся реакций направления массопереноса. Для связанных плоских мультиграфов справедлива формула Эйлера [9], которая верна и для рассматриваемого случая: $k = m - f + 2 = 10 - 6 + 2 = 6$, где k – количество вершин; m – количество ребер; f – количество элементарных циклов, в том числе вырожденного из-за спаренности ребер, а также бесконечного цикла, окружающего мульти-

граф. Количество элементарных циклов для мультиграфов определяется цикломатическим числом v : $v = m - k + 1 = 10 - 6 + 1 = 5$.



Условные обозначения: Э – твердый раствор на основе энстатита, так называемый алюминиевый энстатит; Ф – форстерит; К – корунд; твердые растворы на основе: Ш – шпинели; М – муллита; С – сапфирина; И – кордиерита.

Рис. 2.15. Топологические графы для сопрягающихся реакций 1 – 3

Информация о количестве и топологическом строении циклов важна в связи с тем, что наличие циклов, имеющих общие вершины и ребра, является индикатором на критическое кинетическое поведение реакционной системы, а именно на возможность множественности существования точек стационарных состояний [54].

В температурном интервале 1 210 – 1 300 °С происходит сопряжение реакции 1 при $n = 1$ с реакцией 2, чему отвечает граф, показанный на рис. 2.12б.

Такое сопряжение также описывается плоским мультиграфом ($k = 8 - 4 + 2 = 6$, $v = 8 - 6 + 1 = 3$), в котором вершины Э и Ф в совокупности со спаренными и обратно направленными ребрами различного типа, отвечают за перекрестный автокатализ. Вырожденный из-за спаренности ребер цикл является ориентированным.

Развитие сопрягающихся реакций 1 при $n = 4$ и 3 в интервале $1\ 300 - 1\ 385$ °С выглядит (рис. 2.15в) плоским мультиграфом ($k = 10 - 6 + 2 = 6$, $v = 10 - 6 + 1 = 5$). Вершины Э-Ф вновь оказываются взаимообъединенными в обеих реакциях 1 и 3 спаренными и противоположно направленными ребрами, что характеризует возможность их сопряжения за счет перекрестного автокатализа. Следовательно, вырожденный цикл – ориентированный. Кроме того, наличие у вершины К только сходящихся ребер обоих типов отражает и возможность ингибирования процесса взаимодействия по сопряженным реакциям 1 и 3.

Для интервала $1\ 210 - 1\ 385$ °С суммарное взаимодействие (на рис. 2.14 ему соответствует характерный триплет экстремумов на кривой ДТА режима нагрева) описывается сопряжением реакций 1 (при $n = 5$), 2 и 3. Его граф является суммой графов на рис. 2.15б и на рис. 2.15в (рис. 2.15г). Граф суммарного взаимодействия на рис. 2.15г включает и граф рис. 2.15а, то есть отражает наиболее общую суть массообмена, что подтверждает глобальный характер графа (рис. 2.15г). Этот граф также является плоским мультиграфом ($k = 14 - 9 + 2 = 7$, $v = 14 - 7 + 1 = 8$), в котором выделяется единственный, не считая двух вырожденных, ориентированный цикл Ф-Э-С. Этот цикл суммарного сопряжения объединяет все три промежуточных соединения реакций: 1 – 3 и все три реакции за счет наличия тройного ребра Э-Ф. Поэтому в реакционной системе каждое из этих промежуточных соединений (напомним, что у соответствующих им вершин сходятся и из них исходят ребра разных типов) обеспечивает возможность перекрестного автокатализа, а корунд (у вершины К все разнотипные ребра только сходятся) обеспечивает возможность ингибирования. Такое строение графа, изображенного на рис. 2.15г, свидетельствует о сложном характере эволюции реакционной системы – возможно не только кинетическое, но и термодинамическое сопряжение. Кинетическое сопряжение характеризуется появлением на графе циклов с общими вершинами и, по мнению авторов работы [50], может сказываться лишь на изменении скорости суммарного взаимодействия. Термодинамическому сопряжению отвечает наличие в графе циклов с общими ребрами, то есть мультиграф. Соответственно, взаимосогласованность в кинетическом и термодинамическом поведении реакционной системы должна характеризоваться мультиграфом, в котором все вершины, отвеча-

ющие промежуточным продуктам взаимодействия, оказываются объединены в ориентированном и состоящим из всех типов ребер цикле (гиперцикле). Именно при таком типе сопряжения реакций 1 – 3 отмечается наличие взаимосогласованных потоков энерго- и массопереноса, способных оказать влияние не только на изменение величины скорости суммарного взаимодействия, но и на изменение знака (направление протекания) отдельных стадий или всего процесса в целом. Такое динамическое поведение отличается периодичностью в проявлении отдельных этапов эволюции процесса и в изменении концентраций участвующих фаз за счет возможности обеспечения в определенных температурных интервалах квазистационарного состояния промежуточных продуктов взаимодействия.

В случае взаимодействия, описываемого графом (рис. 2.15г), способен проявляться максимально высокий уровень взаимосогласованности энерго- и массообменных процессов, в том числе не отрицается возможность изменения направления протекания отдельных стадий и всего процесса при достижении определенной температуры. Так, в интервале 1 385 – 1 460 °С наблюдается изменение в направлении протекания реакций 3 и 1 при $n = 4$, то есть происходит сопряжение реакций, обратных указанным: соответствующий граф должен выглядеть аналогично графу рис. 2.15б, но с противоположным направлением стрелок. Подобные процессы происходят и выше 1 460 °С, но уже с сопряжением реакций, обратных реакциям 2 и 1 при $n = 1$, а их граф должен выглядеть аналогично графу (рис. 2.15в), с обратным направлением ориентации ребер. Таким образом, выше 1 385 °С суммарный граф взаимодействия (рис. 2.15г) постепенно преобразуется в граф обратный по направленности отдельных стадий массообмена, а затем и всего процесса в целом (все ребра должны менять направление на обратное). При сопряжении реакций 1 – 3 в прямом или в обратном направлении особая роль принадлежит реакции 1, которая обеспечивает возможность установления энерго- и массообменного баланса и ответственна за нелинейное кинетическое поведение эволюционирующего фазового состава системы. С позиций теории графов реакция 1 обеспечивает образование ребра между вершинами, отвечающими промежуточным продуктам взаимодействия, порождая два вырожденных ориентированных цикла на рис. 2.15б и 2.15в (ответственны за возможность сопряжения реакции 1 с реакцией 2 или 3 и за обеспечение перекрестного автокатализа при этом) и вызывает ориентацию гиперцикла в графе суммарного взаимодействия (рис. 2.15г). Именно реакция 1 обуславливает эндотермические эффекты на кривых дифференциально-термического анализа (рис. 2.14) и соответствующие им характерные триплеты.

Метод термогравиметрического анализа проверен для фиксации сопряжения ТОР в системах $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при исследовании золь-гельных композиций кордиеритового состава (рис. 2.16).

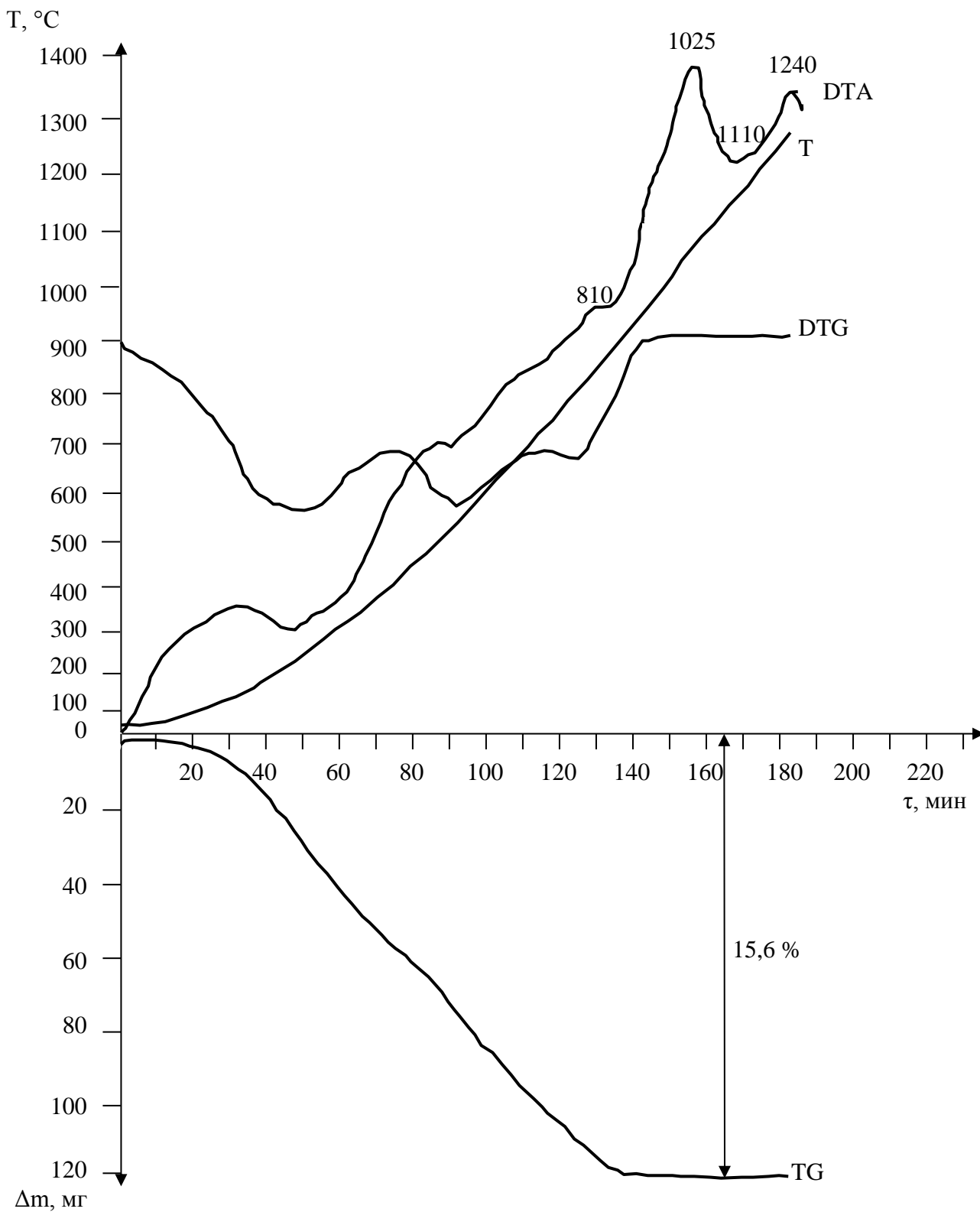


Рис. 2.16. Результаты термического анализа геля кордиеритового состава

Состав готовился на основе гидролизованного этилсиликата марки ЭТС-32 [47] и растворов нитратов алюминия и магния. Сравнение рис. 2.16 и 2.13 указывает на более раннее развитие ТОР в золь-гельной композиции и наличие характерных триплетов на ДТА кривой, отображающих различие эн- тальпийных вкладов «элементарных» стадий при сопряжении ТОР. Апробиро- вана [205] применимость термогравиметрии для исследования сопряжения ТОР в системе $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 2.17).

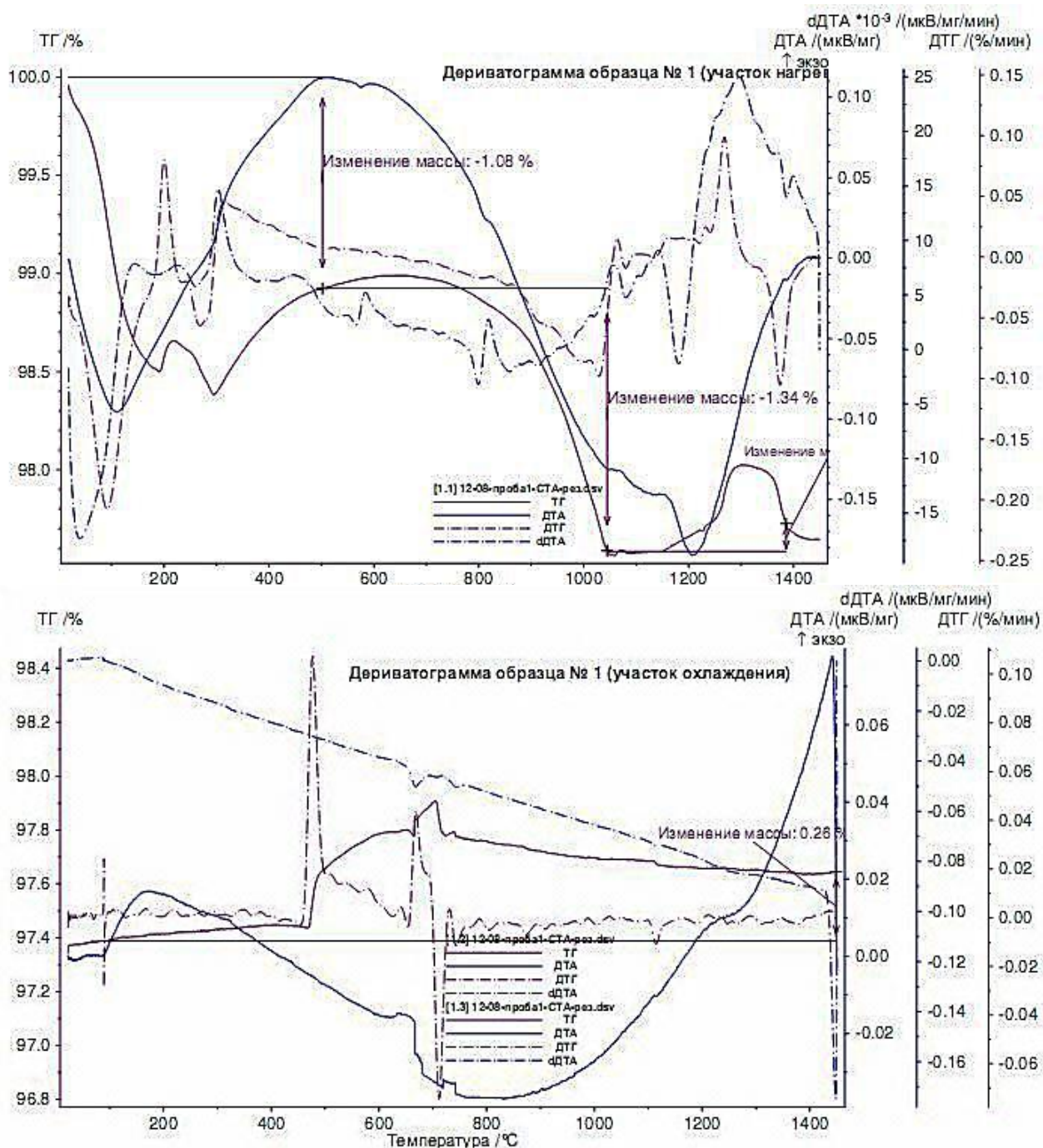


Рис. 2.17. Результаты термических исследований

В этом исследовании применен более современный дериватограф STA 409 PC, укомплектованный термовесами и программным обеспечением Proteus Software for Thermal Analysis, позволяющим снимать термические характеристики сырьевой смеси из химически чистых BaCO_3 , аморфного SiO_2 и γ - Al_2O_3 как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения (верхний и нижний результат исследования на рис. 2.17).

На рис. 2.17 видны характерные экстремумы на ДТА и dДТА кривых, подтверждающих развитие ТОР через сопряжения «элементарных» стадий.

Представленные исследования выявляют качественную взаимосвязь энергетики процессов фазообразования материалов с кинетикой массообменных процессов в периодических твердофазных обратимых реакциях, что позволяет управлять процессами термообработки при разработке огнеупорных материалов с диссипативной структурой и заданным комплексом свойств, отвечающих жестким термомеханическим режимам эксплуатации.

Экспериментально подтвержден периодический характер твердофазных сопрягающихся реакций с участием тугоплавких оксидов и показана возможность применения теории графов в качестве индикаторного метода условий сопряжения реакций без привлечения сложного математического аппарата.

2.6. Исследование материалов с различной предысторией методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа

В технологии керамики и огнеупоров методы инфракрасной и рентгеновской спектроскопии представляют специалистам наиболее значимую информацию, где их применение стало традиционным. Эти методы надежно отработанные по методике применения и реализуются в различном приборно-аппаратурном оформлении [42; 43; 45; 58; 146; 234; 246]. Вместе с тем, не имеется достаточно надежных данных для интерпретации инфракрасных и рентгеновских спектров для многих сложных оксидных соединений, особенно, способных образовывать твердые растворы или претерпевать полиморфные превращения. Методы взаимодополняющие, как в случае идентификации муллита в гетерофазных материалах по ИК спектру из-за очень значительной близости рентгеновских данных муллита и силлиманита [58; 246; 259]. Однако, даже их совместное применение не позволяет надежно идентифицировать структурно-фазовые изменения в материалах при термообработке. В этом отношении характерен пример применения инфракрасной и рентгеновской спектроскопии в

попытке объяснить структурно-фазовые изменения в кордиерите с позиций полиморфизма [234]. Представляется полезным реферативно отметить результаты исследования [234] и в связи с отсутствием сведений о характеристиках инфракрасных спектров кордиерита в доступной справочной литературе.

В работе [234] отмечена неэффективность применения индекса разупорядочения Δ и предположено, что параметр $W_{1/3}$ (полуширина пика на $1/3$ его высоты при значении двойного Брегговского угла $29 - 30^\circ$ на дифрактограммах снятых в CuK_α -излучении) будет монотонно изменяться из-за Al/Si упорядочения по мере роста температуры (980 и $1\ 400$ °C) и длительности (305 и 167 часов выдержки, соответственно) кристаллизации стекла кордиеритового состава (сварено при $1\ 550$ °C из предварительно прокаленных при $1\ 500$ °C оксидов). Параметр $W_{1/3}$ не представил ожидаемой информационной ценности для анализа процессов упорядочения кордиерита. Результаты инфракрасной спектроскопии образцов в препаратах CsI ($250 - 700\ \text{см}^{-1}$) и KI ($400 - 4\ 000\ \text{см}^{-1}$) с точностью $1\ \text{см}^{-1}$ (сушка при 130 °C над P_2O_5 , таблетирование в вакууме при 200 МПа, концентрация препарата $0,18$ масс %, толщина таблеток $1,255 \pm \pm 0,005$ мм) позволили интерпретировать некоторые закономерности процессов упорядочения. Отмечена первичная кристаллизация при 980 °C кварцеподобного твердого раствора, изоструктурного эвкриптиту (LiAlSiO_4) и исчезающего в ходе реконструктивного превращения (при увеличении длительности нагрева) в высокий кордиерит. Выдержка 40 мин. при 980 °C обеспечивает максимальную интенсивность отражения кварцеподобного твердого раствора и практическое отсутствие отражения высокотемпературного кордиерита, а обратная картина наблюдается после 2 часов изотермической выдержки. При этом параметры кристаллической решетки практически не меняются и отклонений от гексагональной симметрии при выдержке до 305 часов не было (несколько снизилось значение $W_{1/3}$). При $1\ 400$ °C в течение первых 14 часов выдержки происходил переход из высокотемпературного в низкотемпературный кордиерит, что сопровождалось увеличением расщепления полос поглощения и увеличением интенсивности полосы поглощения С (табл. 2.8). Сильные полосы поглощения в областях около 500 и $1\ 000\ \text{см}^{-1}$, характерные для всех силикатов, интерпретированы традиционно – как активные вибрационные моды тетраэдрических (TO_4) конфигураций: при $1\ 000\ \text{см}^{-1}$ разрыхление связей Т – О, при $500\ \text{см}^{-1}$ – Т – О связывание.

Разделение полос при $1\ 000\ \text{см}^{-1}$ на две отдельные системы (Е и F) предложено отнести за счет различий в энергиях колебаний $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ тетраэд-

ров (приведены расчетные значения: 1 085 и 960 см⁻¹, соответственно, что близко к E и F полосам табл. 2.8).

Таблица 2.8

Полосы поглощения ИКС стекла, кварцеподобных твердых растворов и кордиеритов [234]

Система полосы	Стекло	Твердый раствор	Высокий кордиерит 980 °С, 2 час.	Высокий кордиерит 980 °С, 305 час.	Промежуточный кордиерит 1 400 °С, 2 час.	Низкий кордиерит 1 400 °С, 167 час.	Отдельная полоса
А	440 в	432 в	385 428 463	387 429 463	297	295	A ₁
					344	340	A ₂
					386	386	A ₃
					426	425	A ₄
					440	446	A ₅
					486	486	A ₆
В			576	578	569	568	B ₁
					582	582	B ₂
С		650 s в	630 s	628	621	620	C ₁
			680 s	677	679	677	C ₂
					705s, v w	708v w	C ₃
D		750	769	768	752	751	D ₁
					771	771	D ₂
Е	935	950 в	956 1090	957 1090	911	830v w	E ₁
					958	908	E ₂
						958	
						975s	
					1029	1010s	
	1030	E ₃					
F	1100 в	1115 в	1175	1175	1145 s	1148	F ₁
					1165 s	1160 s	
					1182	1180	F ₂

Примечание. в – broad (широкая), s – shoildur (уступ), v w – very weak (очень слабая).

Полоса D отнесена ранее к шестерным кольцам в структуре кордиерита, но из-за присутствия таковой в кварцеподобном твердом растворе, где нет та-

ких колец, – дискуссионно отнесена к симметричным колебаниям тетраэдрических мод, активированных отклонением тетраэдров от кубической симметрии. Возможной причиной отсутствия полосы В в кварцеподобном твердом растворе названо отсутствие октаэдрических позиций для катионов, в том числе и катионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические позиции, как и в стекле кордиеритового состава. Полосы В, по мнению авторов [234], отвечают октаэдрическим позициям. Для MgO_6 вычисленная полоса В при 650 см^{-1} , а наблюдаемая – при 580 см^{-1} , что объясняют взаимодействием полос С и включением октаэдрических позиций в механизм упорядочения кордиерита. Для полос поглощения $1\ 090\text{ см}^{-1}$ не найдена корректная интерпретация и отмечено [234], что ромбическое искажение не является следствием упорядочения (подобная ситуация наблюдается для адуляра по отношению к микроклину и объясняется наличием доменной структуры).

Очевидно, что неоднозначность трактовки результатов РФА и ИКС [234] не определена погрешностями измерений, чистотой ингредиентов и методичностью исследований, а обусловлена ошибочным исходным посылом рассматривать структурно-фазовые изменения в кордиерите с позиции полиморфизма. Более адекватно представление об образовании кордиеритовых твердых растворов, их насыщении до предельных концентраций и фазовом распаде по спинодальному механизму с последующим насыщением метастабильного твердого раствора вплоть до концентраций, определяющих структурную неустойчивость и плавление предельного состава (см. рис. 2.2).

Некоторые практические выводы из результатов рассмотрения структурно-фазовых изменений в кордиерите с позиций изменений состава твердых растворов удалось реализовать в работе [99]. В частности, для получения сложно-профильных изделий с высокой открытой пористостью из талька марки ТМК-28 (14,8 %), глинозема марки ГК (70,8 %) и глины марки Ч-1 (14,4 %) отработывался рациональный режим обжига, обеспечивающий корундомуллитокордиеритовый фазовый состав и высокую механическую прочность. Режимы обжига образцов представлены на рис. 2.18, а результаты определения физико-механических свойств указаны в табл. 2.9.

Приведенный оксидный состав образцов (масс. %: 6,27 MgO , 74,69 Al_2O_3 и 19,04 SiO_2) близок фигуративной точке пересечения коннод кордиерит – корунд и муллит – шпинель на диаграмме состояния $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, оставаясь внутри элементарного треугольника корунд – муллит – кордиерит.

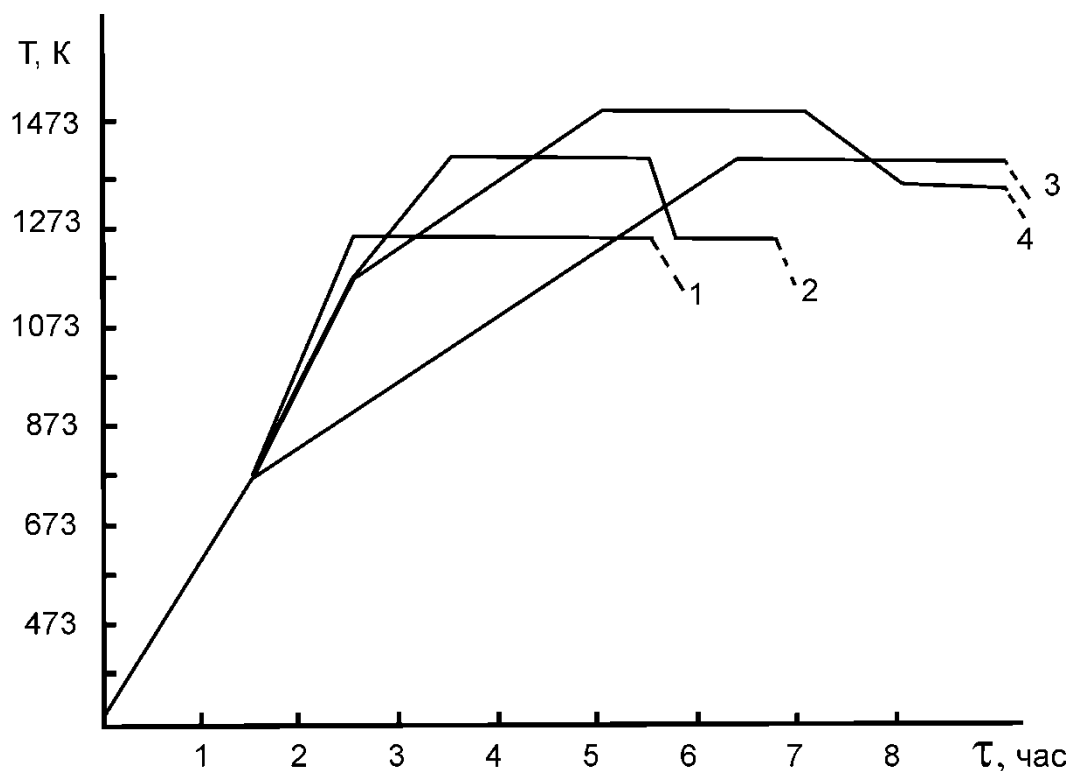


Рис. 2.18. Режимы обжига исследуемых образцов
(охлаждение – с печью)

Таблица 2.9

Физико-механические свойства образцов

Режим обжига	$P_{отк}, \%$	$W, \%$	$\gamma_{каж}, \text{Г/см}^3$	$\delta_{сж}, \text{МПа}$
1	43,2	22,2	1,9462	29,5
2	41,3	20,9	1,9765	111,9
3	39,9	19,8	2,0136	97,2
4	41,6	21,8	1,9095	109,4

При режимах обжига до 1386 °С последнее обстоятельство определяет термодинамически стабильный фазовый состав материала образцов.

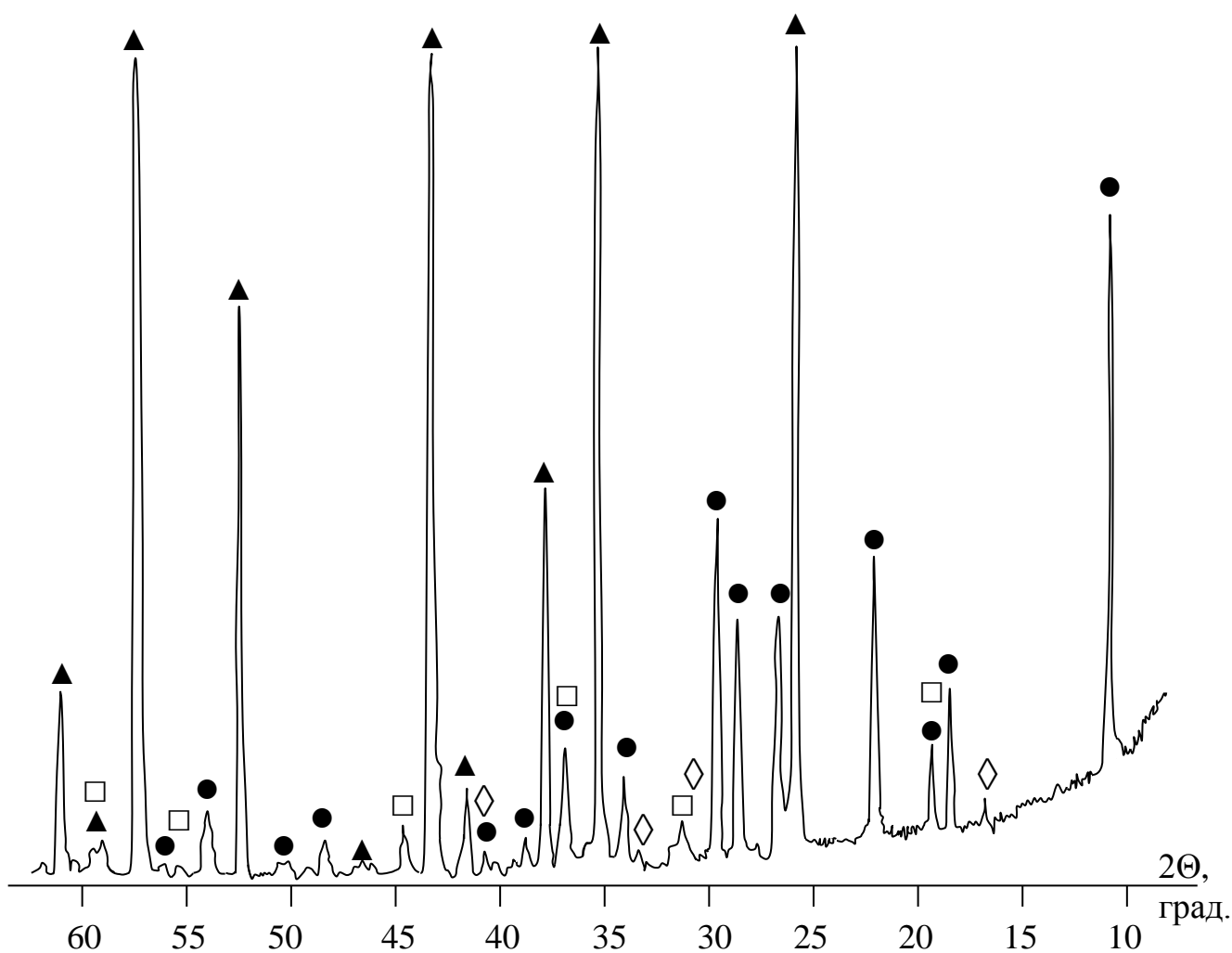
По результатам рентгенофазового анализа в материале образцов термообработанных по быстрому низкотемпературному обжигу по режиму 1 не отмечается присутствия кордиерита. Их фазовый состав представлен лишь корундом, β -кварцем, муллитом и клиноэнстатитом с несколько измененными параметрами кристаллической решетки, который мы относим к твердому раствору – «алюминиевому энстатиту» $\text{MgSiO}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$. Петрографические исследования подтвердили отсутствие кордиерита в исследуемых образцах и наличие отмеченных выше кристаллических фаз. Кроме того, идентифицированы в количестве около

1 об. % гематит, оливин и остатки дегидратированного талька. Общее содержание криптокристаллической фазы составляло 15 – 20 об. %.

Режим обжига 2 оказался более благоприятным для образования сапфириновых, кордиеритовых твердых растворов, их фазового распада и для начала диспропорционирования стехиометрических кордиерита и сапфирина в соответствии с теоретически спрогнозированным механизмом, так как резкое охлаждение после 5 часов обжига при температуре 1 000 °С позволили максимально развиваться эффекту эндотаксии и воспрепятствовали росту кристаллов новообразований. Соответственно, у образцов после обжига по режиму 2 отмечается максимальная прочность. По данным петрографии структура материала образцов мелкокристаллическая, равномерно пористая, основным компонентом которой является корунд, иногда с наличием пластинчатых выделений до 40 мкм щелочного β-глинозема. Корунд представлен удлиненными, гексагональными и округлыми зернами с максимальным размером до 150 мкм, а также гексагональными пластинчатыми зернами с максимальным размером 60 мкм (средний 10 – 20 мкм), которые входят в состав связующей массы наряду с муллитом, β-кордиеритом и шпинелью. Муллит встречается редко и наблюдается в форме удлиненных зерен менее 8 мкм с пленками стеклофазы (максимальная толщина менее 4 мкм), а также в виде удлиненных зерен в светло-бурой массе непережженного шамота. Кордиерит также присутствует в форме удлиненных зерен (до 6 мкм) с пленками светло-желтой, светло-бурой окраски. Шпинель наблюдается в форме октаэдрических зерен с размером до 4 мкм и присутствует в агрегатах совместно с β-кордиеритом и, возможно, в контакте с силикатами магния. Кварц встречается в виде редких включений в форме зерен неправильной формы с пленкой метакристобалита толщиной до 4 мкм. Криптокристаллическая фаза представлена светло-желтыми и зелено-желтыми призматическими, трещиноватыми агрегатами, оптически слабо анизотропными с $N_g < 1,585$, $N_p < 1,595 (\pm 0,010)$, предположительно, являющаяся непрореагировавшим обезвоженным тальком. Оливины встречаются в виде мелких включений из желтых и оранжевого цвета зерен $[(Mg, Fe, Mn, Ge)_2SiO_4]$.

Режим обжига 3 обеспечивает образцам несколько меньшие прочностные показатели (табл. 2.11) из-за медленного подъема температуры и отсутствия стадии контроля роста кристаллов (рис. 2.18). Это подтверждается данными петрографических исследований в отношении наблюдающихся размеров шпинелидов – до 20 мкм, образовавшихся на основе алюмомагниевого шпинели при изоморфном замещении и по составу отвечающих общей формуле $(Mg, Fe)^{2+}(Al, Fe, Cr)_2^{3+}O_4$.

Лишь режим обжига 4 формирует фазовый состав материала образцов без наличия β -кварца и только на основе целевых фаз – корунда, муллита, кордиерита и шпинели. Очевидно, этому способствует длительная выдержка образцов при 1 250 °С, плавное охлаждение и дополнительная изотермическая выдержка при 1 100 °С, что обеспечивает не только полноту диспропорционирования и фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов, но и полноту реагирования продуктов фазового распада, в том числе кварца, до близкого к термодинамически равновесному фазовому составу (рис. 2.19).



Условные обозначения: ▲ – корунд, ● – кордиерит, □ – шпинель, ◇ – муллит.

Рис. 2.19. Дифрактограмма материала (обжиг по режиму № 4)

На представленной дифрактограмме (рис. 2.19) отсутствуют дифракционные максимумы с межплоскостным расстоянием (нм): 0,1816; 0,2285; 0,3343 и 0,4260, характерные для β -кварца и присутствующие на дифрактограммах ма-

териала образцов после обжига по режимам 1, 2, 3. Петрографические исследования подтверждают отсутствие любых кристаллических модификаций кремнезема наряду с минимальным содержанием криптокристаллической фазы (до 5 – 7 об. %). Отмечается лишь незначительное (менее 1 об. %) наличие магнитных частиц, неправильной и сложной форм, которые отнесены к магнетиту ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$). Причина этого в росте кристаллов, прежде всего – корунда (до 200 мкм) и шпинели (до 10 мкм). Кроме того, физико-механические свойства образцов определены и соотношением основных кристаллических фаз в материале образцов. Относительное содержание основных кристаллических фаз определялось по соотношению интенсивностей характеристических дифракционных максимумов с межплоскостными расстояниями (нм): 0,850 – для кордиерита; 0,1738 – для корунда; 0,540 – для муллита и 0,2022 – для шпинели. Соотношение фаз в материале образцов, обожженных по 2 – 4 режимам, представлено на рис. 2.20.

Из зависимостей на рис. 2.20 следует, что при обжиге по режиму 4 в материале образцов синтезируется максимальное количество кордиерита и шпинели. Это подтверждает полноту усвоения в твердофазных реакциях магнийсодержащих фаз и степени развития фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов с последующим ростом размеров кристаллов новообразующихся фаз.

Сравнение зависимостей на рис. 2.20 и данных табл. 2.9 указывает, что максимальные прочностные свойства обеспечиваются при фазовом составе материала с относительно высоким содержанием корунда и количественно средним содержанием высокодисперсных муллита, шпинели и кордиерита (обжиг по режиму 2) в сопоставлении с более крупнокристаллической структурой материала с фазовым составом на основе кордиерита и шпинели при малом наличии муллита и среднем корунда (обжиг по режиму 4).

Вариант обжига по режиму 3 формирует фазовый состав материала с высоким содержанием муллита и средним – кордиерита при минимальном количестве корунда и шпинели, что обеспечивает усредненную прочность образцам по сравнению с образцами 2 и 4 режимов обжига.

Также следует отметить, что образцы материалов по режимам обжига 2 – 4 обладают уникальным комплексом свойств: при сравнительно высокой открытой пористости (39,9 – 41,6 %) отличаются достаточно высокой прочностью (97,2 – 111,9 МПа), которые обеспечены кратковременным и низкотемпературным обжигом (1 150 – 1 250 °С).

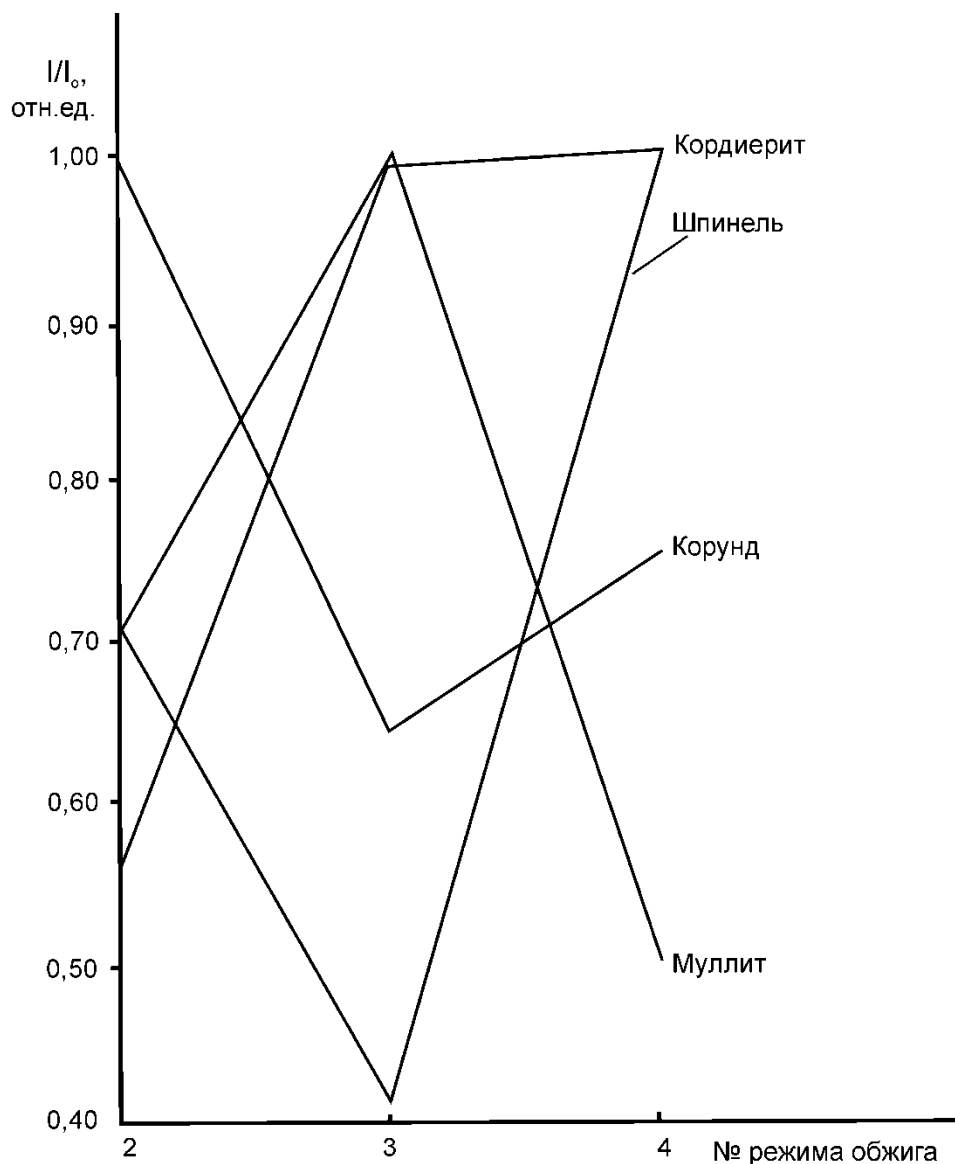


Рис. 2.20. Относительное содержание основных фаз в материале образцов, синтезированных по различным режимам обжига

Таким образом, выполненное исследование не только подтверждает спрогнозированную схему твердофазных взаимодействий с наличием стадий диспропорционирования стехиометрических кордиерита и сапфирина, образования и фазового распада по спинодальному механизму их твердых растворов, но и определяет оптимальные режимы термообработки для предупреждения образования нецелевых фаз в синтезируемом материале и для достижения высокого уровня физико-механических свойств.

Рациональным сочетанием выводов по результатам исследований методами инфракрасной и рентгеновской спектроскопии удастся подтвердить особенности термической эволюции фазового состава материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, обусловленных протеканием ТОР и соответствующих эф-

фектов [25; 30; 55; 93; 180; 181; 155], в том числе влияющих на важнейшие технические характеристики образцов – термостойкость, температуру деформации под нагрузкой и огнеупорность.

При исследованиях изменений фазового состава применяли ультрадисперсные порошки с золь-гель предысторией. Гелевый прекурсор был получен на основе кислого гидролизата этилсиликата-40, водных растворов хлорида алюминия, оксихлорида циркония и термообработан при 900 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. После термообработки геля порошок характеризовался высокой дисперсностью (более 80 % частиц меньше 1 мкм) и низкой степенью кристалличности: на дифрактограмме имеются отдельные дифракционные максимумы слабой интенсивности, соответствующие муллиту и тетрагональной модификации ZrO_2 . По результатам рентгеноструктурного анализа состав муллита при температуре 900 °С близок формуле Al_4SiO_8 , а диоксид циркония присутствует в тетрагональной модификации и в виде твердого раствора в муллите [105; 155]. Широкое гало на дифрактограмме в области малых углов свидетельствует о присутствии значительного количества рентгеноаморфной составляющей, которая согласно результатам петрографического анализа является оптически слабо анизотропной стеклофазой, содержащей зародыши кристаллического β -кристобалита и переходных форм Al_2O_3 (криптокристаллическая фаза). ИК-спектроскопия позволила более надежно идентифицировать в фазовом составе порошка: муллит (характеристические полосы при 1 175, 1 120, 905, 815, 585, 560, 480, 467, 454, 438 cm^{-1}), поликремниевую кислоту (1 660 – 1 635, 1 096 – 1 088, 954, 800, 743, 477, 466 cm^{-1}), β -кристобалит (1 200, 1 167, 1 100, 1 070, 790, 695, 572, 538, 480, 460 cm^{-1}), тетрагональный диоксид циркония (585 – 575, 520 – 510 cm^{-1}) и циркон $ZrSiO_3$ (915 – 890, 630 – 620, 440 cm^{-1}).

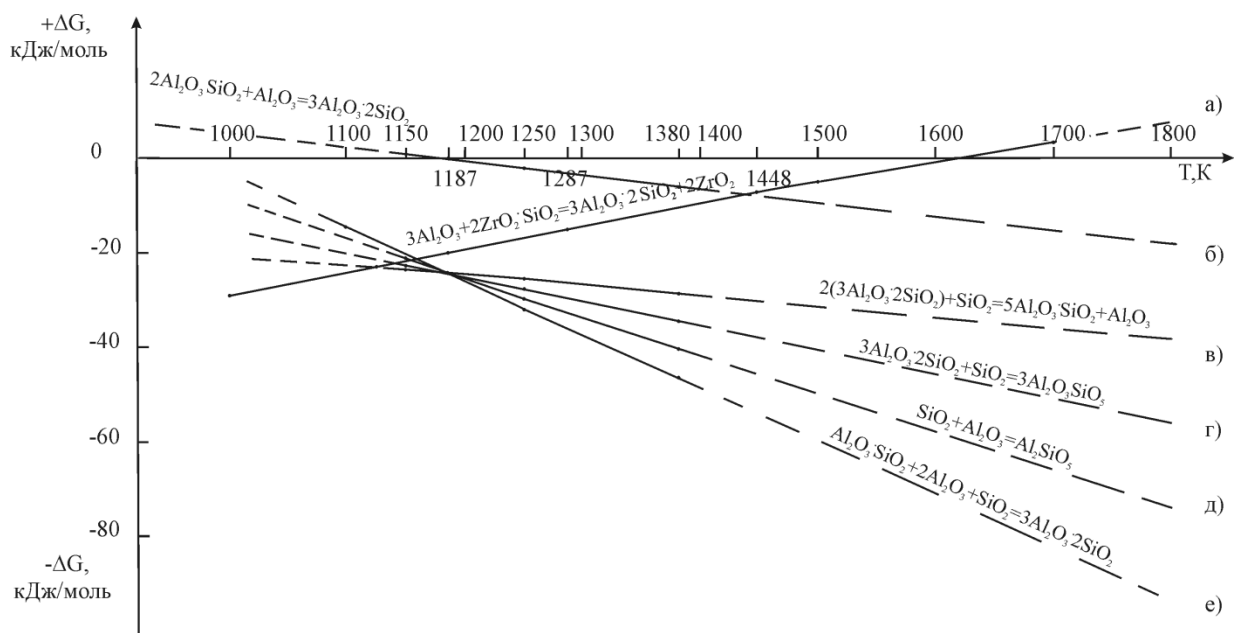
Исходный ультрадисперсный порошок подвергали ложной грануляции и прессовали цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20 мм в металлической форме при 150 МПа. Образцы обжигали при 1 400, 1 500 и 1 600 °С с изотермической выдержкой 2 час., охлаждение – с печью. Термоциклирование обожженных образцов осуществляли по режимам: подъем температуры со скоростью 5 °С/мин., выдержка при максимальной температуре (1 000, 1 200 и 1 350 °С) в течение 2 час., охлаждение – с печью (количество термоциклов 1 – 3).

Исходный состав выбран с учетом возможности протекания выше 1 342 °С TOP (1.41) между корундом и цирконом с образованием диоксида циркония и муллита. По сведениям [10] эта реакция идет с увеличением объема на +11,8 %, что учитывалось в представленных соображениях. Содержание

оксидов в исследуемом составе, масс. %: Al_2O_3 – 59,82, SiO_2 – 23,51 и ZrO_2 – 16,67, что позволяло обеспечить расчетный фазовый состав материала до 1 342 °С, масс. % : Al_2O_3 – 20,68, ZrSiO_4 – 24,80 и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – 54,52. Реакции синтеза муллита и циркона из соответствующих оксидов теоретически способны внести дополнительный вклад в объемные изменения спекающегося материала (+1,7 и –5,3 %, соответственно). Сравнительно небольшими объемными изменениями усадочного типа (суммарно: – 3,6 %) за счет твердофазных реакций синтеза двойных оксидов предполагалось обеспечить дополнительное стимулирование усадочных процессов на начальных стадиях спекания (1 000 – 1 175°С) и консолидацию отдельных элементов текстуры материала. Более того, можно было прогнозировать, что положительные объемные изменения в процессе муллитизации будут компенсированы морфологическими особенностями синтеза муллита в форме игольчатых кристаллов, прорастающих в поровое пространство и обеспечивающих эффект армирования спекающегося материала.

В ходе протекания TOP (1.41) фазовый состав материала будет стремиться к изменению до теоретически возможного, масс. %: ZrO_2 – 16,66 и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – 83,34. То есть, весь ранее синтезированный циркон прореагирует с корундом, обеспечив новообразование ZrO_2 и дополнительный синтез муллита. При этом баланс количества фаз составляет, масс. % (со знаком «–» уменьшение содержания, с «+» увеличение): Al_2O_3 = –20,68, ZrO_2 = +16,66, ZrSiO_4 = –24,80 и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ = +28,82. Расчетное значение объемных изменений за счет реакции 1.41 в исследуемом составе: +2,93 %, что способствует компенсации усадочных процессов и обеспечению механических напряжений, повышающих высокотемпературную прочность материала.

Принимались во внимание известные факты [10] об образовании из оксихлорида циркония выше 327 – 427 °С метастабильной тетрагональной модификации ZrO_2 , элементарная ячейка которой несколько увеличена по сравнению со стабильной и более реакционноспособна, чем моноклинная. При низких температурах метастабильная тетрагональная форма способна стабилизироваться ионами OH^- [10]. Данное обстоятельство позволяло прогнозировать достаточно интенсивный низкотемпературный синтез циркона с участием реакционноспособного диоксида кремния из золь-гель прекурсора. Представления о развитии процессов фазообразования в исследуемом составе основывались на результатах термодинамических расчетов [173; 175], обобщенных в графической форме (рис. 2.21).



Условные обозначения: пунктиром выполнена графическая интерполяция

Рис. 2.21. Зависимости изменений свободной энергии Гиббса от температуры для исследованных твердофазных реакций

В соответствии со значением изменения свободной энергии Гиббса для реакции 1.41 (рис. 2.21) термодинамически наиболее выгодно сосуществование комбинации фаз корунд – циркон до ~ 855 °С (реакция а), что предполагает предпочтительный синтез циркона. Выше 855 °С наиболее термодинамически выгодным процессом становится синтез силлиманита (реакция в), а выше 914 °С в условиях избытка Al_2O_3 – образование муллита из силлиманита Al_2SiO_5 , кристобалита и корунда (реакция е).

Исходя из анализа зависимостей (рис. 2.21), пересекающихся вблизи температуры завершения моноклинно-тетрагонального фазового перехода ZrO_2 (1 175 °С), муллитообразование превалирует над процессом синтеза циркона, а комбинация фаз муллит-тетрагональный ZrO_2 – становится более стабильной в сравнении с трехфазной комбинацией силлиманит – корунд – циркон.

Этим обстоятельством обуславливается возможность более низкотемпературного появления в материале комбинации фаз муллит-тетрагональный диоксид циркония, чем по реакции 1.41 из-за присутствия в ее левой части третьего компонента – силлиманита.



По расчетам автора, объемные изменения этой твердофазной реакции меньше, чем реакции (1.41): $\Delta V = +10,4$ %. Вышеизложенные представления о

муллитизации материала дополнялись автором особенностями характера твердофазных взаимодействий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, учитывающих возможность образования твердых растворов и их взаимосвязь со стехиометрическим муллитом и силлиманитом в реакции перитектоидного типа [175]. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [84] в ее высокоглиноземистой области возможно твердофазное взаимодействие выше 914°C между $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и силлиманитом с образованием твердых растворов, состав которых более насыщен по алюминиевой подрешетке, чем состав стехиометрического муллита. Около $1\ 000^\circ\text{C}$ состав таких твердых растворов близок формуле Al_4SiO_8 и около $1\ 100^\circ\text{C}$ происходит их полный фазовый распад до стехиометрического муллита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Совокупные представления о фазообразовании в процессе обжига можно резюмировать в следующем виде:

- принадлежность фигуративной точки исследуемого состава элементарному треугольнику $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrSiO}_4 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ до $1\ 342^\circ\text{C}$ (рис. 2.22) предполагает термодинамически выгодным синтез циркона, что повышает соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и предопределяет синтез муллита в соответствии с закономерностями твердофазных взаимодействий [84] через высокоглиноземистые муллитовые твердые растворы. Фазовый распад этих твердых растворов выше $1\ 100^\circ\text{C}$ определяет возможность сосуществования стехиометрического муллита с корундом в непосредственном контакте;

- выше $1\ 342^\circ\text{C}$ термодинамически возможным становится взаимодействие между цирконом и корундом по реакции 1.41 с образованием теоретически равновесных фаз: стехиометрического муллита и диоксида циркония (в соответствии с нахождением фигуративной точки исследуемого состава на конноде $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Однако активным такое взаимодействие не будет из-за возможности образования выше $1\ 387^\circ\text{C}$ стабильных высокоглиноземистых муллитовых твердых растворов [84], сосуществующих как с диоксидом циркония, так и с цирконом. Фактически, фигуративная точка исследуемого состава будет принадлежать элементарному треугольнику диоксид циркония – циркон – муллитовый твердый раствор, в соответствии с чем и будет формироваться термодинамически равновесный фазовый состав;

- при охлаждении материала после обжига представленные выше процессы протекают в обратном порядке с определенной степенью незавершенности в силу причин кинетической и стерической заторможенности. В ходе экспериментов по термоциклированию эти факторы определяют изменчивость фазового состава материала образца, его структуры, свойств и, в конечном итоге, целостность и соответствие эксплуатационным параметрам.

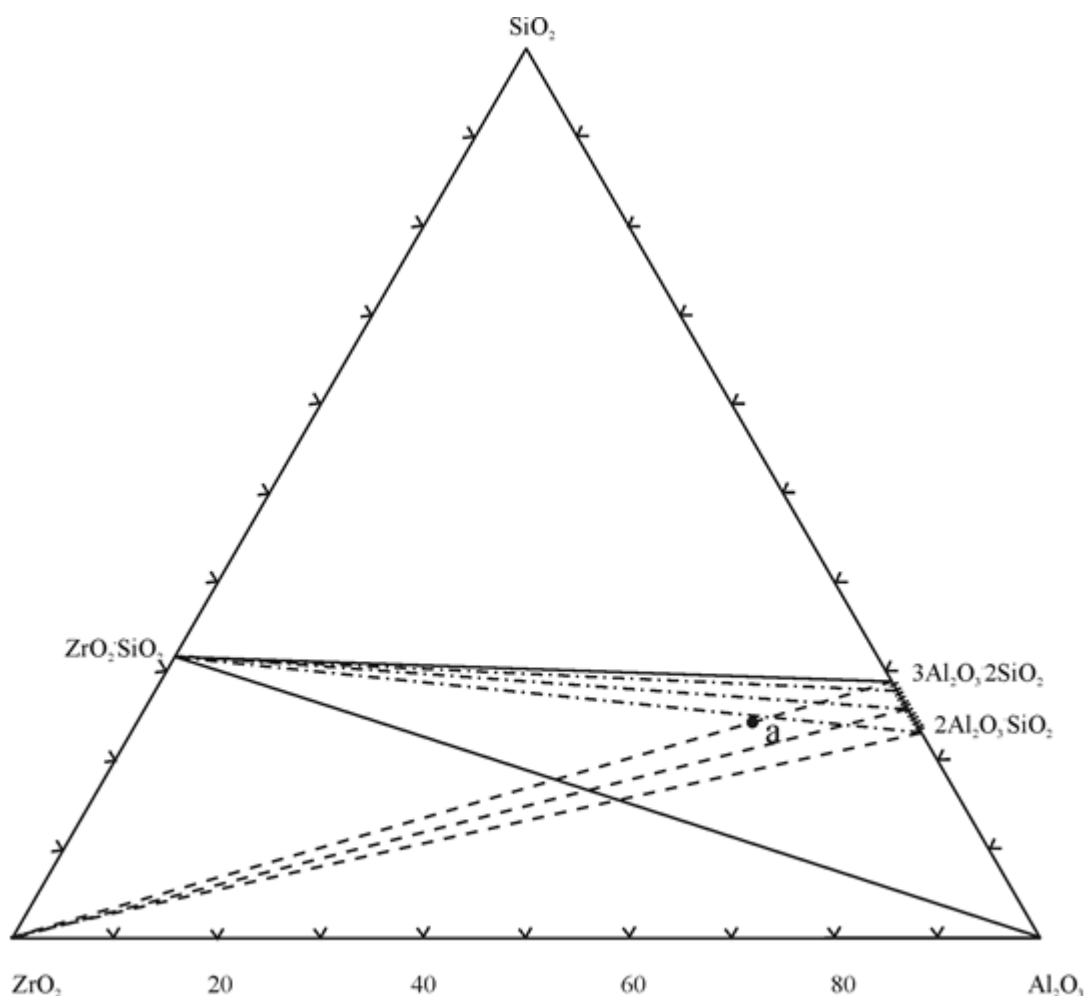
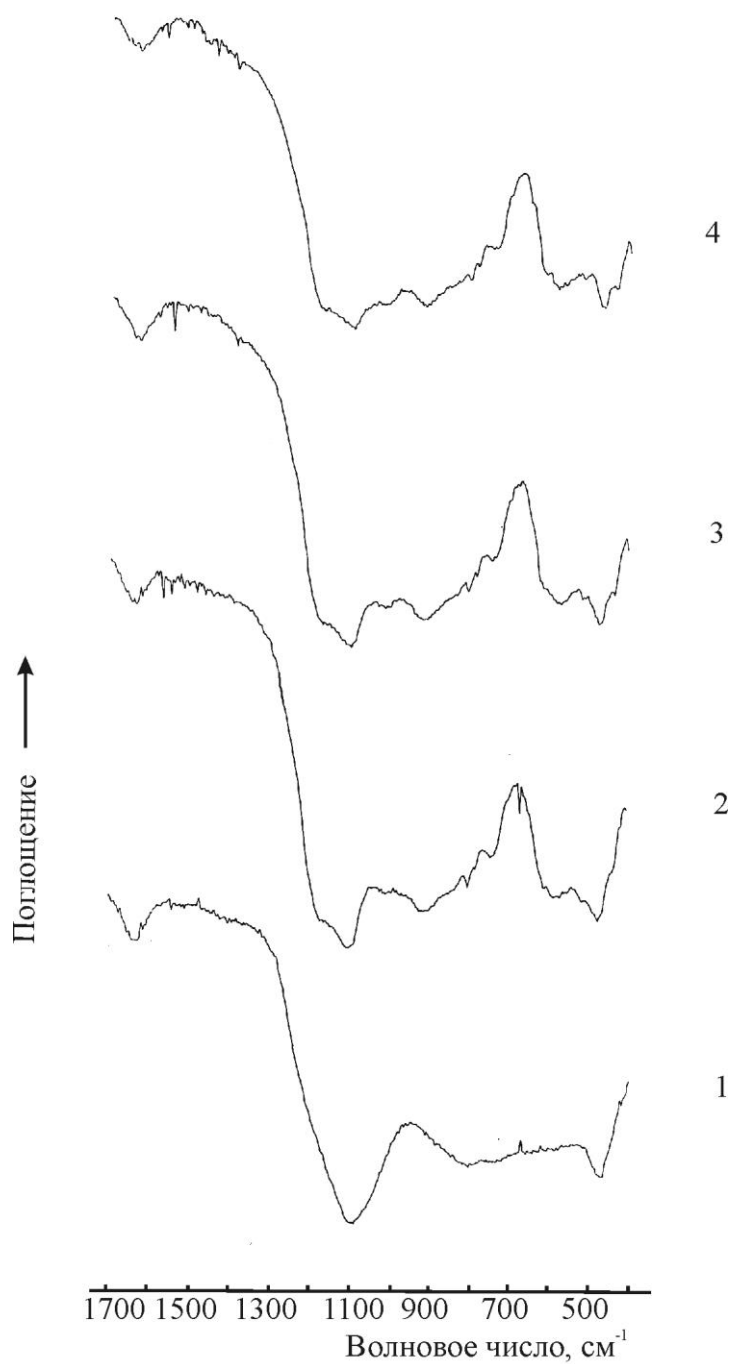


Рис. 2.22. Фигуративная точка исследуемого состава (а) в триангулированной системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$

Пунктир на рис. 2.22 – пучки коннод, стабильных выше $1342\text{ }^\circ\text{C}$ и отвечающих сосуществованию диоксида циркония с соответствующими составами муллитовых твердых растворов; штрих-пунктир – пучки коннод, отвечающих сосуществованию циркона с соответствующими составами муллитовых твердых растворов.

По результатам петрографических исследований, основными фазами в обожженных образцах являлись муллит, диоксид циркония тетрагональной модификации и стеклофаза с включениями β -кристобалита и циркона. Сравнение интенсивностей характеристических полос на ИК-спектрах указывает на рост количества муллита и циркона с повышением температуры обжига образцов (рис. 2.23).

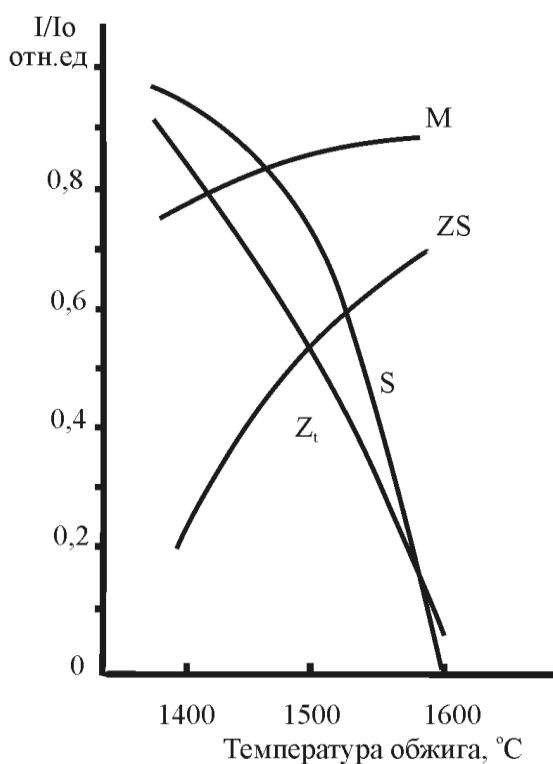


Условные обозначения: 1 – исходный порошок, термообработанный при 900 °С (изотермическая выдержка 2 ч.); 2, 3, 4 – образцы, обожженные при температурах, °С: 1 400, 1 500 и 1 600 соответственно (изотермическая выдержка 2 ч.).

Рис. 2.23. ИК-спектры исследуемых материалов

Одновременно отмечается снижение интенсивностей полос, характеризующих кристобалит, аморфный кремнезем (опаловидная стеклофаза) и диоксид циркония [259].

Анализ дифрактограмм подтверждает выявленный характер изменения фазового состава материала образцов в зависимости от температуры обжига. Результаты РФА исследований указывают на тенденцию увеличения содержания двойных оксидов с одновременным снижением количества простых оксидов в фазовом составе материала образцов, обожженных при более высоких температурах (рис. 2.24). Данные результаты находятся в соответствии с развитыми автором теоретическими воззрениями на фазообразование в материале исследуемого состава.



Условные обозначения: M – муллит, ZS – циркон, Z_t – диоксид циркония тетрагональный, S – β-кристобалит.

Рис. 2.24. Изменение фазового состава нетермоциклированных образцов в зависимости от температуры обжига по результатам РФА

Действительно, с ростом температуры обжига должна более интенсивно проявляться тенденция роста количества циркона и муллитового твердого раствора, которые входят в термодинамически равновесную высокотемпературную комбинацию фаз совместно с диоксидом циркония.

Количество ZrO_2 в процессе обжига должно убывать в связи с расходом на синтез циркона. Доминирующей по количественному содержанию фазой должен быть муллит и его высокоглиноземистые твердые растворы, а в подчиненном количестве – диоксид циркония и циркон.

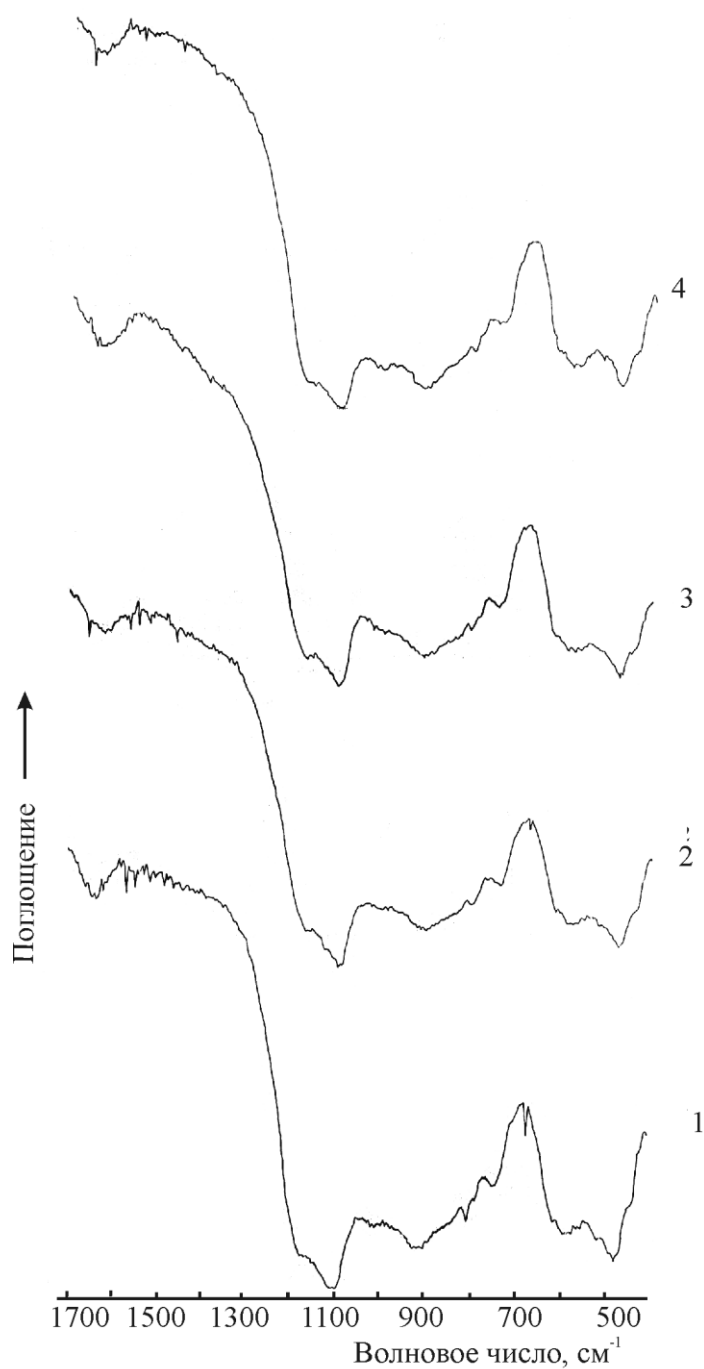
Причем содержание циркона может стать сопоставимым с ZrO_2 и даже более существенным по мере роста температуры обжига, что легко устанавливается по положению фигуративной точки исследуемого состава внутри элементарного треугольника $ZrO_2 - ZrSiO_4 -$ твердые растворы муллита (рис. 2.22). Стеклофаза, фиксируемая петрографическими исследованиями, по существу является гомогенным твердым муллитовым раствором, который сформировался при нагреве из остатков непрореагировавшего SiO_2 и Al_2O_3 и в соответствии с закономерностями строения диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$ [84] подвергся в ходе охлаждения фазовому распаду с выделением SiO_2 в виде β -кристобалита. Возможно, что в формировании таких муллитовых твердых растворов частично участвуют продукты, образующиеся в процессе охлаждения от максимальных температур обжига по реакциям 1.41 и 2.26, протекающим в обратном направлении.

На подобную возможность указывает присутствие циркона в фазовом составе материала образцов в виде включений в стеклофазе. Следует отметить, что сравнительно медленное охлаждение образцов вместе с печью не позволяет обеспечить равновесный фазовый состав материала ($Al_2O_3 - ZrSiO_4 - Al_6Si_2O_{13}$) ниже $1\ 342\ ^\circ C$, оставляя в метастабильном состоянии ZrO_2 и новообразование – β -кристобалит.

Следует подчеркнуть и наблюдаемое значительное ингибирование твердофазных взаимодействий в материале исследуемого состава, что принципиально отличается от процессов фазообразования в бинарных композициях циркон-корунд, интенсивно развивающихся при $1\ 400 - 1\ 600\ ^\circ C$ и фактически завершающихся полным синтезом ZrO_2 и муллита при $1\ 700\ ^\circ C$, чему способствует наличие эвтектики при $1675\ ^\circ C$ [105].

В термоциклированных образцах ситуация с формированием фазового состава материала несколько иная. Во всех термоциклированных образцах дополнительно присутствует корунд, идентифицируемый автором по полосам на ИК-спектрах: $1\ 082, 1\ 065, 962, 841, 800, 642, 605, 495, 454\ cm^{-1}$. Из результатов анализа ИК-спектров дважды термоциклированных образцов, обожженных при $1\ 400\ ^\circ C$ (рис. 2.25), прослеживается закономерность незначительного увеличения количества образующегося муллита с ростом температуры термоциклиро-

вания от 1 000 до 1 200 °С, и активирующегося его образования при термоциклировании при 1 350 °С.

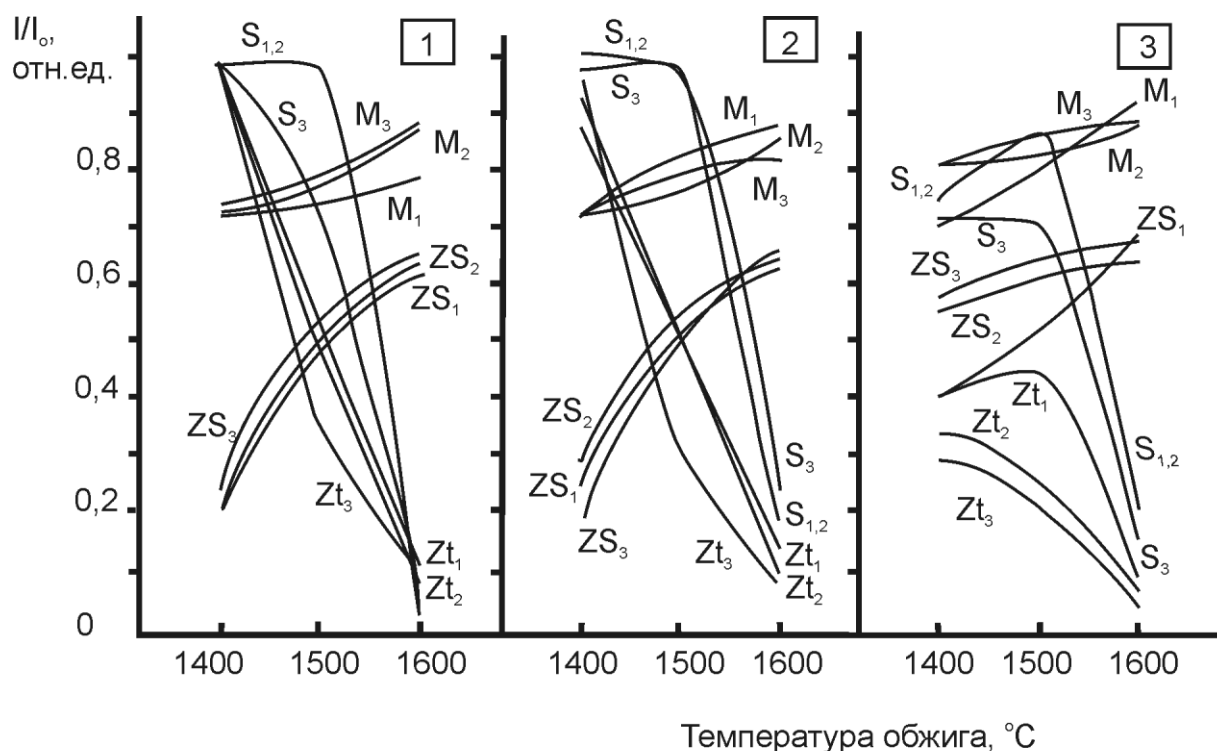


Условные обозначения: температура термоциклирования, °С:
1 – нетермоциклированный образец, 2 – 1 000, 3 – 1 200, 4 – 1 350.

Рис. 2.25. ИК-спектры двукратно термоциклированных образцов, предварительно обожженных при 1400 °С

Кроме того, отмечается снижение интенсивности полосы деформационных колебаний циркона с одновременным увеличением интенсивностей полос свободных оксидов циркония, кремния и алюминия по мере роста температуры термоциклирования.

Изменения в количественном соотношении фаз в термоциклированных образцах по результатам анализа дифрактограмм обобщены на рис. 2.26 (данные по корунду не приведены в связи с низкой интенсивностью его характеристических дифракционных максимумов).



Условные обозначения: температура термоциклирования, °C: 1 – 1000, 2 – 1200, 3 – 1350; индексы: количество термоциклов.

Рис. 2.26. Изменение интенсивностей характеристических дифракционных максимумов кристаллических фаз образцов в зависимости от начальной температуры их обжига

Анализ представленных на рис. 2.26 зависимостей показывает, что количество синтезирующегося циркона возрастает с увеличением температуры обжига, количества термоциклов и температуры термоциклирования образцов.

С увеличением начальной температуры обжига образцов содержание муллита возрастает с малой интенсивностью и практически слабо изменяется

при увеличении числа термоциклов. Количество кристобалита резко снижается с увеличением температуры обжига (за исключением одно- и двукратно термоциклированных при 1 350 °С образцов, обожженных при 1 500 °С) и колеблется без явно прослеживаемой зависимости при увеличении числа термоциклов.

Содержание тетрагональной модификации ZrO_2 в образцах интенсивно снижается с увеличением температур обжига и термоциклирования, в незначительной мере испытывая зависимость от количества термоциклов (за исключением однократно термоциклированных при 1 350 °С образцов, обожженных при 1 500 °С).

Основные причины отмеченных экспериментальных результатов могут быть выделены и обобщены на основе представленных теоретических воззрений. Так все температуры термоциклирования не превышают 1 386 °С, что обуславливает возможность фазового распада высокоглиноземистых твердых растворов на муллит и корунд [84], что является непосредственной причиной появления последнего в термоциклированных образцах, учитывая и термодинамическую стабильность в комбинации с цирконом и муллитом, согласно низкотемпературной (до 1 342 °С) триангуляции системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 2.22). Кроме того, корунд может образовываться по протекающим в обратном направлении реакциям 2.26 и 1.41, при термоциклировании в диапазоне температур 1 000 – 1 342 °С. Количественные закономерности для содержания корунда в термоциклированных образцах однозначной трактовки не имеют, так как аналитических зависимостей для кинетики образования и распада высокоглиноземистых муллитовых твердых растворов в настоящее время не существует, а статистическая выборка известных экспериментальных данных – чрезвычайно мала. Появление корунда в термоциклированных образцах оказывает по мнению автора, наиболее отрицательное воздействие на сохранение эксплуатационной надежности материала исследуемого состава в связи с его значительно более высоким значением термического линейного коэффициента расширения, чем у циркона и муллита. В условиях термоциклирования муллит расходуется в реакциях 1.41 и 2.26, протекающих в обратном направлении, но более интенсивно образуется из корунда и кристобалита, о чем свидетельствует тенденция снижения содержания кристобалита с ростом как начальной температуры обжига, так и температуры термоциклирования образцов. Частично кристобалит также расходуется на дополнительный синтез циркона, взаимодействуя с остаточным диоксидом циркония, который не входит в комбинацию термодинамически стабильных фаз ($Al_2O_3 - ZrSiO_4 - Al_6Si_2O_{13}$) в соответствии с низкотемпературной триангуляцией системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ (см. рис. 2.22).

Экспериментальную проверку спрогнозированного низкотемпературного реакционного взаимодействия корунда с цирконом в присутствии силлиманита осуществляли с применением глинозема Г-00, электрокорунда 25А и цирконового концентрата марки КЦП.

При этом полагали целесообразным не вводить силлиманит в исходную сырьевую композицию, а обеспечить его образование из оксида алюминия и кремнезема, присутствующего в виде примеси в природном цирконе.

Сухим помолом исходных ингредиентов обеспечивалась их дисперсность до полного прохода через сито № 0045. Возможность привнесения неконтролируемых примесей ограничивалась использованием при помоле корундовых мельющих тел и футеровочных пластин в шаровой мельнице.

Для изготовления образцов использовали два типа шихт – серии «К» на основе электроплавленного корунда и серии «Г» на основе глинозема (при неизменном содержании в составах шихт цирконового концентрата 54,5 масс. %).

Образцы прессовались при удельном давлении 100 МПа в форме цилиндров (диаметром 36 мм и высотой 55 мм). Обжиг образцов осуществляли в печи с карбидкремниевыми нагревателями при скорости подъема температуры 8 °С/мин. до 1 250, 1 300 и 1 380 °С (изотермическая выдержка – 2 час., охлаждение с печью).

По результатам РФА исходного цирконового концентрата в нем идентифицированы только циркон и α -кварц. По данным сертификата на цирконовый концентрат в нем содержится не менее 65,1 масс. % диоксида циркония, а суммарное количество примесей оксидов (железа, титана, алюминия, фосфора, урана, тория, магния и кальция) не превышает 1,35 масс. %. Согласно расчетам автора, в таком концентрате свободного кремнезема может содержаться до 1,8 масс. %, что обеспечивает его наличие в исследуемом составе 1,0 масс. %, за счет которого возможно формирование около 2,7 масс. % силлиманита.

Исходная шихта серии «К» по результатам термогравиметрических исследований при средней скорости подъема температуры 13 °С/мин. вплоть до 1 000 °С имеет на кривой ДТА лишь широкий эндоэффект (максимум при 120 °С), обусловленный потерями физической влаги, что подтверждается очень слабой пологостью кривой ТГ и очень мелким, но растянутым минимумом на кривой ДТГ. Шихта серии «Г» также характеризуется наличием эндоэффекта с максимумом при 120 °С на кривой ДТА, но с наложением на его восходящую ветвь дополнительного эндоэффекта с «размытым» экстремумом при температурах от 280 до 320 °С. Очевидно, что наличие дополнительного эндоэффекта

обусловлено ступенчатым характером дегидратации и фазовыми переходами гидратов алюминия, присутствующих в глиноземе Г-00. Соответственно, на кривой ДТГ для шихты серии «Г» более отчетливо выражены локальные минимумы, характерные для отмеченных физико-химических процессов, а кривая ТГ имеет различимые «ступеньки» и носит более нисходящий характер, обусловленный повышенными потерями массы (до 1,9 масс. %).

Для сопоставительной количественной оценки содержания отдельных фаз в материале синтезированных образцов использовалась методика сравнения высот характеристических дифракционных максимумов, не налагающихся на рентгенограмме друг на друга. Характеристическими для циркона, корунда, муллита, тетрагональной и моноклинной модификаций диоксида циркония приняты дифракционные максимумы для межплоскостных расстояний d , нм: 0,4434, 0,2087, 0,3390, 0,2600 и 0,3157 соответственно.

Для исследованных материалов результаты испытаний представлены в табл. 2.10. Температурные зависимости физико-механических свойств изображены на рис. 2.27.

Таблица 2.10

Результаты испытаний

Но- мер и серия об- разца	Темпе- ратура обжи- га, °С	Ли- нейная усадка, (У, %)	Кажу- щаяся плот- ность, (ρ , г/см ³)	Откры- тая по- ри- стость, (П, %)	Предел прочно- сти ($\sigma_{сж}$, МПа)	Температура (°С) деформа- ции (%) под нагрузкой		Огне- упор- ность, °С
						0,6 %	4 %	
1 К	1250	0,9	2,71	36,4	63	–	–	–
2 К	1300	2,9	2,71	36,2	90	–	–	–
3 К	1380	2,5	2,73	35,3	125	–	–	1730
4 К*	1380	3,2	2,74	32,5	170	1480	–	–
1 Г	1250	5,7	2,38	44,7	23	–	–	–
2 Г	1300	9,3	2,53	42,2	43	–	–	–
3 Г	1380	13,0	2,64	37,3	64	–	–	1710
4 Г*	1380	13,3	2,76	34,3	87	1420	1470	–

*Примечание. Образцы, которые предварительно подверглись испытаниям по определению температуры деформации под нагрузкой.

Из результатов испытаний следует, что обе серии материалов относятся к огнеупорным (огнеупорность > 1 700 °С), способным эксплуатироваться без деформации до 1 400 и 1 450 °С (для серий «Г» и «К», соответственно).

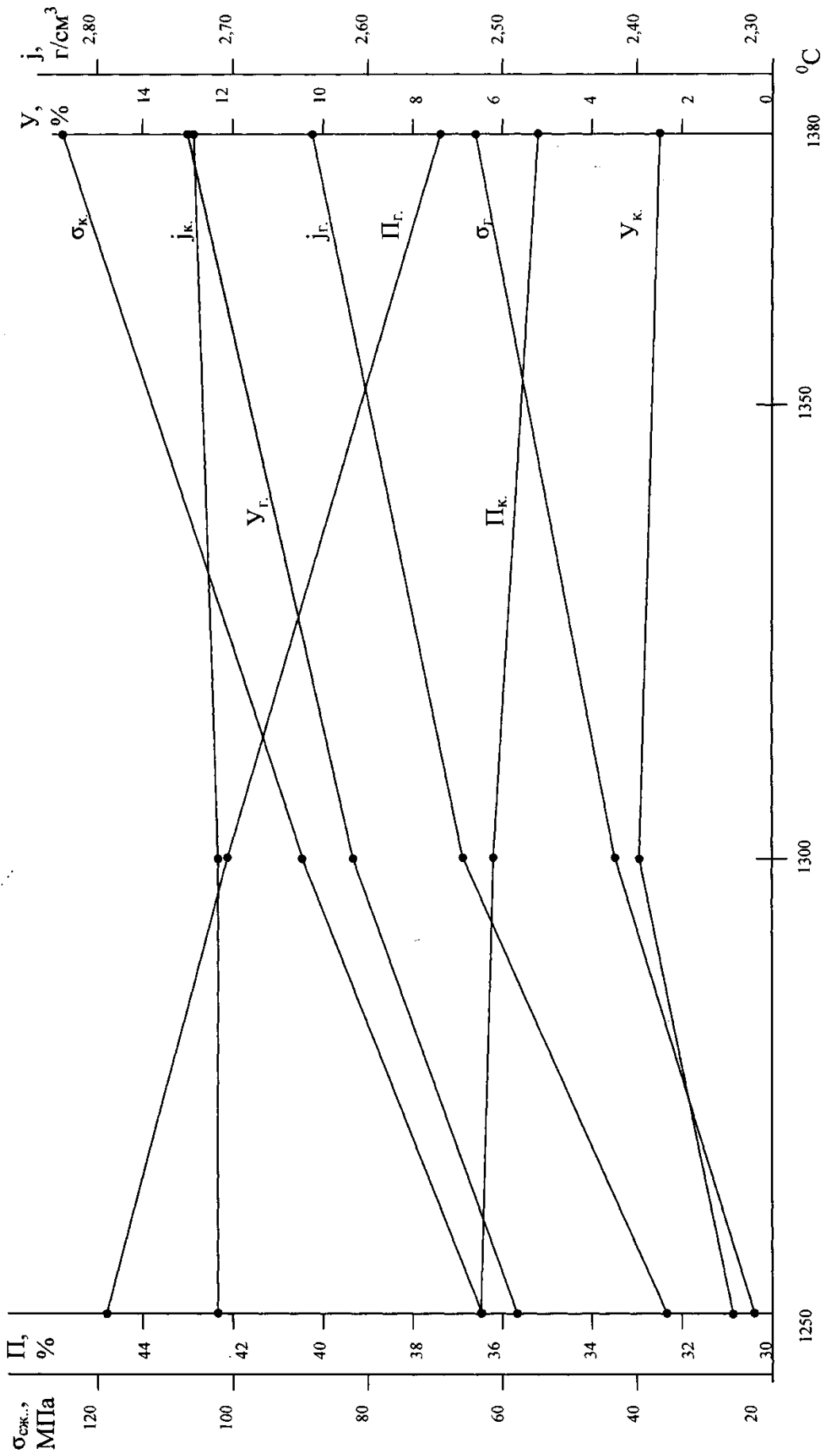


Рис. 2.27. Зависимости физико-механических свойств образцов от температуры обжига

Испытанные материалы имеют достаточно высокую прочность на фоне высокой открытой пористости и низкой плотности. Сформировавшаяся в материале образцов пористость существенно не устраняется даже после их высокотемпературного (1 470 и 1 480 °С) деформирования под нагрузкой, в то время, как прочность значительно растет (с 64 до 87 МПа и со 125 до 170 МПа для серии «Г» и «К»), соответственно (см. табл. 2.10)).

Причина такой аномальности заключается в формировании значительной пористости за счет объемных изменений при протекании твердофазной реакции 2.26 и в слабой степени обратимости этой реакции из-за высокой структурной устойчивости синтезировавшегося муллита (соответственно, не развиваются и усадочные процессы даже при сравнительно медленном охлаждении образцов вместе с печью). В целом все зависимости (рис. 2.27) достаточно прогнозируемы и носят симбатный характер, за исключением кривой для усадки образцов серии «К». Последнее обстоятельство может быть обусловлено недостаточно статистически значимой выборкой количества испытанных образцов. Ожидаемый более высокий уровень прочности подтвердился при испытании образцов, синтезированных с применением электроплавленного корунда в качестве исходного ингредиента. Напротив, повышенные значения открытой пористости и пониженные значения кажущейся плотности отмечены на образцах, содержащих глинозем в исходных составах.

В данном случае прослеживается влияние менее плотной упаковки исходной шихты с глиноземом при одинаковых прессовых нагрузках в сравнении с шихтой на основе электроплавленного корунда, а также более высокая реакционная способность глинозема в твердофазном взаимодействии 2.26. Соответственно, наблюдается более высокий градиент изменений пористости с ростом температуры обжига для образцов серии «Г» при несколько меньшем градиенте изменения прочности в сравнении с образцами серии «К» (рис. 2.27).

Предваряя анализ фазовых изменений в исследуемых образцах, отметим, что фигуративная точка их составов на диаграмме состояния системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ близка точке пересечения коннод $ZrSiO_4 - Al_2O_3$ и $ZrO_2 - Al_6Si_2O_{13}$. За счет наличия свободного кремнезема в цирконовом концентрате фигуративная точка исследуемого состава принадлежит элементарному треугольнику $Al_2O_3 - ZrSiO_4 - Al_6Si_2O_{13}$ (см. низко- и высокотемпературную триангуляцию системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ на рис. 2.22).

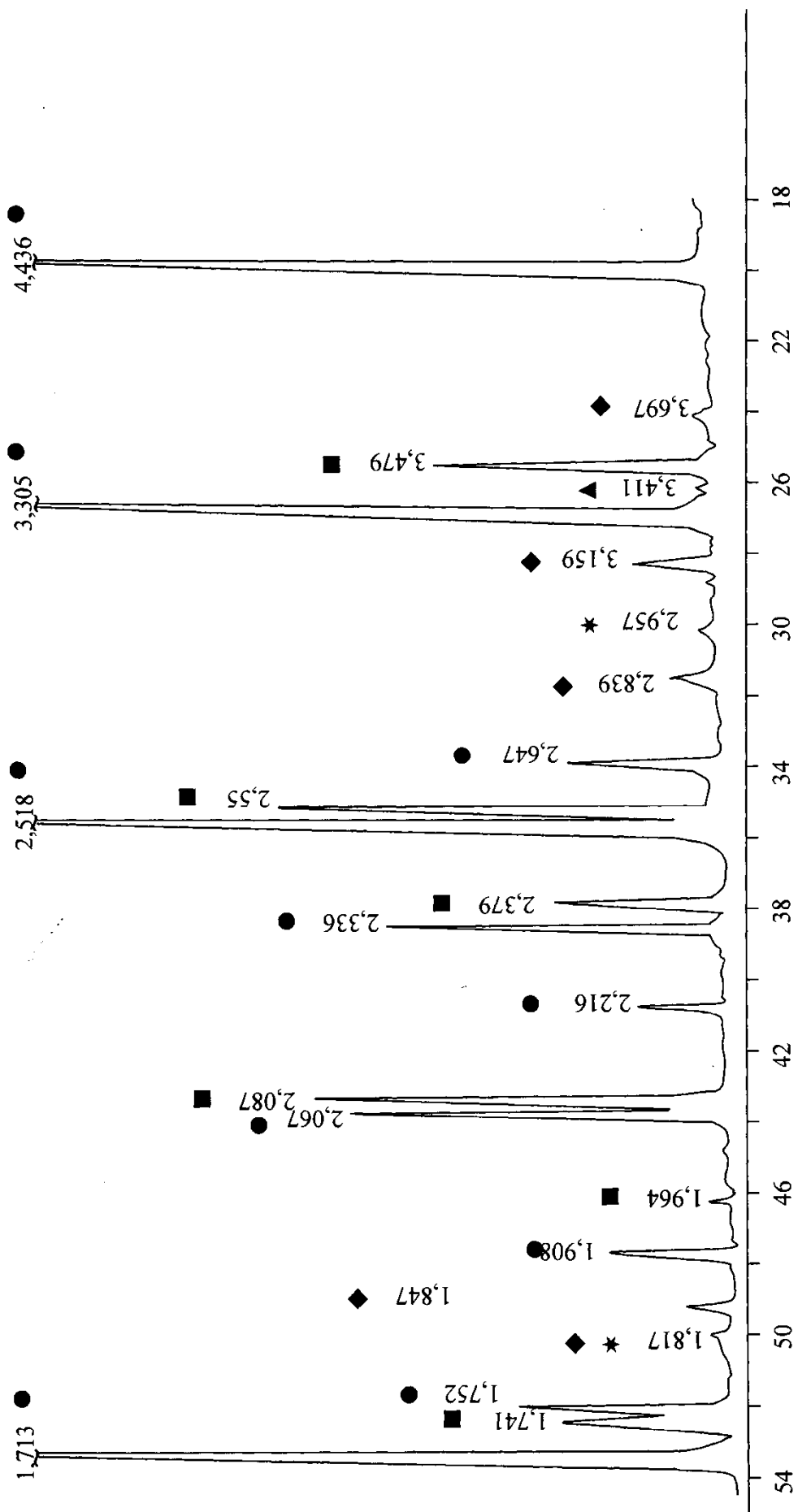
Отмеченные обстоятельства обуславливают на низкотемпературной стадии обжига (до начала твердофазного взаимодействия $ZrSiO_4$ и Al_2O_3) возможность преимущественного синтеза муллита через промежуточное образование

силлиманита [25], что инициирует твердофазное взаимодействие и на высокотемпературной стадии обжига следует ожидать синтеза новообразования – диоксида циркония, сопровождающегося параллельным ростом количества муллита и соответствующим снижением содержания исходных продуктов реакции – Al_2O_3 и ZrSiO_4 .

Однако, на подобном прогнозе фазовых взаимоотношений должно отразиться различие в исходных ингредиентах исследуемых серий образцов, заключающееся в большей инертности электроплавленного корунда в сравнении с глиноземом. Рентгенофазовые исследования подтвердили наличие особенностей в организации фазового состава материала образцов серии «К» и «Г».

Рентгенофазовый анализ указывает на то, что при всех температурах обжига в исследуемых образцах серии «Г» идентифицируются кристаллические фазы (муллит, моноклинная и тетрагональная модификации диоксида циркония), которые отсутствуют в исходном составе. Это обстоятельство доказывает образование отмеченных фаз в соответствии с реакцией 2.26 и подтверждает возможность низкотемпературного (выше $1\ 175\ ^\circ\text{C}$) твердофазного взаимодействия циркона с оксидом алюминия в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доказательство следует из того, что наличие диоксида циркония и муллита в фазовом составе материала образцов после обжига при $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ нельзя объяснить развитием реакции 1.41, так как прогнозируемые расчетные температуры по данным работ и [10], и [173] имеют более высокие значения, а отличных от реакций 1.41 и 2.19 альтернативных механизмов их образования предложить невозможно. На рис. 2.28 представлен участок дифрактограммы средней пробы материала образцов 1Г в области двойных Брэгговских углов (2θ) от 18 до 54° . Дифракционный максимум небольшой интенсивности при $2\theta = 26,1^\circ$ указывает на присутствие в материале муллита.

Моноклинная модификация диоксида циркония идентифицируется по дифракционным максимумам при $2\theta = 28,22; 31,48; 49,28; 24,05$ и $50,15^\circ$ (в порядке убывания интенсивностей), а наличие тетрагонального диоксида циркония подтверждается характеристическим максимумом при $2\theta = 30,2^\circ$ и максимумом около $50,15^\circ$, накладывающимся на аналогичный у моноклинного диоксида циркония. В средней пробе материала образцов 1К (рис. 2.29) диоксид циркония не идентифицируется, а нечетко выраженный дифракционный максимум слабой интенсивности при $2\theta = 26,28^\circ$ указывает на присутствие следов муллита с несколько измененными параметрами кристаллической решетки (межплоскостное расстояние $0,3411\ \text{нм}$, в отличие от стандартного значения $0,339\ \text{нм}$).



Условные обозначения: ● – ZrSiO₄, ■ – α-Al₂O₃, ▲ – Al₆Si₂O₁₃, ★ – ZrO₂ тетрагональный, ◆ – ZrO₂ моноклинный.

Рис. 2.28. Участок дифрактограммы средней пробы материала 1Г

Наличие в исследуемом материале 1К муллита является необходимым, но недостаточным признаком развития реакции 2.26, так как он мог синтезироваться на основе кремнезема (в цирконовом концентрате) и корунда, входящих в исходный состав. По мнению автора, электроплавленный корунд в образцах серии «К» не вступает во взаимодействие по реакции 2.26 при температурах обжига 1 250 – 1 300 °С из-за кинетических причин.

Лишь в материале образцов 3К надежно идентифицируется совместное присутствие и муллита, и моноклинного диоксида циркония (дифракционные максимумы при $2\theta = 28,2; 31,5; 17,4^\circ$).

Это подтверждает протекание при температуре обжига 1 380 °С твердофазного взаимодействия между корундом и цирконом начиная с 1 342 °С по механизму реакции 1.41, так как при этой температуре мала вероятность присутствия немуллитизированного силлиманита, необходимого для реализации взаимодействия по реакции 2.26.

Количественные изменения в фазовом составе материала исследованных образцов отражают особенности, обуславливаемые различием в механизме твердофазного взаимодействия циркона с оксидом алюминия в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.29).

Для образцов серии «Г» прослеживается однозначная закономерность в количественных изменениях фазового состава материала, синтезируемого при температурах обжига от 1 250 до 1 380 °С: содержание ZrSiO_4 и Al_2O_3 монотонно уменьшается, содержание муллита возрастает с малой интенсивностью при параллельном росте количества моноклинного и тетрагонального диоксида циркония. Причем, темп увеличения количества моноклинного диоксида циркония несколько выше, чем для тетрагональной его модификации до температуры обжига 1 300 °С, а в более высокотемпературном интервале – ситуация меняется на противоположную. Очевидно, что выше 1 342 °С механизм твердофазного взаимодействия по реакции 2.26 сменяется механизмом по реакции 1.41 и этим обстоятельством определено изменение характера темпов роста моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония в образцах серии «Г». Вместе с тем, остаются неясными причины стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония в материалах образцов серии «Г», а также причины ее отсутствия в материалах образцов серии «К». Как отмечалось выше, применение электроплавленного корунда в качестве исходного ингредиента обуславливает присутствие только моноклинной модификации диоксида циркония в материалах синтезированных образцов и только при температуре обжига 1 380 °С (рис. 2.26).

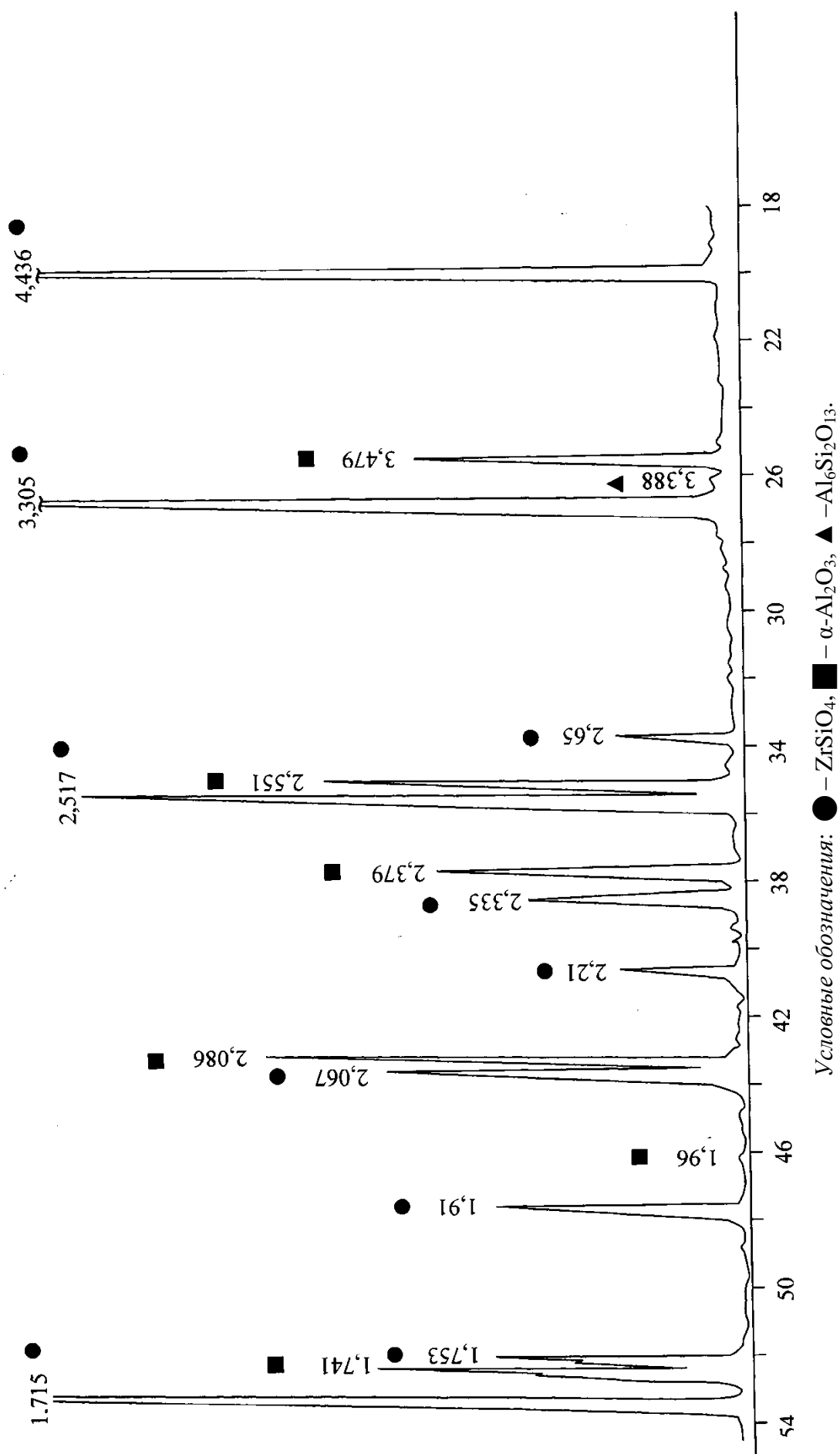


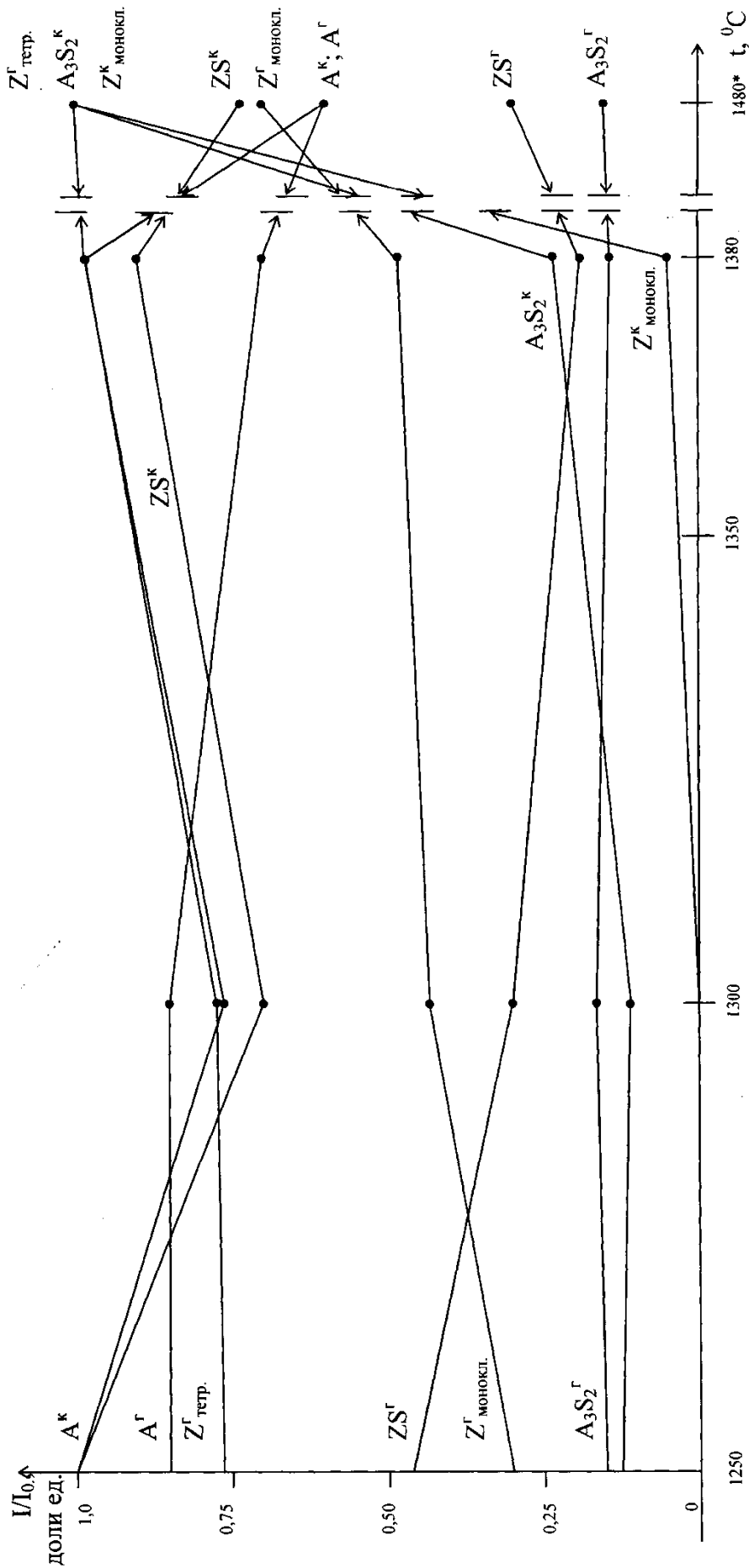
Рис. 2.29. Участок дифрактограммы средней пробы материала 1К

Содержание муллита в материалах образцов серии «К» тоже возрастает лишь при обжиге 1 380 °С, а количественные изменения в содержании корунда и циркона имеют экстремальный характер с минимумом при температуре 1 300 °С (рис. 2.26). Возможной причиной такой аномальности является повышенная инертность кристаллической решетки корунда, способность кристаллической решетки циркона к упорядочению – разупорядочению при образовании и метамиктном распаде твердых растворов с примесными силикатами урана и тория, а также в вероятном участии этих примесей в механизме твердофазного взаимодействия. На перестройку кристаллической решетки циркона при различных температурах обжига в составе образцов серии «К» указывает неоднозначный характер изменения интенсивностей дифракционных максимумов (в частности, для межплоскостных расстояний 0,1653; 0,2067; 0,2337 нм).

Результаты относительного содержания различных фаз в образцах 3К и 3Г после их испытания на определение температуры деформации под нагрузкой также представлены на рис. 2.30. Их детальный анализ еще более затруднен, но общая тенденция, обусловленная повышением степени развития твердофазного взаимодействия между Al_2O_3 и ZrSiO_4 с образованием ZrO_2 и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ при повышении температуры, проявляется однозначно. И для материалов серии «К», и для материалов серии «Г» количество циркона и глинозема уменьшается по сравнению с исходным, а содержание новообразований (диоксид циркония в моноклинной и тетрагональной модификации и муллит) возрастает.

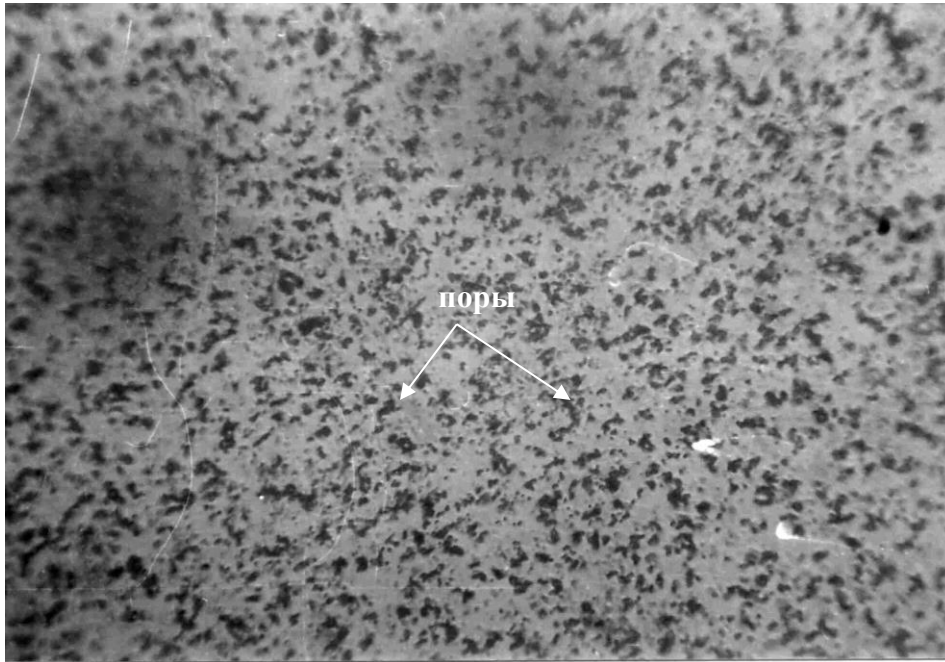
При исследовании микроструктуры материалов образцов 3Г установлена их плотная текстура с равномерно распределенными порами (рис. 2.31). По данным петрографических исследований порошковых проб в иммерсионных препаратах наблюдаются зерна циркона, криптокристаллическое вещество и стеклофаза (рис. 2.32).

Подобные сростки подтверждают реакционное взаимодействие циркона с корундом по мнению авторов [211]. Стеклофаза приурочена к краям поверхности зерен циркона. В отдельных участках стеклофазы наблюдаются мелкие, короткопризматические (около 2 мкм) кристаллы муллита. Кристаллизация муллита несовершенная, границы со стеклофазой выражены нечетко. Криптокристаллическая фаза находится в агрегатном состоянии, в котором различаются мелкие (до 10 мкм, преобладающий размер 4 мкм) призматические кристаллики по показателю светопреломления идентифицируемые как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но присутствуют и неперерожденные формы глинозема.

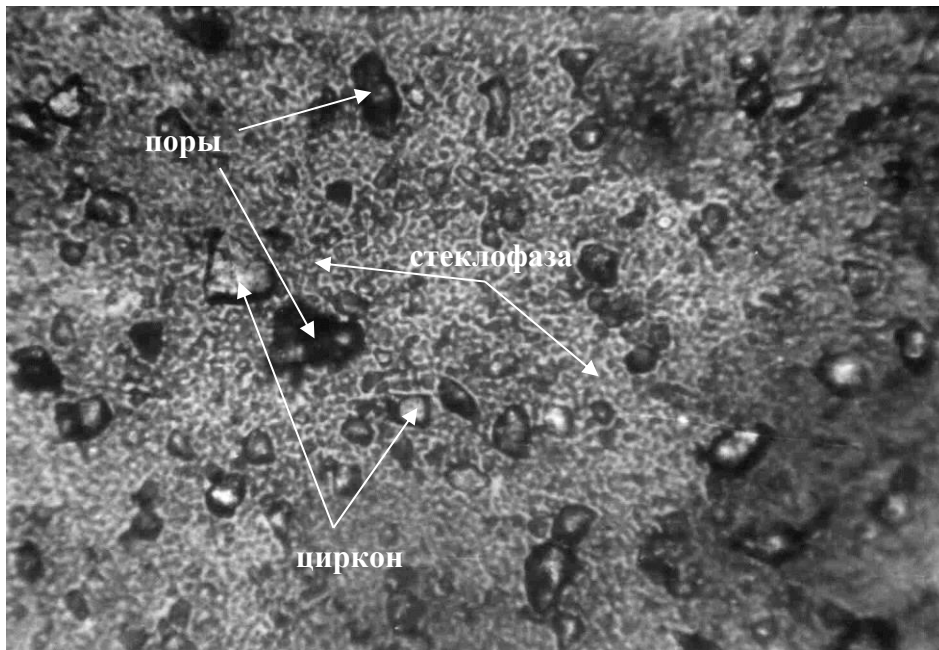


Условные обозначения: знаком * отмечена температура, примерно соответствующая окончательной для испытаний по определению температуры деформации под нагрузкой.

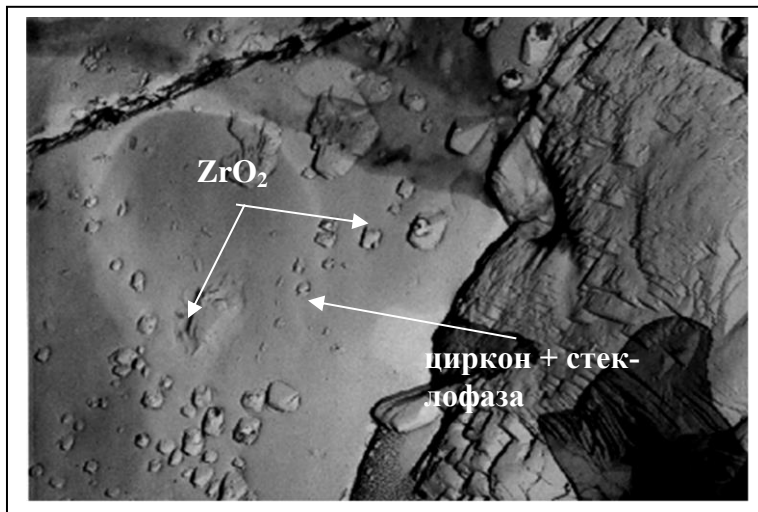
Рис. 2.30. Изменение интенсивностей характеристических дифракционных максимумов кристаллических фаз в материале образцов в зависимости от температуры обжига



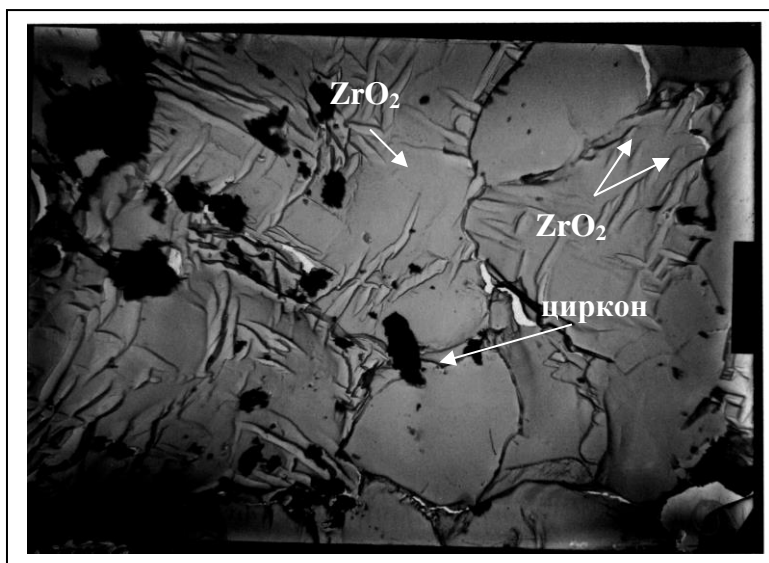
**Рис. 2.31. Характер текстуры материала образца 3Г.
Полированный шлиф, увеличение 320**



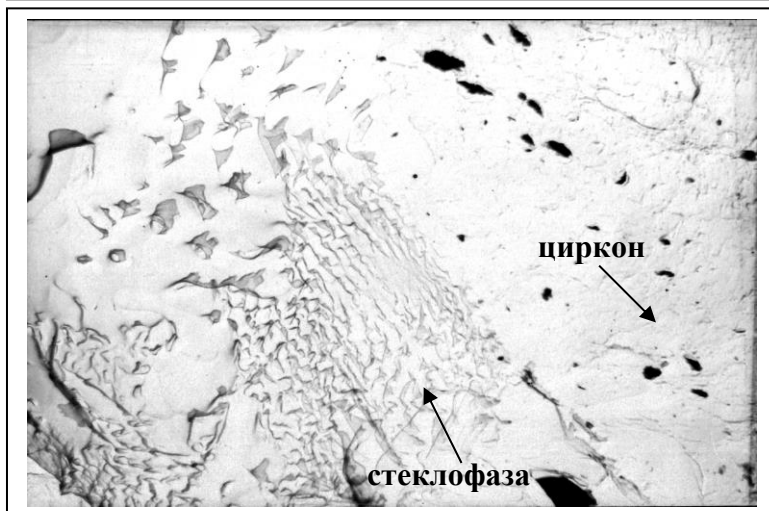
**Рис. 2.32. Порошковая проба материала образца 3Г
в иммерсии. Увеличение 360**



а



б



в

Рис. 2.33. Поверхность зерен циркона в материале образцов 3Г.
Увеличение $10000\times$

Результатами выполненных экспериментов подтверждена теоретически спрогнозированная возможность низкотемпературного (от 1 175 °С) твердофазного взаимодействия между глиноземом в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цирконом в присутствии силлиманита по реакции 2.19. Реакция 2.19 с участием корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) не развивается до температуры 1 342 °С, выше которой осуществляется его прямое твердофазное взаимодействие по механизму реакции 1.41. Материалы, полученные полусухим прессованием шихт циркона в комбинации и с глиноземом, и с корундом и обожженные при 1 250 – 1 380 °С – огнеупорные (огнеупорность более 1 700 °С), способные к эксплуатации под нагрузкой до 1 400 – 1 450 °С, имеют сравнительно высокую механическую прочность (предел прочности при сжатии до 125 МПа) в совокупности с высокой открытой пористостью (35,3 – 44,7 %).

Установленная возможность реализации механизма низкотемпературного твердофазного взаимодействия по реакции 2.19 представляется важной при анализе коррозионных процессов электроплавленных бадделеитокорундовых и корундовых материалов в контакте с расплавами цирконсодержащих стекол, расплавов для производства глазуровочных и эмалевых фритт.

Резюмируя изложенное, отметим фундаментальное значение методов инфракрасной и рентгеновской спектроскопии во всех исследованиях тугоплавких неметаллических материалов, в том числе направленных на установление закономерностей и особенностей протекания ТОР.

Раздел 3. Управление развитием твердофазных обменных реакций в технологии тугоплавких неметаллических материалов

3.1. Технологические особенности получения проницаемой технической керамики

Проницаемая техническая керамика предназначена для фильтрации или удерживания в поровом пространстве определенных веществ за счет адсорбции, хемосорбции, реакционного взаимодействия и др. Соответственно, разработка и получение проницаемой керамики связаны с характеристиками фильтруемой сферы или иммобилизуемого вещества, техническими параметрами проведения процесса, конфигурацией и габаритами требуемых изделий. Определяющие характеристики проницаемой технической керамики конкретизируются строением порового пространства: эффективным диаметром пор, проницаемостью, распределением пор по размерам, степенью униполярности, толщиной межпоровых перемычек, определяющим характером формы пор, их сочетания и др. Поэтому проницаемая керамика разрабатывается для конкретных целей, что и обуславливает особенности в технологии ее получения, которые могут учитывать и эффекты от протекания ТОР. В подтверждение последнего утверждения представим некоторые примеры.

Решение проблемы эффективности проведения процесса конверсии метана является важнейшим для ключевых отраслей народного хозяйства, определяя рациональность переработки природного газа, попутных газов нефтедобычи, коксового газа и синтез газа в производстве ацетилена при получении водорода и монооксида углерода для последующего синтеза органических веществ. Химической основой конверсии метана служат реакции неполного каталитического окисления водяным паром, двуокисью углерода, кислородом или их смесью по реакциям:



Возможна также побочная, параллельно протекающая реакция:



Особенности конверсии обусловлены эндотермичностью реакций 3.1, 3.2 и экзотермичностью реакций 3.3, 3.4, что определяет неоднозначность оптимизации процесса из-за выгоды проведения реакций 3.1, 3.2 при высоких тем-

пературах, а реакций 3.3, 3.4 – при низких. Поэтому процесс стремятся вести в двухступенчатом режиме. Выбор окислителей и их комбинации определены технико-экономическими показателями у конкретного производителя. Высокотемпературная (> 900 °С) ступень требует более жестких режимов эксплуатации для катализатора и керамического носителя, так как стремясь использовать энергию сжатия перерабатываемого газа и, соответственно, уменьшить размеры агрегата, – конверсию ведут еще и под давлением 1,5 – 4,0 МПа. Повышенное давление требует еще большего повышения температуры процесса, так как равновесие в реакциях 3.1, 3.2 сдвигается в неблагоприятную сторону. В условиях повышенных давления и температуры кремнезем (особенно, в стеклообразном состоянии), способен взаимодействовать с парами воды и металлическим никелем – наиболее распространенным катализатором первой ступени конверсии метана. Соответственно, требования к носителю катализатора жесткие и фактически исключают содержание кремнезема в фазовом составе материала для таких носителей, что рассмотрено в разделе 2.6 и предопределило выбор режима обжига № 4 (рис. 2.18). Сырьевой состав материала представлен в разделе 2.6 и варьировался лишь введением пластифицирующе-порообразующей добавки (2 – 6 %) органического типа на основе гидролизованного крахмала. Некоторые технологические решения получены с применением золь-гель связующих [47; 52; 120; 122; 144; 151; 157]. В 1998 – 2000 гг. наиболее активно применялись на ПО «Азот» (г. Северодонецк) носители импортного производства марок «K-905», «Dycat-607» и «Dypor-607». После стадии лабораторной проработки технологических параметров (раздел 2.6), регулирующих формирование целевого фазового состава перспективных кордиритсодержащих материалов для носителей катализаторов, технологию их изготовления апробировали в промышленных условиях.

Анализ результатов стендовых испытаний подтверждает соответствие геометрических размеров требуемым для носителя. По насыпной плотности испытуемый носитель перспективнее импортных аналогов, так как уменьшается весовая нагрузка на конструкцию реактора конверсии метана. Носитель за менее пяти циклов пропиток – термообработки набирает требуемое (10 – 12 %) количество катализатора (NiO) и обеспечивает высокую активность уже после трех-четырех пропиток наряду с высокой эксплуатационной стабильностью 85,6 – 100 % (способность восстанавливать активность после определенного числа термоциклов). Термостойкость (1 200 °С – воздух) по техническим требованиям на носитель ГИАП-3-6Н определялась в 5 теплосмен, а импортные носители выдерживали от 5 до 25 теплосмен. Контрольные лабораторные испыта-

ния устанавливают значение термостойкости для образцов носителя № 1 (2 % добавки) – более 25 теплосмен, для № 2 (4 % добавки) – более 45 теплосмен, для № 3 (6 % добавки) – более 30 теплосмен. Наличие вредной примеси SO_3 в носителях отсутствует. Экспериментальная партия керамического носителя катализатора № 2 наиболее полно отвечает техническим требованиям для импортозамены.

Повышенная способность разработанных носителей к набору каталитического компонента обусловлена особым характером строения порового пространства корундомуллитокордиеритового материала [52; 158; 160]. Поровое пространство импортных аналогов имеет одномодальный характер распределения радиуса пор (R , нм) по размерам: «К-905» – в области значений $R = 5\ 000$ нм, «Durog-607» – в области значений $R = 6\ 000$ нм, а «Ducat-607» – при $R = 6500$ нм. Эти крупные поры образованы за счет слоистой структуры материала на основе таблитчатого корунда [215] и дают максимальный вклад в суммарный объем порового пространства (V_{Σ}) и удельную поверхность пор (S). Вместе с тем, наличие значительного количества крупных пор ограничивает их сообщаемость и затрудняет насыщаемость каталитическим компонентом. По данным ЦЗЛ ПО «Азот» за три цикла пропитки каталитическим раствором (смесь азотнокислых растворов солей никеля и алюминия) носитель марки «Ducat-607» набирает лишь 6,2 % NiO, а для набора 11,0 % NiO требуется шесть циклов пропитка – термообработка. В табл. 3.1 представлены характеристики поровой структуры разработанных носителей катализатора и импортных аналогов.

Таблица 3.1

Характеристики поровой структуры носителей катализатора

Маркировка состава	Удельная поверхность пор (S), m^2/g		Объем пор (V), cm^3/g	Интервал значений радиуса пор, нм	\bar{R} , нм
	метод БЭТ	метод адсорбции N_2 (азота)			
К-905	0,28	0,2	0,203	500-5000	5000
«Ducat-607»	2,80	2,0	0,383	80-6000	1800
«Durog-607»	1,20	0,9	0,288	100-6000	1300
№ 0	0,65	0,8	0,236	200-2000	800
№ 1	-	0,6	0,246	250-3000	1200
№ 2	1,5	0,6	0,266	250-3000	1200
№ 3	1,6	2,0	0,246	70-1100	300

Удельная поверхность пор определена по методу БЭТ и по адсорбции азота, а значения объема пор (V), среднего радиуса пор (\bar{R}) и их интервала варьирования приняты по результатам ртутной порометрии, выполненной на порозиметре высокого давления «Carlo Erba». Разработанные носители катализаторов представлены в табл. 3.1 маркировкой: № 0 – состав без применения пластифицирующе-порообразующей добавки, № 1 – 3 – составы соответствуют описанным выше по результатам стендовых испытаний. На рис. 3.1 и 3.2 представлены характеристики поровой структуры разработанных носителей № 0 – 3 по данным ртутной порометрии. Из результатов ртутной порометрии следует, что поровое пространство разработанных носителей имеет более сложное строение: с бимодальным характером распределения радиуса пор по размерам составов № 0 и 3, с наличием трех мод – для составов № 1 и 2. Наиболее количественно представленная мода для составов № 0 – № 2 отмечается для пор со значениями радиуса 1 100 – 1 200 нм, что определяет существенное снижение среднего радиуса пор (800 – 1 200 нм) по сравнению с импортными аналогами (табл. 3.1).

Трехмодальный характер распределения пор по размерам формируется непосредственно в корундокордиеритомуллитовом материале, так как даже в бездобавочном материале носителя № 0 наблюдается локальное и слабо развитое понижение содержания пор с радиусом 1 000 нм (рис. 3.1). Повышение содержания в сырьевом составе пластифицирующе-выгорающей добавки обеспечивает расширение интервала размера пор близких основной моде, проявление другой моды в области значений радиусов 700 – 800 нм и обострение моды при 6 000 – 6 500 нм (рис. 3.1 и 3.2).

Различие в результатах порометрии для состава носителя № 3 по сравнению с составами № 0 – 2 связано с предварительным введением пластифицирующе-порообразующей добавки в состав шликера на основе талько-глинистых компонентов сырьевого состава. Для составов № 1 и 2 добавка вводилась в готовый талькоглиноземистый шликер. Порограмма для носителя состава № 3 смещена в область меньших значений радиуса пор, основное количество пор наблюдается в интервале значений радиусов 100 – 1 000 нм, средний радиус пор составляет 300 нм, а содержание модальных пор радиусом 800 нм составляет лишь 6,5 % относительного количества пор (V_i / V_Σ). Удельная поверхность порового пространства материала носителя № 3 в основном формируется мелко- и среднеразмерными, а не крупными порами, что выявляет перспективность применения такого материала для изготовления подложек под мембранные слои керамических проницаемых изделий для микро- и ультрафильтрации.

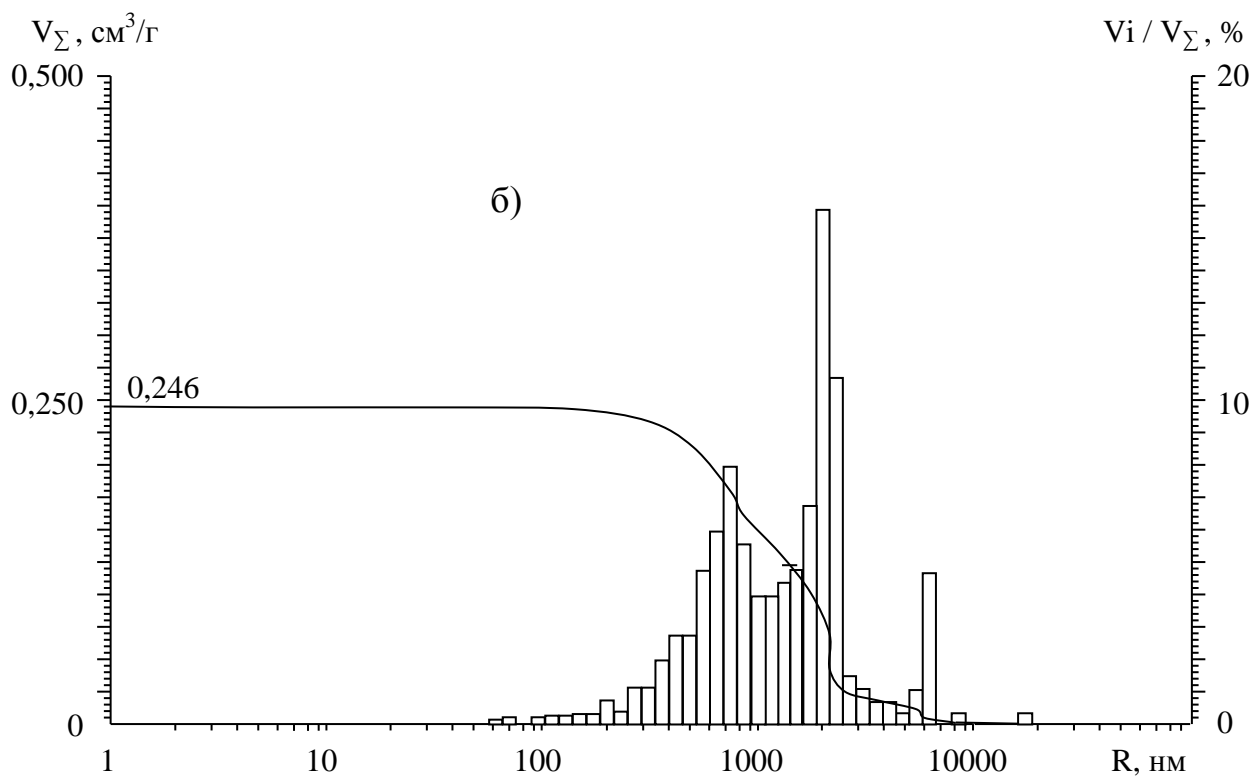
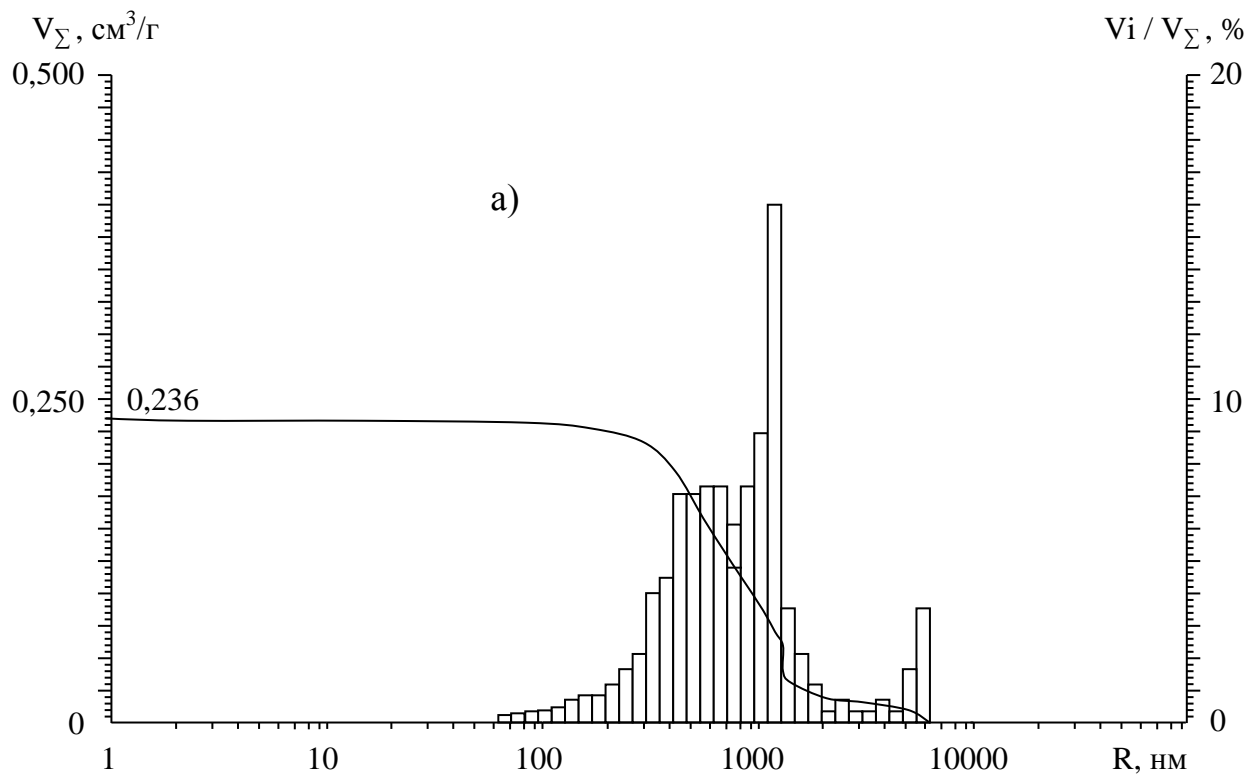


Рис. 3.1. Результаты ртутной порометрии образцов № 0 (а) и 1 (б)

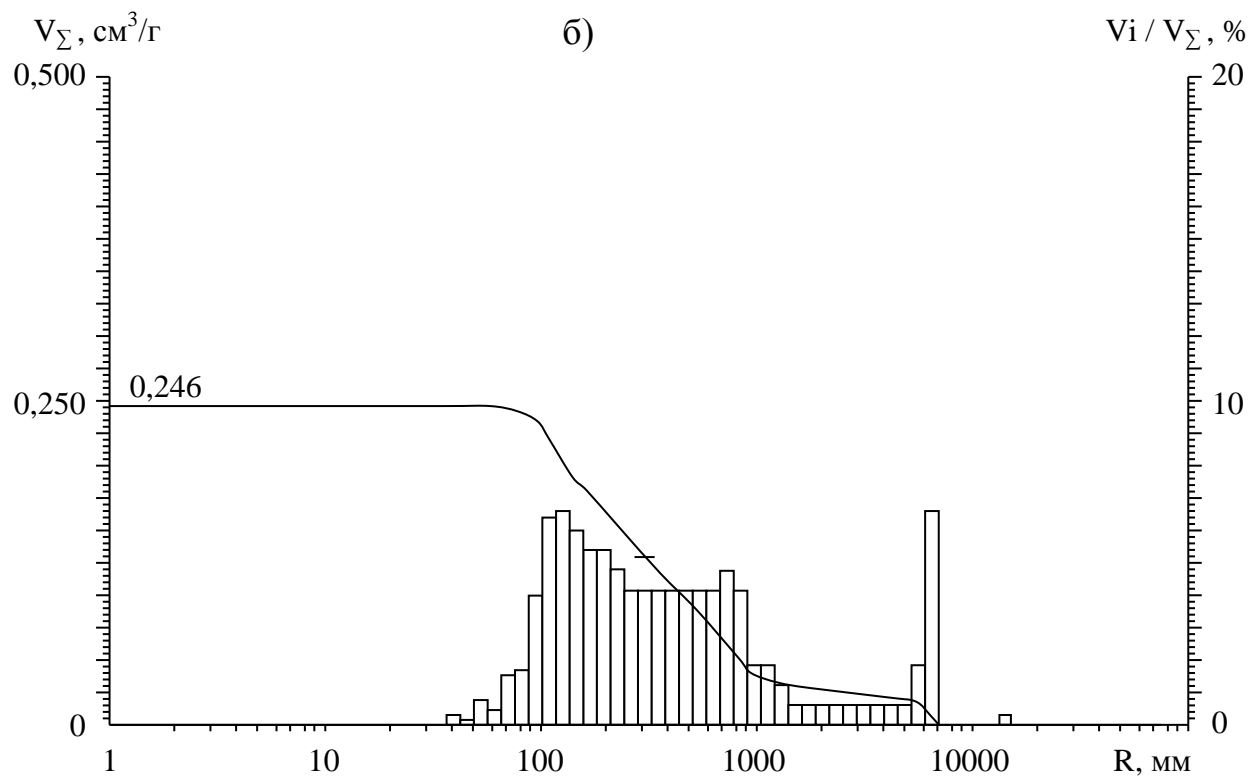
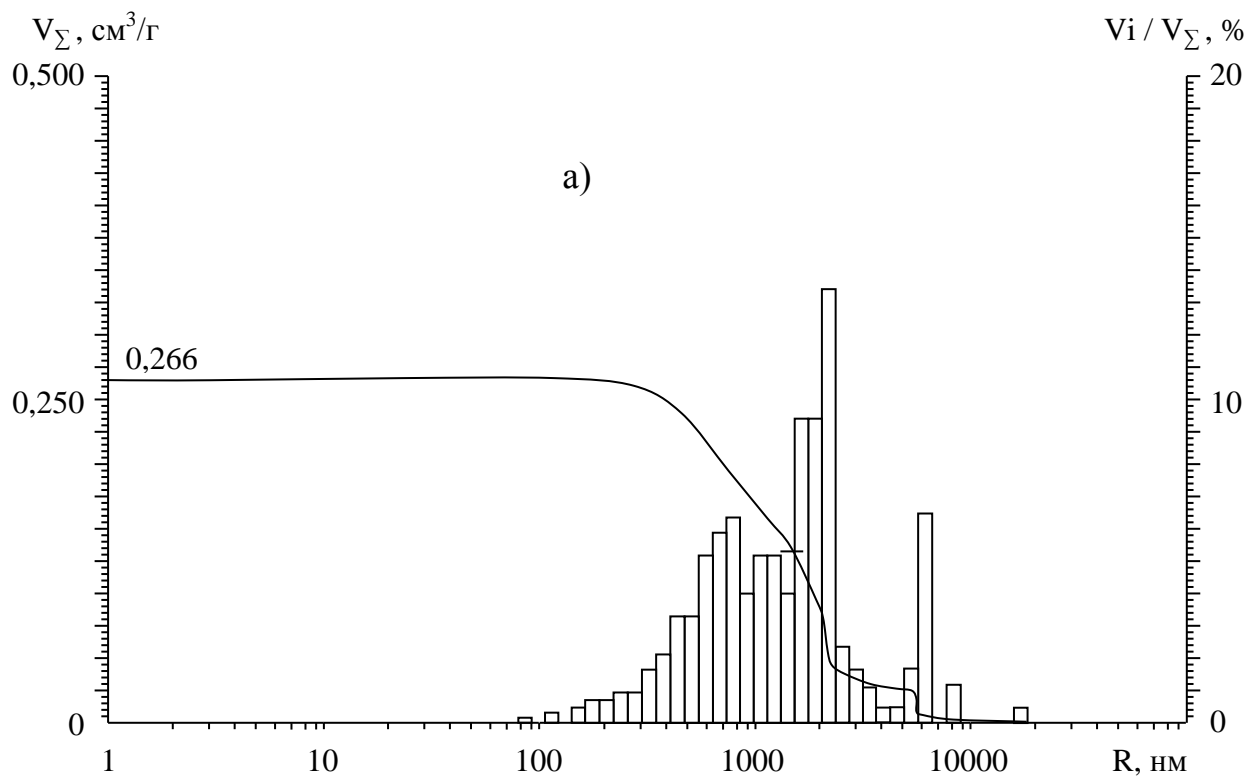


Рис. 3.2. Результаты ртутной порометрии образцов № 2 (а) и 3 (б)

Другой пример демонстрирует технологические особенности, в основе которых лежат экспериментально подтвержденные закономерности периодического характера сопряжения твердофазных обменных реакций в субсолидусе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и установленная возможность практической реализации эффекта «обхода термодинамического равновесия» с низкотемпературным синтезом целевой комбинации фаз муллит – диоксид циркония в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, что создает основу гибридных технологических решений, в которых объединены наработанные сведения по обеим указанным системам. Актуальным представлялась разработка технологии керамических фильтров для микро- и ультрафильтрации, в том числе с мембранным слоем. Такие технологии опережающими темпами разрабатываются ведущими западными фирмами и относят к «высоким» [61; 62; 135; 186; 239], а керамические мембраны и фильтрующие элементы наиболее востребованы в новых областях техники из-за дополнительных преимуществ в сравнении с аналогичными изделиями из металлов и органических материалов: расширенный температурный интервал эксплуатации, химическая стойкость, стабильность микробиологического состояния, селективность, регенерируемость и др.

Конструктивные элементы для микро- и ультрафильтрации имеют сложную геометрию, как правило, транслопной симметрии (гоникомбы) и изготовлены из материала-подложки с нанесенным и закрепленным материалом селективного слоя. Материал подложки слагает конструкционный каркас фильтрующего элемента, а селективный слой непосредственно обеспечивает функции фильтрации. Соответственно, основные требования: к материалу подложки – гарантирование конструкционной прочности фильтрующего элемента, а к материалу селективного слоя – эффективное разделение фильтруемой среды по заданному размерному фактору. Толщина селективного слоя для целей ультрафильтрации обычно варьируется от 2 до 10 мкм [63], так как требуется минимизировать гидравлическое сопротивление потоку фильтруемой среды, соответственно, увеличить производительность мембран. По данным [63] для ультрафильтрационных мембран необходимы подложки со средним радиусом пор не менее 0,3 мкм и возможно более узким распределением пор по размерам. Такому условию отвечают материалы системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которые при температурах термообработки до 1 350 °С могут обеспечивать высокие прочностные характеристики за счет эффекта эндотаксии при спинодальном фазовом распаде сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов [135; 186]. В работах [7; 61; 167; 218; 224; 236; 238] отмечается зависимость между толщиной селективного слоя и максимальным диаметром пор подложки, соотноше-

ние между которыми должно находиться в интервале от 1,0 до 5,0, а соотношение между диаметрами пор подложки и мембраны может варьироваться в более широком диапазоне: от 1 до 200. Подобные соотношения представлялись рациональными и они не сложные для реализации в изделиях различной конфигурации из материала подложки корундомуллитокордиеритового фазового состава (состав № 3) с мембранным слоем муллитоциркониевого состава. При этом в основу гибридной технологии положено реакционное твердофазное взаимодействие между корундом подложки и цирконом в композиции с силлиманитом, наносимых в виде золь-гель прекурсора для формирования при последующем обжиге селективного мембранного слоя муллитодиоксидциркониевого фазового состава. Золь-гель прекурсор, гидролизованный по способу [47] этилсиликат ЭТС-32, смешанный с водными растворами оксихлорида циркония и хлорида алюминия в соответствии с количественной стехиометрией циркона и силлиманита в реакции 2.29. Прекурсор селективного слоя наносился на обожженные гоникомбы методом заливки во внутренние полости гоникомбов (различной конфигурации и габаритов, в зависимости от конструкции оснастки для экструдирования) и слива через 20 секунд, что согласно расчетам [61] обеспечивает регулировку толщины мембранного слоя в выбранном ранее диапазоне значений и допустимое уменьшение устьев макропор подложки. Общая технологическая схема (рис. 3.3) гибко ориентирована на перевод производства изделий другого функционального назначения, в том числе с применением метода пластической штамповки для изготовления сложнопрофильных крупногабаритных пластин для микрофильтрации.

Приведенная схема применяется также для производства изделий кордиеритсодержащего огнеприпаса и для изготовления носителей катализаторов для первой ступени паро-кислородной конверсии метана. На схеме (рис. 3.3) специально выделены различные типы продукции, получаемые при выборе конкретной технологической цепи.

Как видно из представленной схемы, конструктивные элементы с мембранным селективным слоем для ультрафильтрации являются наиболее сложными в производстве и требуют выполнения дополнительных технологических операций по сравнению с другими изделиями.

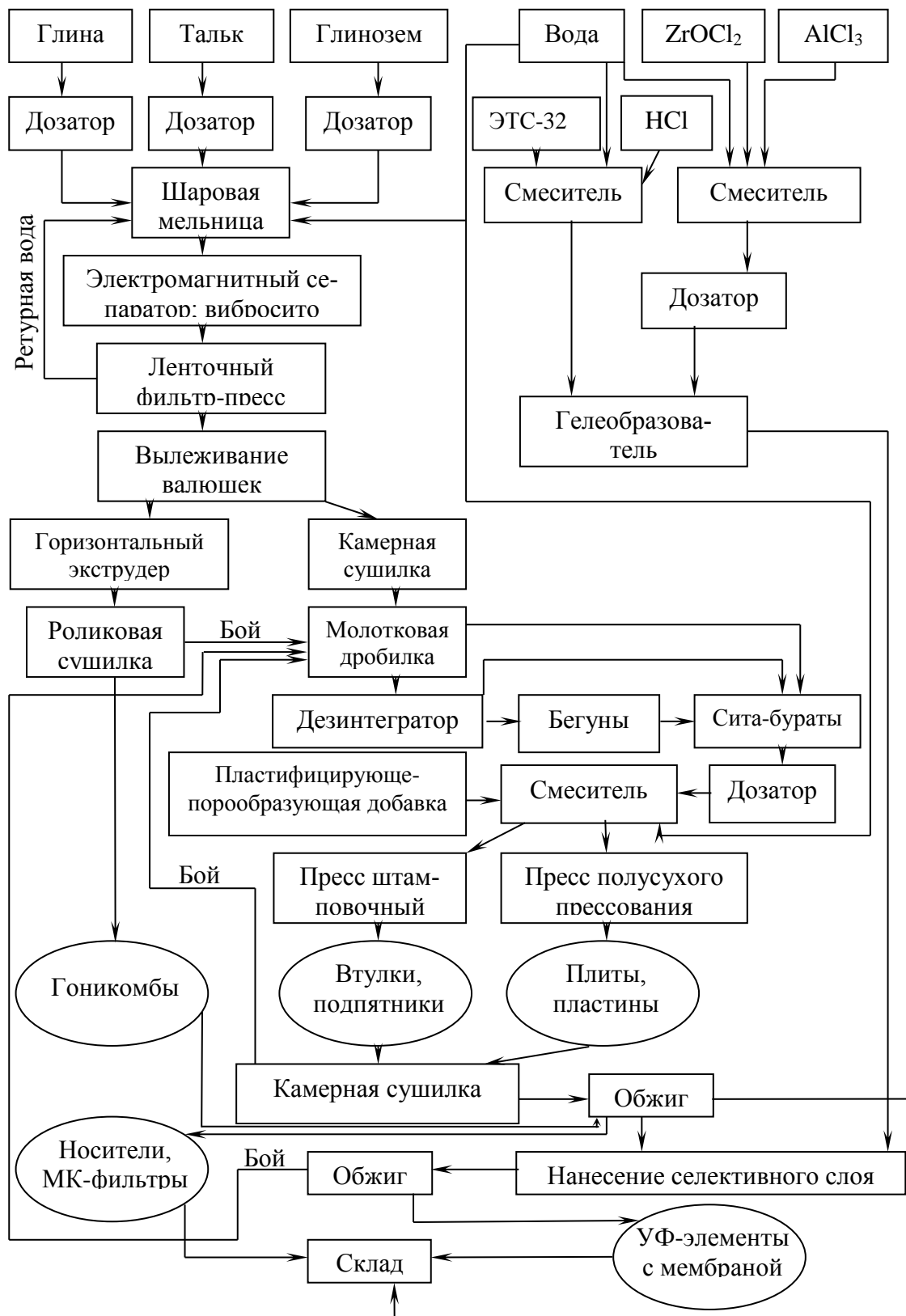


Рис. 3.3. Общая схема гибкой технологии изделий полифункционального назначения

Описанная выше технологическая схема производства керамических изделий для микро- и ультрафильтрации апробирована в промышленности. По фазовому составу материал фильтрующих элементов отвечал корундомуллитокордиеритовым составам «КМ» и «ГТ». Характеристики поровой структуры материала конструктивных элементов для микрофильтрации аналогичны образцам № 0 и 2 (табл. 3.1), а материала элементов для ультрафильтрации (на основе состава № 3 табл. 3.1 с мембранным слоем) – представлены на рис. 3.4.

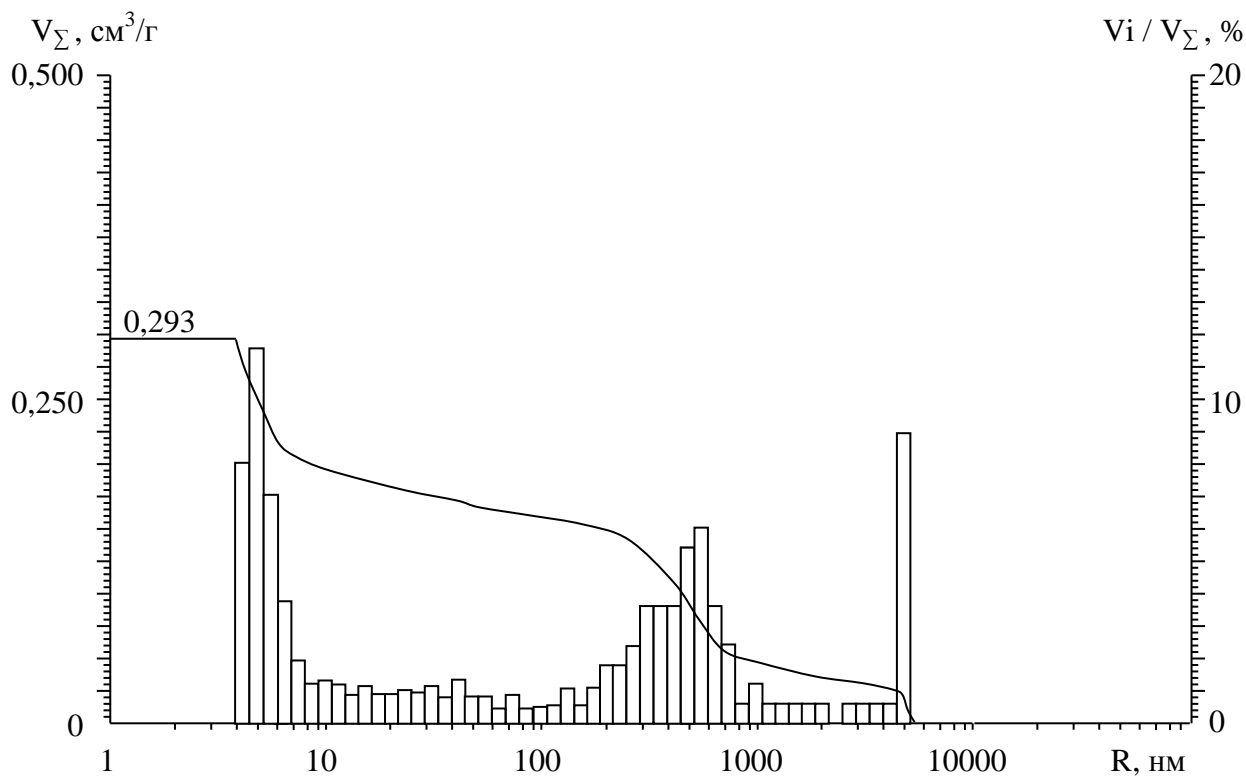


Рис. 3.4. Результаты ртутной порометрии образца материала с мембранным слоем для ультрафильтрации

Общая пористость образца ($70 \times 70 \times 8$ мм) материала для ультрафильтрации с односторонней мембраной (средняя толщина 10 мкм), который изготовлен пластической штамповкой (рис. 3.4) сырьевой массы с влажностью 13 % под давлением 40 МПа и обожжен при 1 370 °С и 1 350 °С для закрепления селективного слоя (выдержка – 3 часа), – составила 43,2 %, а проницаемость по дистиллированной воде – $0,48 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}) \cdot 10^7$. Из результатов ртутной порометрии образцов гоникомбов с мембранным слоем (рис. 3.4) следует трехмодальное распределение пор по размерам.

Поры в диапазоне значений радиуса 1 – 10 нм (мода 4 нм) характеризуют поровое пространство подложки гоникомба. Мембранный слой представлен

порами с радиусом от 3 до 7 нм с модой 3,5 нм и узким распределением по размерам – на поры 3 – 5 нм приходится более 85 % объема пор мембраны, что обеспечивает ее высокую селективность при ультрафильтрации. Удельная поверхность пор составляет 46 м²/г по методу адсорбции азота и значительно отличается от значения 133 м²/г, определенного по методу БЭТ. Различие, вероятно, обусловлено именно бимодальным характером пористости и отмеченными выше ее особенностями. Поры в диапазоне значений радиуса от 10 до 100 нм характеризуют промежуточный слой между мембраной и подложкой гоникомба, а поры – от 1 мкм до 4 мкм принадлежат материалу подложки (без мембранного слоя), в том числе поверхностные поры с модой 4 мкм.

На рис. 3.5 – 3.8 результаты электронной сканирующей микроскопии материалов для микро- и ультрафильтрации представлены с аппаратурными обозначениями: WD – рабочее расстояние от поверхности образца до объективной линзы (мм), ускоряющее напряжение на аноде электронной пушки (кВ), увеличение (тыс. раз) при размере фото 9 x 12 см, масштабная метка из десяти белых полос, общая длина которых указывается в правом нижнем углу (мкм). На рис. 3.5 представлена поверхность микрофильтрующих пластин, полученных полусухим прессованием.

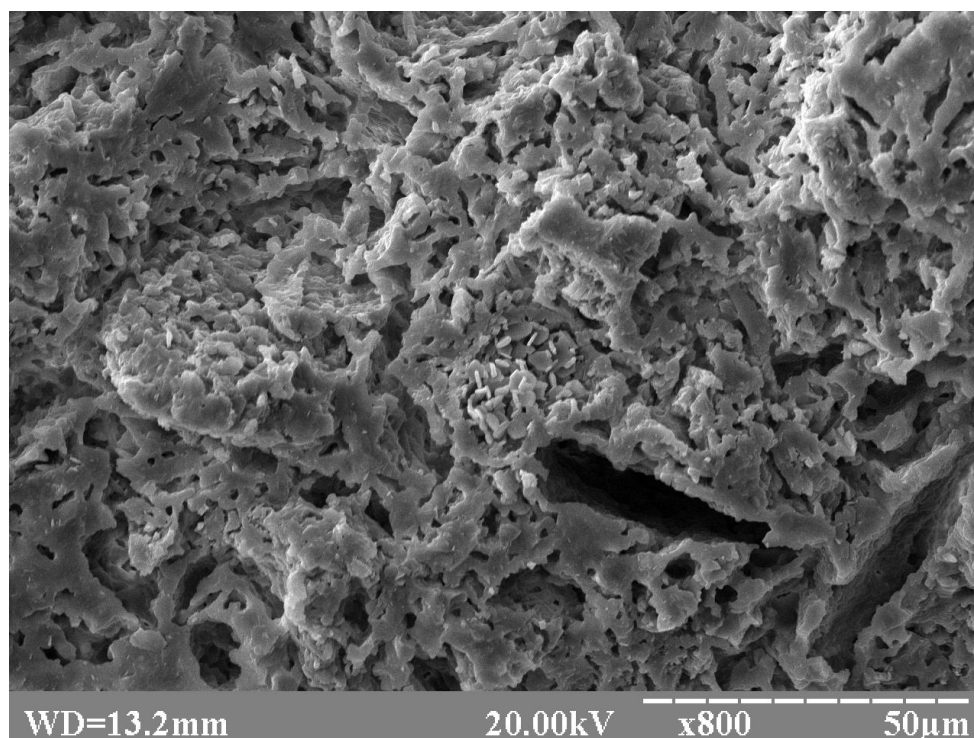


Рис. 3.5. Характер пористости микрофильтрующей пластины (поверхность)

Фиксируется развитая пористость, характер пор – извилистый с образованием отдельных крупных каверн. В центре микрофотографии наблюдается отдельное скопление зерен муллита (до 4 мкм). В изломе микрофильтрующих пластин (рис. 3.6) наблюдается специфика срастания отдельных кордиеритовых зерен в агрегаты и характер контактных сростков коротких призматических зерен корунда с таблитчатыми кристаллами кордиерита, стремящимися к гексагональной морфологии.

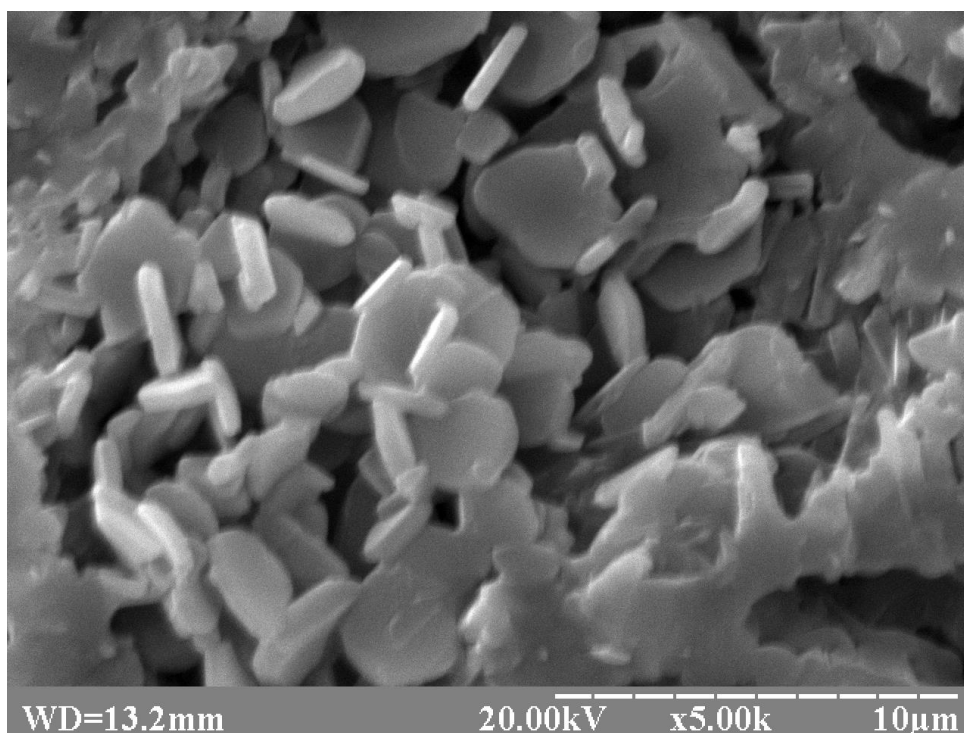


Рис. 3.6. Характер пористости микрофильтрующей пластины (излом)

На рис. 3.7 представлен характер пористости излома гоникомба из материала ГТ. Отмечается равномерный характер микропористости, формирующейся на основе пустот между пластинчатыми зернами кордиерита и короткопризматического корунда, что согласуется с результатами ртутной порометрии. На поверхности мембранного слоя по гоникомбу из материала ГТ фиксируются (рис. 3.8) лишь отдельные, равномерно распределенные поры до 0,5 мкм, что определяет трехмодальный характер распределения пор по размерам (рис. 3.4). Основу ультрафильтрующей пористости закладывает муллитодиоксидциркониевая матричная фаза, в которой наблюдаются равномерно распределенные и выходящие на поверхность мембраны реликтовые зерна корунда (рис. 3.8).

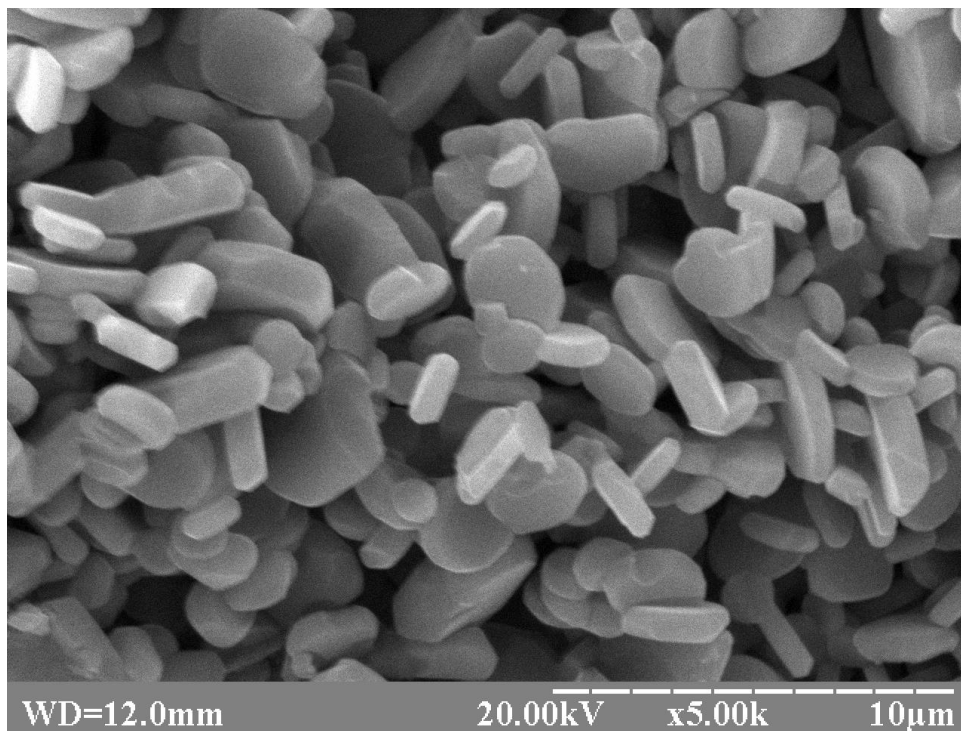
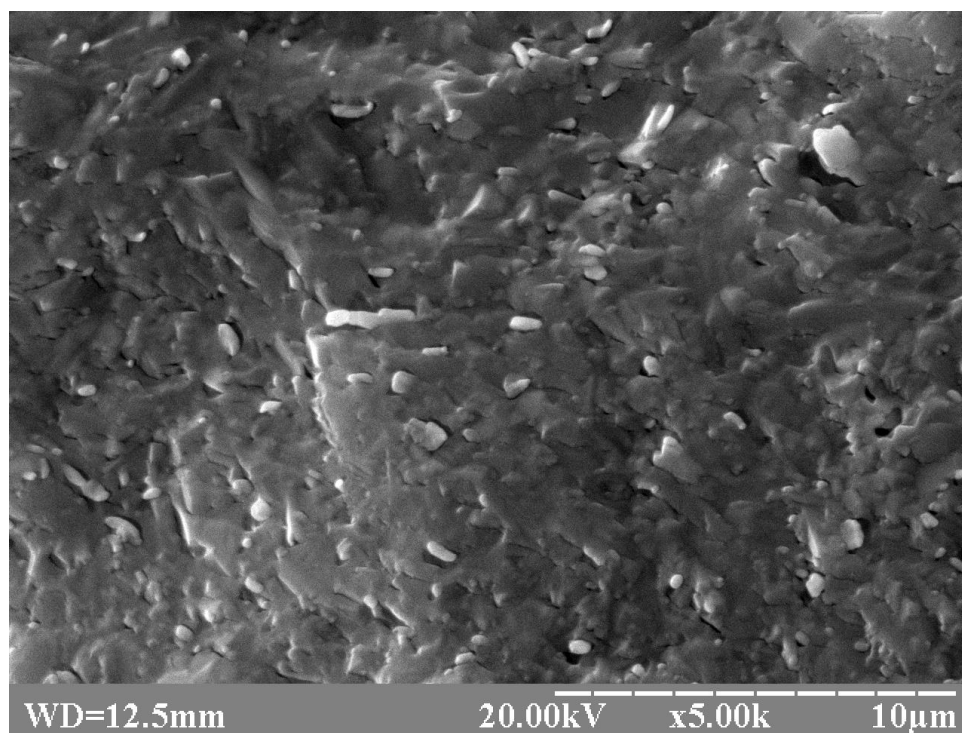


Рис. 3.7. Характер микропористости гоникомба (в изломе)



**Рис. 3.8. Характер пористости поверхности мембраны
на гоникомбе из материала ГТ**

Керамические изделия для микро- и ультрафильтрации из разработанных составов, полученные по описанной технологической схеме (рис. 3.3), выпускались в промышленных условиях и испытаны с положительными результатами на установках для микрофильтрации виноматериала и предстерилизационной ультрафильтрации тихих вин. Выпуск гоникомбов для микрофильтрации также апробирован, опытно-промышленная партия изделий отвечала техническим требованиям заказчика. Сборный керамический блок с мембранным слоем испытан для очистки агрессивных химических растворов и рекомендуется для замены импортных изделий в связи с более высокими эксплуатационными характеристиками. Из пластин толщиной 8 мм и габаритами 250 × 250 выполнены сборки 500×500 мм для микрофильтрации в замкнутой системе рециркуляции запыленного воздуха в очищающе-калибрующих машинах, которые обеспечивали непрерывную эксплуатацию более 4 500 часов с требуемыми характеристиками.

3.2. Термостойкий вагонеточный огнеприпас с повышенной высокотемпературной прочностью

Проблема повышения эффективности тепловых процессов обуславливает необходимость рационального выбора материала для изделий печного огнеприпаса. Для малогабаритных керамических изделий санитарно-технического назначения широкое распространение получили щелевые роликовые печи, а для крупногабаритных изделий – традиционно применяют туннельные печи. В обоих типах печей кордиеритсодержащие материалы создают все более острую конкуренцию: при изготовлении керамических роликов – жаростойким сталям, при изготовлении изделий этажерочного огнеприпаса печных вагонеток – шамотным огнеупорам [1; 107; 220; 250; 257]. В конкуренции с шамотными огнеупорами для этажерочного огнеприпаса определяющими преимуществами изделий из кордиеритсодержащих материалов выступает повышенная термостойкость, пониженная теплоемкость, незначительное термическое расширение, низкая адгезия к расплавам глазурей и более высокая прочность при эксплуатационных температурах. Однако, именно прочность при высоких температурах сдерживает широкое распространение традиционной кордиеритовой керамики для изготовления этажерочного огнеприпаса печных вагонеток для обжига массивных, крупногабаритных керамических изделий.

В отличие от традиционной кордиеритовой керамики разработанные составы «КМ» и «ГТ» реализуют механизм реакционного спекания и не содержат в фазовом составе значительного количества стеклофазы, образующейся за счет

введения в исходный состав традиционной кордиеритовой керамики специальных добавок, расширяющих интервал спекания. Изученные теплофизические характеристики материалов «КМ» и «ГТ» и их механические свойства при нормальной температуре лучше отвечают требуемым для этажерочного огнеприпаса, чем шамотные огнеупоры. Кроме того, в материалах «КМ» и «ГТ» прогнозировалась возможность проявления эффекта эндотаксии при фазовом распаде сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов [216], благодаря которым обеспечивается повышение высокотемпературной прочности. Эти обстоятельства послужили основанием апробации материалов типа «КМ» и «ГТ» для изготовления изделий огнеприпаса туннельных печей обжига санитарно-технической керамики, в соответствии с гибкой технологической схемой (рис. 3.3).

Выпуск опытных партий огнеприпаса проводился с использованием полуфабриката ОАО «Электрофарфор» – массы «ТГМ», с учетом состава которой проводилась корректировка на химические составы исследованных образцов «КМ» и «ГТ». Для корректировки использовали глину марки «Ч-1» и глинозем марки «ГК». При производстве применено типовое оборудование: шаровые мельницы типа ТМННР-19/2, усреднительный бассейн емкостью 12 м³ с лопастной мешалкой типа СМ 487Б, расходный бассейн емкостью 6 м³, вакуумный ленточный фильтр-пресс К-St, Sv 250/2 (ЧССР), дезинтеграторы СМ 231, вибросита с электромагнитной сепарацией, вакуумный экструдер типа VP/St, Sv 200 (ЧССР), гидравлические пресса СМ-308А, камерная печь – сушило типа ПКВ емкостью 6 м³ с выкатной вагонеткой и инжекционными двухрядными газовыми горелками.

Основные характеристики материалов огнеприпаса исследовались на образцах спутниках, в том числе параллельно в трех специализированных лабораториях. Результаты исследований приведены в табл. 3.2, где для сравнения представлены характеристики традиционной кордиеритовой керамики ОАО «Электрофарфор» марки К-2.

Сходимость параллельных исследований свойств материалов в различных лабораториях отображена указанной погрешностью (табл. 3.2).

По результатам рентгенофазового и петрографического анализа соотношение кристаллических фаз в экструдированных образцах стоек для вагонеточных этажерок, масс. %: 54 и 36 кордиерита, 25 и 13 муллита, 19 и 47 корунда, 2 и 4 шпинели для составов КМ и ГТ, соответственно. В табл. 3.2 приведено расчетное среднее значение критерия термостойкости R'' [161] для материалов состава КМ, ГТ и К-2.

Свойства материалов для огнеприпаса

№	Свойства	Составы		
		КМ	ГТ	К-2
1	$\sigma_{сж.}$, МПа	$163 \pm 2,5$	$140 \pm 5,0$	$117 \pm 8,0$
2	γ , г/см ³	$1,97 \div 1,98$	$2,02 \div 2,08$	$2,2 \div 2,25$
3	$P_{отк.}$, %	$14,5 \div 15,1$	$24,2 \div 30,8$	$12,1 \div 15,5$
4	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹ (в интервале 298-873 К)	3,13	2,47	2,23
5	Модуль упругости, ГПа (298 ÷ 873 К)	76,7	55,6	47,8
6	Теплопроводность, Вт/мК (298 ÷ 873 К)	2,40	1,50	1,29
7	$\sigma_{изг.}$, МПа (298 ÷ 873 К)	62,0	51,3	50,0
8	$\sigma_{изг.}$, МПа при 1573 К	68,0	62,0	27,0
9	Критерий термостойкости, К (298 ÷ 873 К)	258	371	412
10	Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, К	1693	1753	—

Более высокое значение этого критерия для материала ГТ в сравнении с КМ обусловлено меньшим вкладом упругих свойств материала ГТ, в том числе за счет большей пористости.

Критерий термостойкости для традиционной кордиеритовой керамики К-2 превышает значения этого критерия для материалов КМ и ГТ. Критерий термостойкости R'' условно, без учета реальной структуры материала отображает предельно допустимый (без разрушения целостности материала) перепад температур. В отличие от материала К-2 в структуре многофазных материалов ГТ и КМ кордиерит заполняет промежутки между зернами другой фазы, не препятствуя их контакту между собой, но демпфируя объемные напряжения от зерен с более высоким значением ТКЛР.

Из-за несогласованности ТКЛР появляются микротрещины вокруг зерен, которые препятствуют росту магистральных трещин в материалах КМ и ГТ при термоударах. Значительный вклад в адаптационный механизм термического сопротивления материалов ГТ и КМ вносит реакционная изменчивость их фазового состава, что обеспечивает эксплуатационную надежность изделиям ог-

неприпаса различных типоразмеров и формы при обжиге крупногабаритных санитарно-технических изделий в туннельных печах. Следует учитывать и существенно более высокие прочностные характеристики материалов КМ и ГТ в сравнении с К-2 [109], особенно, высокотемпературные свойства (табл. 3.2 и рис. 3.9).

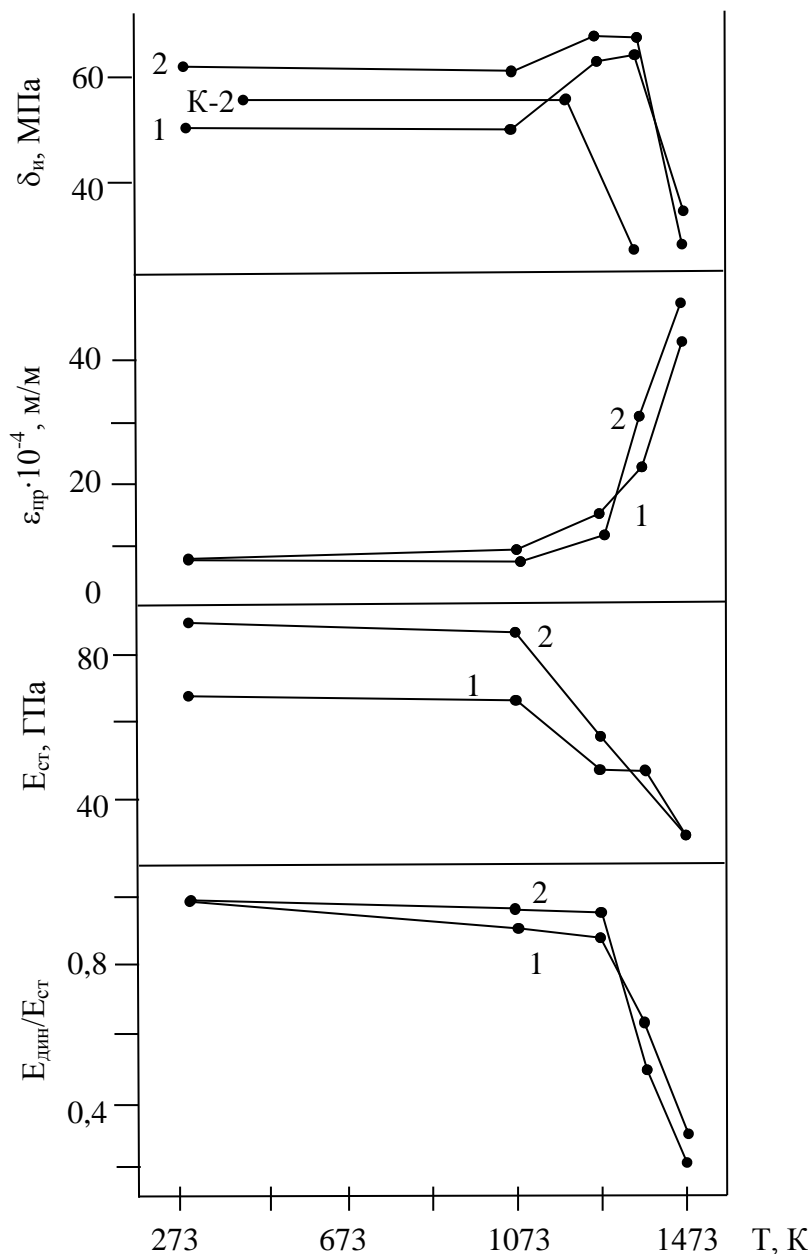


Рис. 3.9. Зависимость свойств материалов экспериментальных составов (1 – «ГТ» и 2 – «КМ») и керамики К – 2 от температуры

Повышенная температурная прочность обеспечивается для материалов КМ и ГТ в соответствии с результатами теоретических и экспериментальных исследований эффектов от объемных изменений твердофазных реакций и от

наноструктурирования в результате эндотаксии при спинодальном механизме фазового распада твердых растворов [109]. Значения предела прочности при изгибе при высоких температурах обеспечивают возможность импортозамены изделий огнеприпаса итальянского производства на огнеприпас из материалов КМ и ГТ в условиях эксплуатации в туннельных печах.

Эффект эндотаксии реализован в экспериментальных материалах кордиеритомуллитокорундового (№ 1 – «КМ» на рис. 3.9) и кордиеритомуллитового составов (№ 2 – «ГТ» на рис. 3.9).

Из результатов (рис. 3.9) следует, что высокотемпературное упрочнение, нехарактерное для традиционной кордиеритовой керамики марки К-2, обеспечивается для исследуемых составов материалов в температурном интервале 1 073 – 1 273 К. На рис. 3.9 представлена высокотемпературная прочность образцов (10 × 10 × 70 мм) при испытаниях на четырехточечный изгиб (база 20 × 40 мм).

3.3. Специальные цементы, неформованные огнеупорные материалы и коррозионостойкие керамические изделия

Неформованные огнеупоры и керамические массы (НОКМ) различного функционального назначения имеют для современной промышленности существенные преимущества по сравнению со штучными обожженными изделиями. В их составах используются специальные цементы и химические связки, а основу преимуществ закладывает технологический принцип о формировании требуемых физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик материала НОКМ непосредственно при их высокотемпературном применении. Практическая значимость и технико-экономическая перспективность НОКМ обуславливают неуклонный рост объемов их потребления на мировом рынке и значительное расширение их ассортимента, охватывающего все новые сферы применения. Стимулируется такая тенденция возможностью использовать отходы многих производств в качестве ценного сырья для синтеза специальных цементов или в качестве наполнителя бетонов на их основе [123]. Дополняются преимущества НОКМ и развитием новых методов оценки эксплуатационной надежности и гарантированных сроков службы бетонов в агрессивных средах [124]. В свою очередь, постоянное расширение сфер применения НОКМ требует решать новые материаловедческие проблемы из-за строгой ориентации каждого типа НОКМ на конкретные условия эксплуатации. В решении таких проблем основное значение приобретает рациональный выбор типа наполнителя, его химический и фазовый состав, морфологические характеристики зернового

состава и оптимальное соотношение фракций различной степени дисперсности, а также согласованный выбор типа связующего и специальных добавок.

Для синтеза клинкеров специальных цементов рационально реализовывать ТОР, что связано с целевым формированием заданных комбинаций фаз за счет реакционного взаимодействия исходных ингредиентов в методе спекания и за счет организации метастабильной комбинации фаз (высокотемпературной) в методе плавления сырьевой шихты, что позволяет получить твердые растворы и дефекты в структуре образующихся фаз, способствующие высокой гидравлической активности цементной композиции.

В традиционной для синтеза глиноземистых цементов системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ удается синтезировать клинкер с повышенным содержанием моноалюмината кальция, продукты гидратации которого монотонно теряют кристаллизационную воду, что уменьшает механические напряжения в огнеупорных бетонах на таких вяжущих. В частности, сырьевой состав цементного клинкера рассчитывался на содержание 62,0 % Al_2O_3 в соответствии с данными химического анализа кальций- и алюминийсодержащих компонентов, применяемых при получении глиноземистого цемента марки ГЦ-40. Предполагалось осуществить выпуск опытной партии цемента на оборудовании и по технологии производства глиноземистого цемента ГЦ-40, что детерминировало возможную в лабораторных условиях аналогию в массоподготовке, технологических параметрах обжига клинкера и степени его помола. Обжиг гранулированной сырьевой смеси проводили в корундовых тиглях в силитовой печи при 1 400 °С (выдержка 1 ч.). В фазовом составе специального цемента обеспечивали повышенное содержание моноалюмината кальция, так как необходимы были повышенные механические свойства и стойкость бетонных изделий на его основе при температурах 800 °С в агрессивных расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в условиях службы магниевых электролизеров. В состав специального цемента при помолу клинкера вводили модифицирующую добавку. Добавка функционально обеспечивала: эффективность диспергации тонкомолотой части огнеупорного наполнителя бетонной смеси; пластифицирующую функцию в начальный период структурообразования для улучшения удобоукладываемости зерен наполнителя и повышение плотности их упаковки при минимизированном содержании связующего в составе твердеющего бетона; блокирование наиболее гидравлически активных фаз цемента и удлинение интервала структурообразования при сокращении срока набора начальной прочности, допускающей распалубку литьевой оснастки; модифицирование фа-

зового состава для снижения температуры начала спекания материала бетона; образование альтернативного типа связей между зернами наполнителя в температурном интервале деградации прочности кристаллизационных связей основного связующего. Перспективным оказалось применение добавки, являющейся продуктом механохимической активации смеси фосфорсодержащих солей щелочных металлов, эффективность которой для проявления полиэлектролитического разжижения и улучшения удобоукладываемости подтверждена [200] в запатентованной гидроизоляционной композиции на основе портландцемента [131]. Для расширения функциональных возможностей этой добавки в комбинации с высокоглиноземистым цементом ее состав модифицировался органическим компонентом. Роль отдельных ингредиентов такой добавки и ее состав описаны далее.

По результатам исследований специальный цемент является высокоглиноземистым, нормальная плотность цементного теста отмечается при водоцементном отношении 0,29, сроки схватывания по данным определения на приборе Вика характеризовались значениями: начало – 45 мин., окончание – 2 ч. Основные кристаллические фазы цемента представлены моноалюминатом кальция (CaAl_2O_4), диалюминатом кальция (CaAl_4O_7), трехкальциевым алюминатом ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) и геленитом ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). За исключением геленита все кристаллические фазы цемента обладают гидравлической активностью, а наличие трехкальциевого алюмината способствует ограниченному интервалу схватывания из-за высокой гидратационной активности, характеризующейся значительным экзотермическим эффектом.

Синергетический эффект изучен [24] на композиции: специальный цемент – модифицирующая добавка в количестве 1 % от воды затворения. Взаимодействие ингредиентов в такой композиции проявляется на основных свойствах цементного теста, для которого нормальная плотность отмечена при пониженном водоцементном отношении 0,27, интервал сроков схватывания расширен за счет удлинения и начала (50 мин.) и конца (2,5 ч). На рис. 3.10 представлены штрих-дифрактограммы исходного цемента (а) и гидратированной композиции цемент – добавка после 28 суток твердения (б). Анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м, анод – кобальт, фильтр железный, анодное напряжение – 35 кВ, анодный ток – 20 мА.

Как видно из рис. 3.10, интенсивность дифракционных максимумов, отвечающих $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и CaAl_4O_7 , уменьшилась незначительно в сравнении с монокальциевым алюминатом.

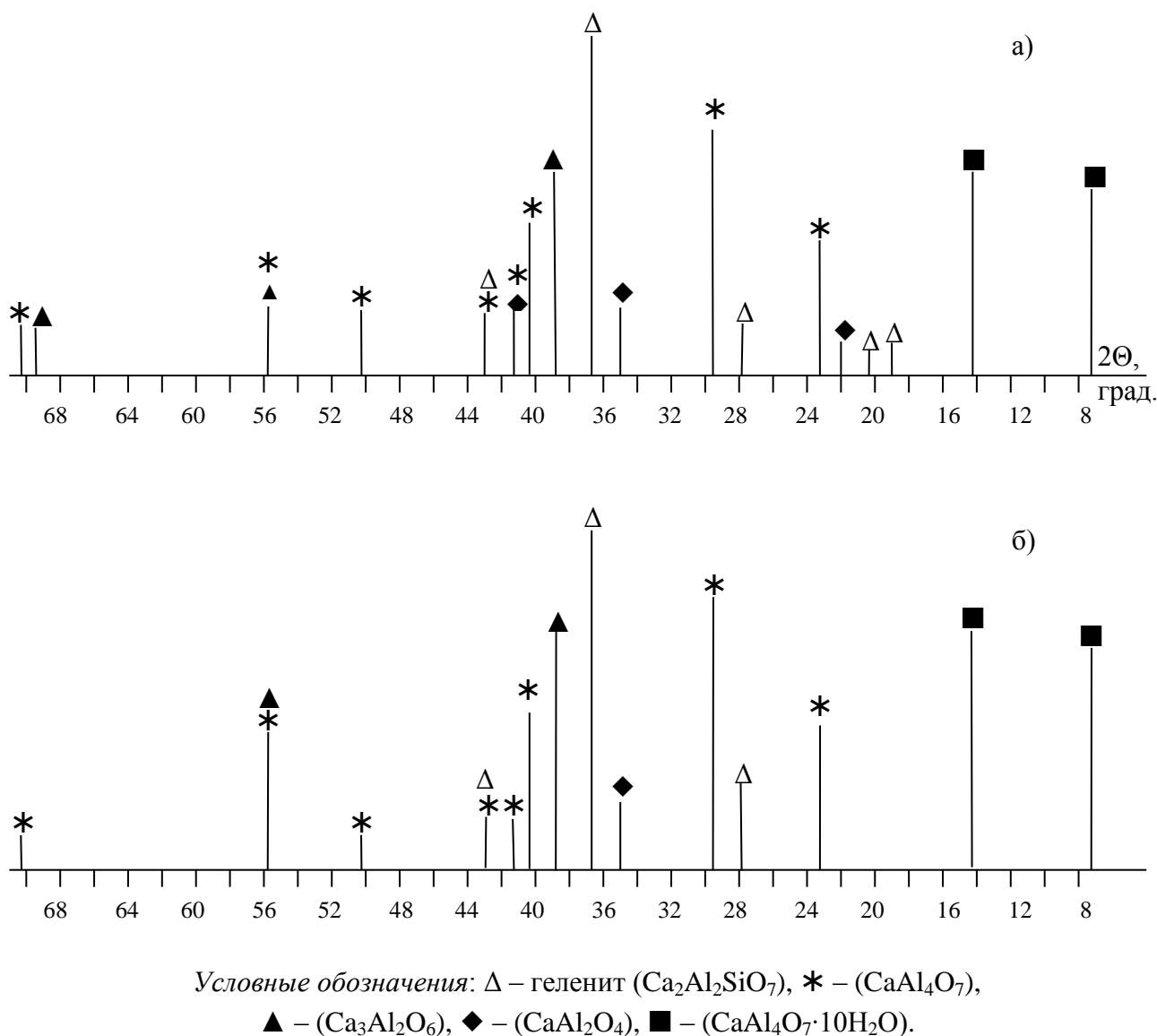
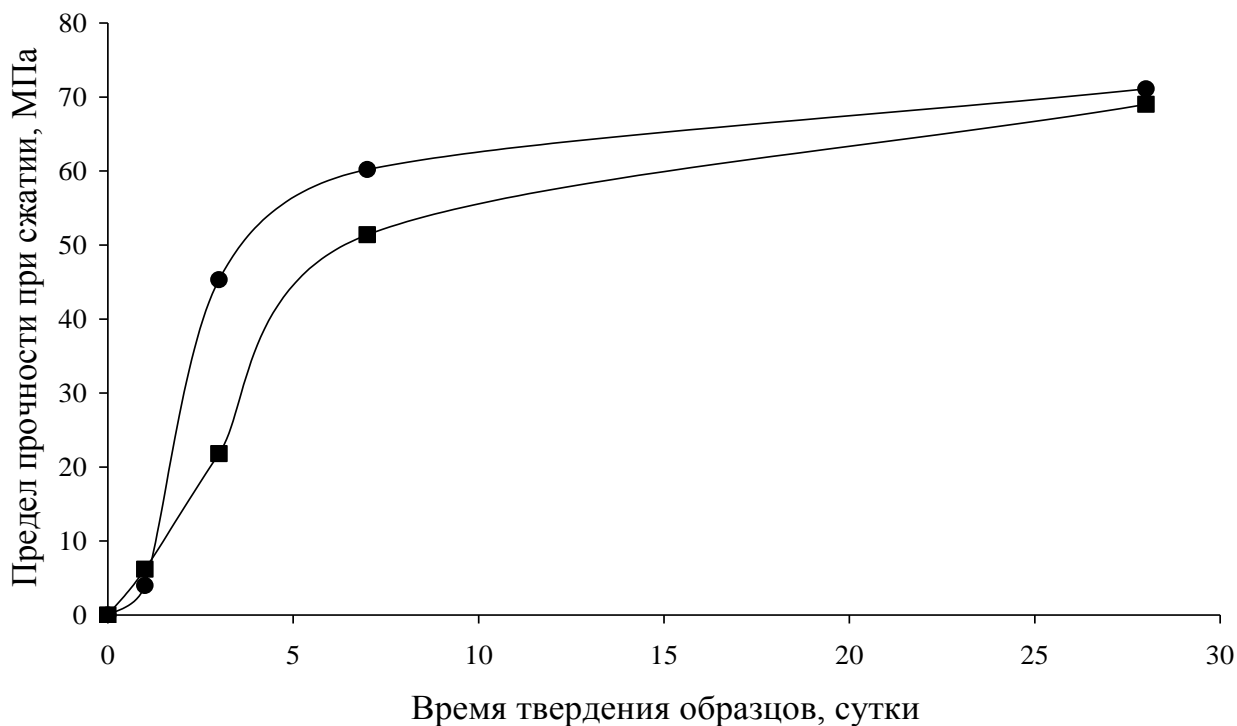


Рис. 3.10. Штрих-рентгенограммы гидратированных цементов после 28 суток твердения

Отмеченное обстоятельство свидетельствует об эффективном блокировании добавкой нежелательной высокой гидратационной активности трехкальциевого алюмината, а также указывает на основной механизм гидратации за счет взаимодействия CaAl_2O_4 до образования десятиводного кристаллогидрата моноалюмината кальция, диффракционные максимумы которого идентифицируются для значений межплоскостных расстояний $7,16 \cdot 10^{-4}$ и $14,20 \cdot 10^{-4}$ мкм. Динамика изменения предела прочности при сжатии твердеющих образцов также подтверждает прогнозируемый синергетический эффект добавки в процессе структурообразования (рис. 3.11).

Результаты определения прочностных характеристик (рис. 3.11) подтверждают у исследуемой композиции: специальный цемент – добавка быстрый

набор начальной прочности, допускающей изъятие образцов из формы без риска деформации и нарушения структурной целостности. Вместе с тем наблюдается и замедление темпа нарастания прочности образцов без существенного снижения конечной прочности к 28 суткам твердения.



Условные обозначения: ● цемент – вода (в/ц = 0,27),
 ■ – цемент – добавка – вода (в/ц = 0,27).

Рис. 3.11. Изменение предела прочности от времени твердения образцов

Результаты сопоставления кривых дифференциально-термического анализа (рис. 3.12) для равных гидратированных проб цемент – вода и цемент – добавка – вода указывают, что эндотермический пик с максимумом при 180 °С для пробы материала без добавки развит в более узком интервале температур (от 95 до 380 °С в сравнении с температурой от 100 до 400 °С у образца с добавкой).

Этот пик имеет дуплексную природу, но небольшой по величине пик при 310 °С фактически поглощен основным эндотермическим пиком (рис. 3.12). Это свидетельствует о ступенчатом характере процессов перекристаллизации кристаллогидратных фаз гидратированного цемента. Общая ситуация с наличием этого пика в пробе с добавкой принципиально не изменяется, но пик с максимумом при 310 °С становится еще менее выраженным. Поэтому в пробе с до-

бавкой создаются более благоприятные условия для постепенного удаления кристаллогидратной воды, а температурный интервал сохранения прочностных характеристик за счет организуемых ими связей расширен.

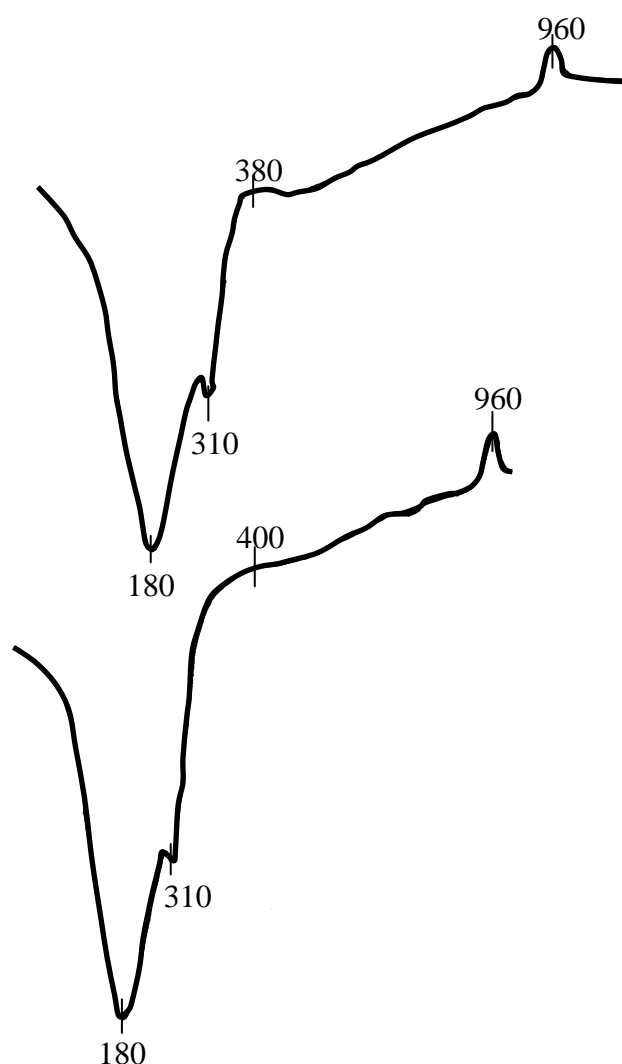


Рис. 3.12. Кривые дифференциально-термического анализа для гидратированных проб: цемент – вода (1) и цемент – добавка – вода (2)

Кроме того, в пробе с добавкой отмечается более существенная крутизна ДТА кривой от температуры окончания выше отмеченного эндоэффекта до начала развития экзоэффекта с максимумом при 960 °С. Экзотермический эффект, отвечающий за твердофазное образование $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с организацией нового типа межзеренных связей, в пробе с добавкой носит острый характер и значительно выражен по высоте. Подобное проявление минерализующего влияния добавки на твердофазное образование нового соединения в составе бетона способствует снижению температуры начала его спекания без образования нежелательной стеклофазы.

Экспериментальная промышленная партия модифицированного неорганического вяжущего на основе разработанного специального цемента выпущена в количестве 1,4 тонны и испытана с позитивным результатом в условиях эксплуатации в особо агрессивных средах магниевой металлургии.

Позитивные результаты реализации ТОР получены и при создании коррозионностойких бетонов для электрометаллургии магния.

Магний относится к стратегическим металлам и его производство в Украине контролируется государством. Без магния невозможно производство другого стратегического металла – титана, а также сплавов специального назначения. В различных тепловых агрегатах электрометаллургии магния – рудотермических электропечах, хлораторах, хлоропроводах, ковшах, электролизерах и тому подобное – применяют значительное количество тугоплавких неметаллических материалов широкой номенклатуры. Одной из важнейших проблем повышения рентабельности производства магния является увеличение срока службы основного агрегата – электролизера. Футеровка и конструктивные элементы электролизера работают в особо агрессивных условиях: электромагнитные поля высокой напряженности, контакт с расплавом хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, контакт с расплавом металлического магния, механические и термические нагрузки при изменении уровня электролита, особенно, в месте колебания зеркала расплава и т. д. При поиске новых технических решений рассматривался вариант выполнения футеровки электролизера с применением графитовых блоков на уровне зеркала расплава. Электроразрыв в поясе из таких блоков предполагалось обеспечить за счет применения бетонных блоков на основе шамота. Одновременно планировалась и возможность замены крупногабаритного, сложнопрофильного, сборного изделия (элементы вырезаны алмазным инструментом из плит муллитокорундового состава) – шторы для разделения катодитного и анолитного пространства в электролизере.

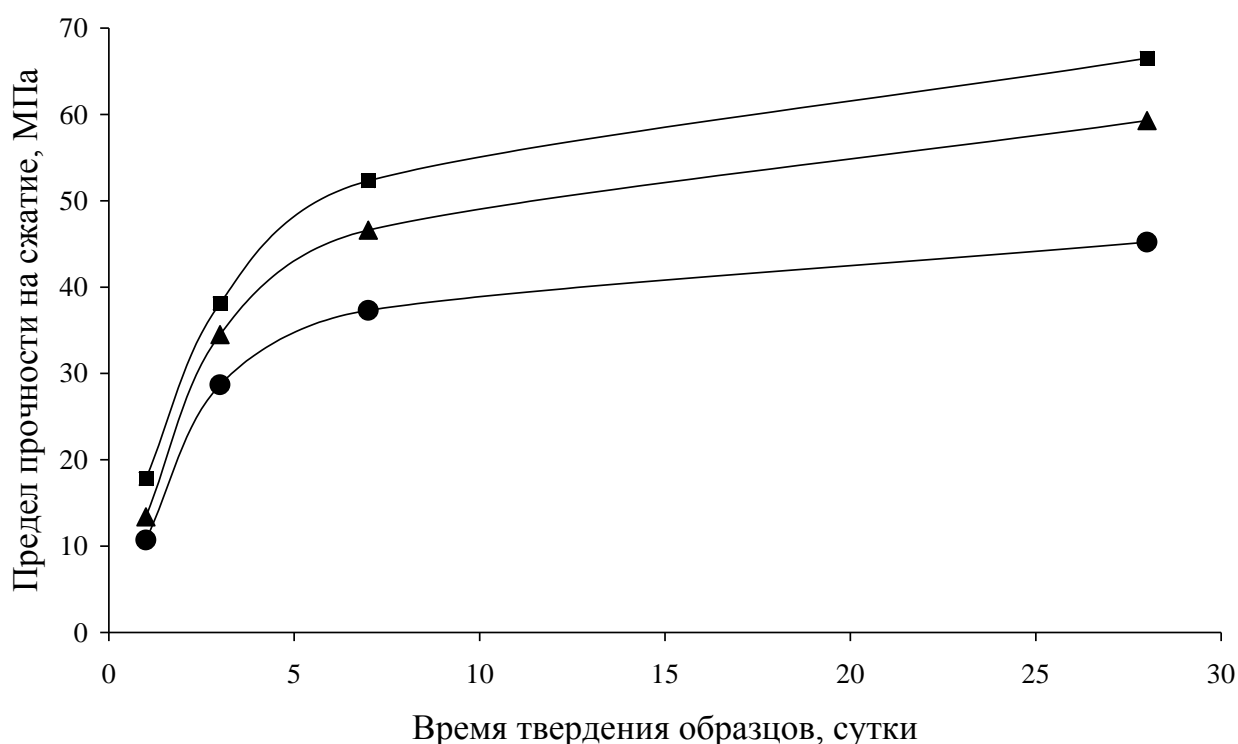
Решение отмеченных задач предусматривало первоначальные испытания лабораторных образцов в реальных условиях промышленного производства магния, а в последующем – изготовление из оптимального состава бетона угловых блоков и разделительной шторы с монтажом этих изделий в промышленный электролизер с экспериментальной футеровкой.

Отдельные технологические параметры бетонов на специальном вяжущем и шамотном заполнителе марки ШКН – 1 были исследованы с целью оптимизации (табл. 3.3, рис. 3.13).

Влияние технологических факторов на прочность бетона

Метод формования	В/Т	Предел прочности при сжатии (МПа) в возрасте (сутки)			
		1	3	7	28
Прессование (давление 50 МПа)	0,073	17,8	38,1	52,3	66,5
Виброуплотнение (виброускорение 0,2g)	0,112	13,4	34,5	46,6	59,3
Ручное трамбование	0,107	10,7	28,7	37,3	45,2

Примечание: В/Т – водо-твердое соотношение в бетоне



Условные обозначения: ■ – прессование, ▲ – виброуплотнение,
● – ручное трамбование.

Рис. 3.13. Влияние технологических факторов на прочность бетона

Как видно из представленных результатов, оптимальным методом формования является прессование. Этот метод пригоден для изготовления штучных изделий, а для изготовления крупногабаритных изделий и изделий сложной конфигурации следует применять виброуплотнение материала, которое также обеспечивает высокие прочностные характеристики.

Образцы бетонов оптимальных составов были переданы для испытаний. Проведенные испытания, показали, что по эксплуатационным свойствам все испытанные образцы не уступают лучшим импортным аналогам и являются перспективными огнеупорными материалами для применения в промышленных магниевых электролизерах.

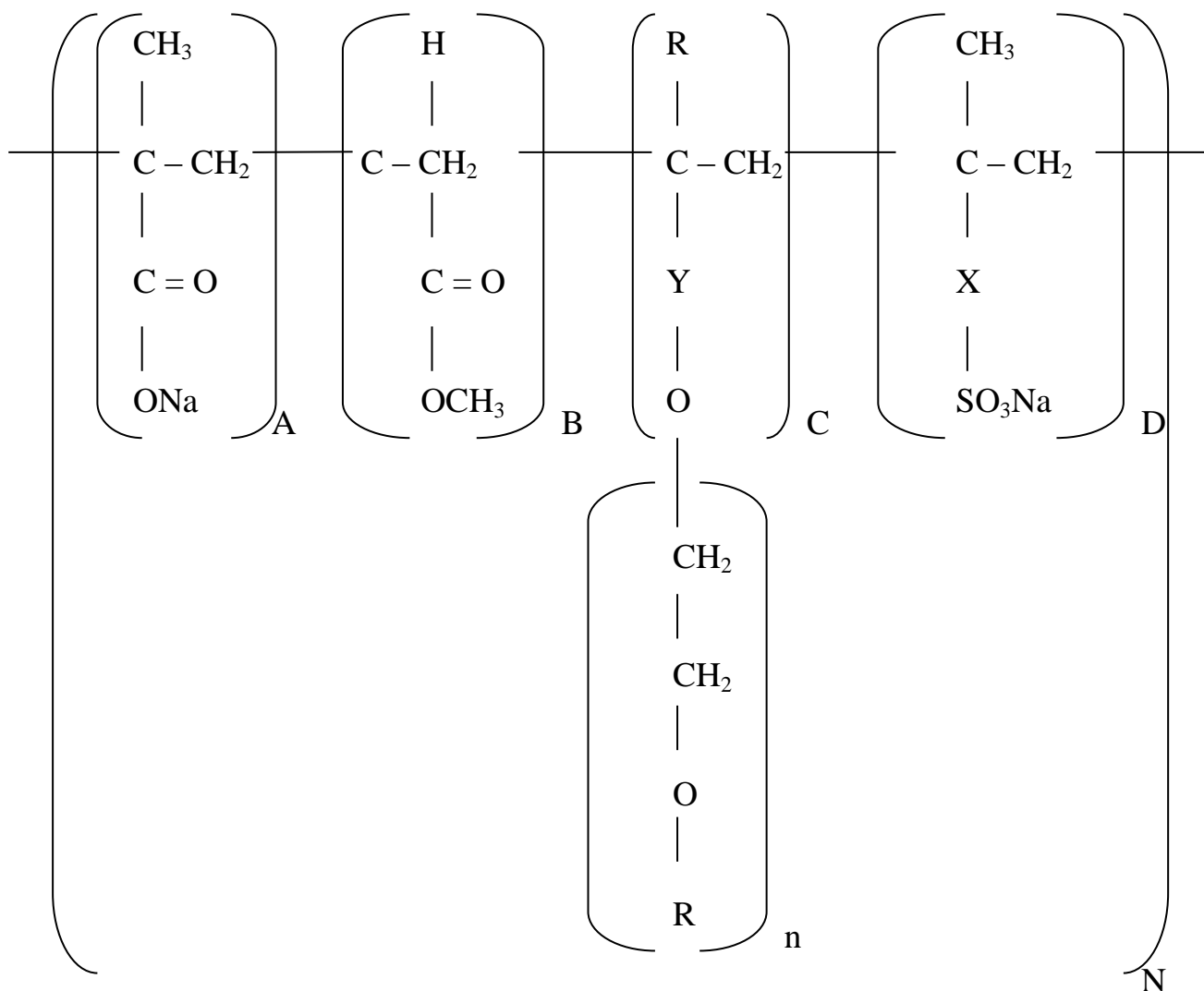
Оптимальные составы бетонов запатентованы [130]. Крупногабаритные изделия были изготовлены в 2005 г. и переданы для монтажа. Монтаж промышленного магниевого электролизера с экспериментальной футеровкой окончен в 2006 г. и он успешно эксплуатируется.

В последнее десятилетие особенно динамично ведутся работы по разработке и промышленному освоению выпуска сухих смесей для низкоцементных огнеупорных бетонов. Основной их потребитель – промышленность черной металлургии, которая активно проводит системную модернизацию теплового оборудования и технологических процессов [18; 22; 23; 28; 40; 116; 129]. Вместе с тем сухие смеси для огнеупорных бетонов полифункциональны, их эксплуатационные возможности отвечают не только конкретному применению в агрегатах черной металлургии, но и требованиям к материалам футеровок или тугоплавким изделиям других областей промышленности. Максимально полифункциональность должна проявляться в сухих смесях для низкоцементных бетонов с шамотным заполнителем, как наиболее широко распространенного материала в технологии огнеупоров [57]. Содержание вяжущего (чаще высокоглиноземистого или глиноземистого цемента), как и добавок-модификаторов, стремятся минимизировать в составе таких смесей. Минимизация количества и вида добавок-модификаторов, по возможности обладающих унифицированным действием, диктуется их высокой стоимостью и значительными затратами на равномерное распределение их малых и сверхмалых количеств в сухой смеси для огнеупорных бетонов. В связи с этим актуальным представлялось исследовать совместимость добавок-модификаторов разного типа с современными видами огнеупорных цементов и эффективность влияния таких добавок на особенности фазообразования композиций цемент-добавка в процессах гидратационного твердения и термообработки. Первичную апробацию применения наиболее оптимальных композиций планировалось провести в технологии тиглей для варки эмалевых фритт.

В исследованиях применяли добавки-модификаторы фирмы «Полипласт» (Россия): суперпластификатор «СП-1» и полифункциональный модификатор «ПФМ-НЛК». Также использовали разработанные добавки, экспериментальные партии которых выпускались в лабораторных условиях и удовлетворяли по-

требности опытных партий сухих смесей для огнеупорных бетонов за счет малого и сверхмалого их содержания. Прототипом добавки под аббревиатурой ГМ служил состав, который адаптирован для эффективного использования в композиции с высокоглиноземистым цементом. Органоминеральная добавка ГМ представляет собой продукт механо-химической активации смеси гексаметафосфата натрия, казеина и триполифосфата натрия в соотношении 1 : 1 : 2. Повышенная эффективность смеси гексаметафосфата и триполифосфата натрия в составе низкоцементных бетонов на высокоглиноземистом и глиноземистом цементе известна и доказана экспериментальными исследованиями [27; 39; 202; 209; 213]. Натрийгексаметафосфат имеет полимерную природу и известен как соль Грэхема (Graham's salt). Поэтому смесь гексаметафосфата и триполифосфата натрия проявляет свойства не только электролита, образуя двойные электрические слои на гидратируемых частицах цемента и способствуя разжижению цементного теста за счет электростатического расталкивания, но и свойства поверхностно-активных веществ: адсорбируясь на частицах цемента дополняют эффект разжижения – пластификации за счет стерического их расталкивания при разрыве циклов и ориентации образующихся линейных полимерных цепей. Казеин – природный белок со спиральной, высокомолекулярной структурой, в которой межвитковые связи гидролитически разлагаются в щелочной среде с образованием протеинов и аминокислот, являющихся носителями функциональных групп: -ОН, -OR, -NH₂, -SO₃H, -COOH. Соответственно, синергетизм казеина обеспечивается дополнительными вкладами в эффект стерического расталкивания при разжимании спиральной структуры и в электростатический эффект снижения межзеренного трения за счет адсорбции продуктов гидролитического разложения на цементных частицах. Необходимая концентрация щелочной среды обеспечивается соотношением ингредиентов в составе добавки ГМ.

Кроме того, проводился сопоставительный анализ эффективности регулирования физико-механических свойств цементного камня добавкой FS-20 и разработанной автором с аббревиатурой Sh-2 [27; 154; 213]. Добавка с торговой маркой Castament FS-20 производится в Германии фирмой «SKW Polymers GmbH». Добавки на основе поликарбоксилатов наиболее современные гиперпластификаторы и в сверхмалых количествах способны обеспечить электростатический и стерический эффекты в гидратируемом кальцийалюминатном цементе [17; 57; 111; 121; 150; 156; 190]. Химическое строение поликарбоксилатов приведено на рис. 3.14, а их применение в различных минеральных композициях с цементами является предметом многочисленных исследований [2; 16; 49; 64; 74; 104; 165; 191; 204].



Условные обозначения: X = CH₂, CH₂ – O – C₆H₆; Y = CH₂, C = O; R = H, CH₃; A, B, C, D, n, N – коэффициенты степени полимеризации.

Рис. 3.14. Химическое строение поликарбоксилатов

Во всех экспериментах добавки вводились в состав исследуемых масс с водой затворения. Образцы твердели в нормальных условиях. Композиции с добавками СП-1, ПФМ-НЛК и ГМ содержали экспериментальный цемент.

Результаты исследований влияния индивидуальных добавок на высокоглиноземистый цемент, разработанный по экспериментальной технологии, представлены в табл. 3.4. Из представленных результатов следует, что все три добавки способствуют уплотнению цементного камня, но наиболее эффективно действует добавка «ГМ». Влияние добавок на прочностные характеристики не столь однозначно. Значения предела прочности при сжатии цемента с добавкой

«ГМ» выше соответствующих значений прочности цемента с двумя другими добавками во все сроки твердения. Добавка «ПФМ-НЛК» замедляет набор прочности, особенно в начальный период, а также значительно снижает предел прочности цементного камня к 28 суткам твердения.

Таблица 3.4

**Влияние добавок на физико-механические свойства
глиноземистого цемента**

№ п/п	Материал	Предел прочности при сжатии, МПа				П, %, (28 суток)
		1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток	
1	цемент без добавок	13	35	69	104	16,3
2	цемент + «СП-1»	28	48	74	97	13,4
3	цемент + «ПФМ-НЛК»	5	61	77	92	14,1
4	цемент + «ГМ»	20	51	79	133	11,0

Добавка «СП-1» способствует раннему набору прочности образцов, что является важным при производстве огнеупорных бетонов при опалубочном методе выполнения футеровочных работ. Кроме того, добавка «СП-1», хотя и не оказывает упрочняющего действия, но обеспечивает более высокое значение предела прочности образцов к 28 суткам твердения в сравнении с добавкой «ПФМ-НЛК» (табл. 3.4). Представленные результаты обусловили проведение дополнительных исследований, направленных на улучшение свойств добавки «ПФМ-НЛК» за счет «ГМ», вводимых в образцы в прежнем количестве, но в разных соотношениях (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Физико-механические свойства цементного камня
с добавками «ПФМ-НЛК» и «ГМ» в различных соотношениях**

Соотношение в цементе «ПФМ-НЛК» / «ГМ»	Предел прочности при сжатии, МПа				П, % (28 суток)
	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток	
2 : 1	9	46	61	63	13,3
1 : 1	12	52	70	95	10,7
1 : 2	13	42	58	79	11,6

Из полученных результатов следует, что значения предела прочности при сжатии для цемента с добавкой «ГМ» выше значений прочности для цемента с

комбинированной добавкой во все сроки твердения. Наблюдающийся эффект снижения открытой пористости слишком мал (на 0,3 %) на фоне проявляющейся деградации прочностных характеристик (на 38 МПа) в лучшей из комбинаций «ПФМ-НЛК» и «ГМ» с соотношением 1 : 1 по сравнению с индивидуальным применением добавки «ГМ».

Таким образом, комбинирование добавок-модификаторов «ПФМ-НЛК» и «ГМ» является неэффективным в любых соотношениях.

В гидратированном цементе к 7 суткам твердения образуются соответствующие кристаллогидраты и рентгенографически фиксируются оставшиеся негидратированными исходные фазы цементного клинкера (рис. 3.15). Для образцов с добавками («СП-1» – б, «ПФМ-НЛК» – в, «ГМ» – г на рис. 3.15) при том же сроке твердения отмечаются существенные изменения в процессах фазообразования кристаллогидратов клинкерных соединений. Применение любой из добавок к цементу исключает возможность образования $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который чаще всего формируется в виде рыхлой корки на зернах $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в ранние (до 1 суток) сроки гидратации, либо является продуктом перекристаллизационных процессов CaAl_2O_4 в более поздние (28 суток) сроки гидратации.

Это указывает на дополнительные возможности всех трех добавок блокировать быструю гидратацию наиболее активного соединения цементного клинкера ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), что в совокупности с сульфатным характером цемента, как основного регулятора процессов твердения за счет конкурентной кристаллизации игольчатых кристаллов этtringита в начальный период гидратации, является способствующим фактором для более полной гидратации менее активных CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 . Причем лишь «ГМ» способствует переориентировке базальных дифракционных максимумов CaAl_4O_7 в областях двойных Брэгговских углов $2\theta \approx 25$ и 32° (рис. 3.15).

Подобный эффект должен отобразиться на ориентационном росте игольчатых кристаллов CaAl_4O_7 в поровое пространство и способствовать существенному снижению открытой пористости образцов. Это обстоятельство согласуется со значениями открытой пористости для образцов с добавкой «ГМ» в сравнении с «СП-1» и «ПФМ-НЛК» (табл. 3.4).

Кроме того, штрих-рентгенограмма для образцов с добавкой «ГМ» имеет существенно большее количество дифракционных максимумов, что свидетельствует о лучшей степени развития кристаллизационного каркаса в твердеющих образцах (рис. 3.15). В соответствии с отмеченной кристаллизационной особенностью твердеющего цементного камня, следует считать закономерным проявление более высоких прочностных показателей у образцов с добавкой «ГМ».

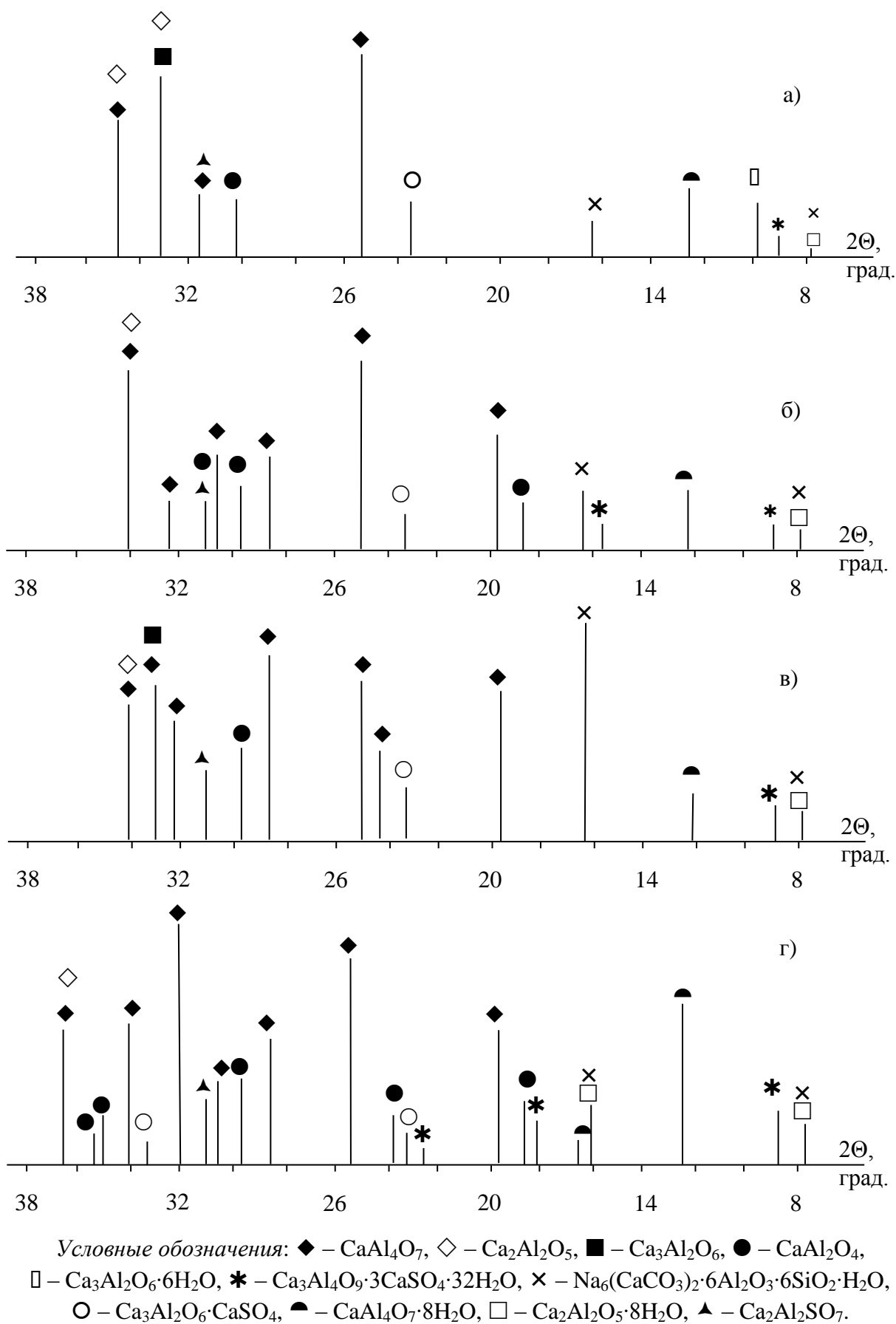


Рис. 3.15. Результаты рентгенофазового анализа (а – цемент в возрасте 7 суток, б, в, г – цемент с добавками 2 – 4-го составов (табл. 3.4))

Термогравиметрические исследования цементного камня без добавок и образцов с добавками представлены на рис. 3.16, 3.17. Для всех исследованных проб кривые DTG и кривые DTA имеют симбатный характер, слабо различающийся по степени развития тепловых эффектов и температурам их проявления. Это указывает на отсутствие кардинальных изменений в процессах фазообразования при термической эволюции материала образцов и на совместимость всех трех типов добавок-модификаторов с экспериментальным цементом. Кривые DTA на рис. 3.16, 3.17 имеют значительный эндотермический эффект со слабо изменяющейся температурой (170 – 185 °С) его экстремума, который является суперпозицией нескольких эндотермических процессов, связанных со ступенчатым характером дегидратации кристаллогидратов в составе образцов. В подтверждение ступенчатого характера можно отметить слабо различимый минимум на кривых DTA в области температур 300 – 360 °С и минимумы на кривых DTG, отвечающие наиболее существенным темпам потери массы образцов в интервалах температур 100 – 130, 140 – 160 и 295 – 310 °С.

Неотчетливо выраженный на всех кривых DTA перегиб в температурном интервале 740 – 820 °С связан с изменением характера происходящих процессов от эндо- к экзотермическим, завершаемым с началом развития экзотермического эффекта с экстремумом, находящимся в области температур 940 – 960 °С. Этот эффект отвечает, по нашему мнению, кристаллизации оксида алюминия, образовавшегося при дегидратации $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, присутствующего в левой части исследуемых образцов и неидентифицированный из-за этого в результатах рентгенофазового анализа.

Как известно [74], образование геля $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ сопровождается гидратацию $CaAl_4O_7$ по реакции:



К 7-ми суткам твердения $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$ перекристаллизовывается в $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$ (идентифицирован при рентгенофазовом анализе, рис. 3.14), а гель $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ проявляет склонность к кристаллизации в форме бемита или гидраргиллита.

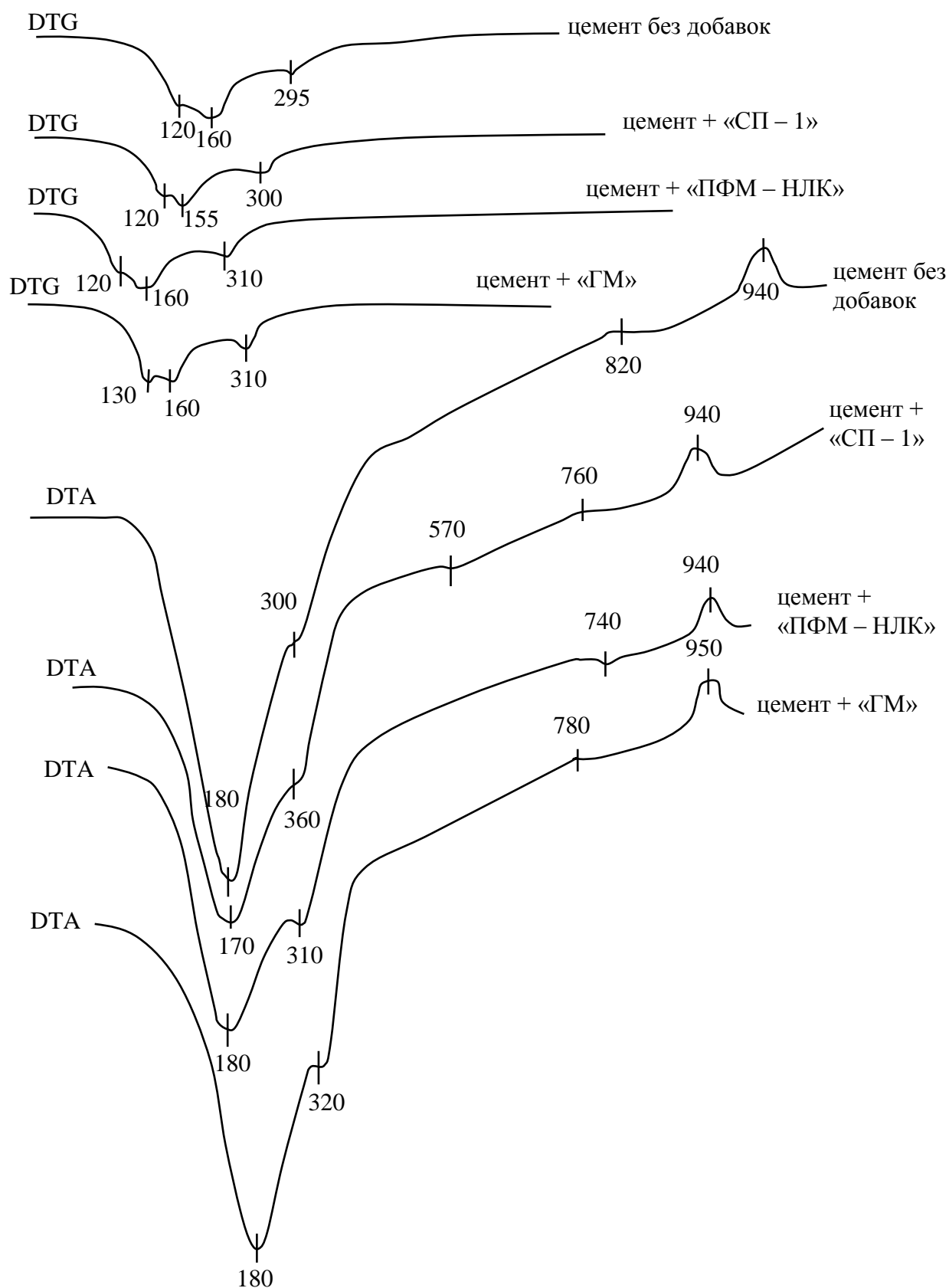


Рис. 3.16. Результаты термогравиметрического анализа цементного камня без добавок и с добавками в возрасте 7 суток

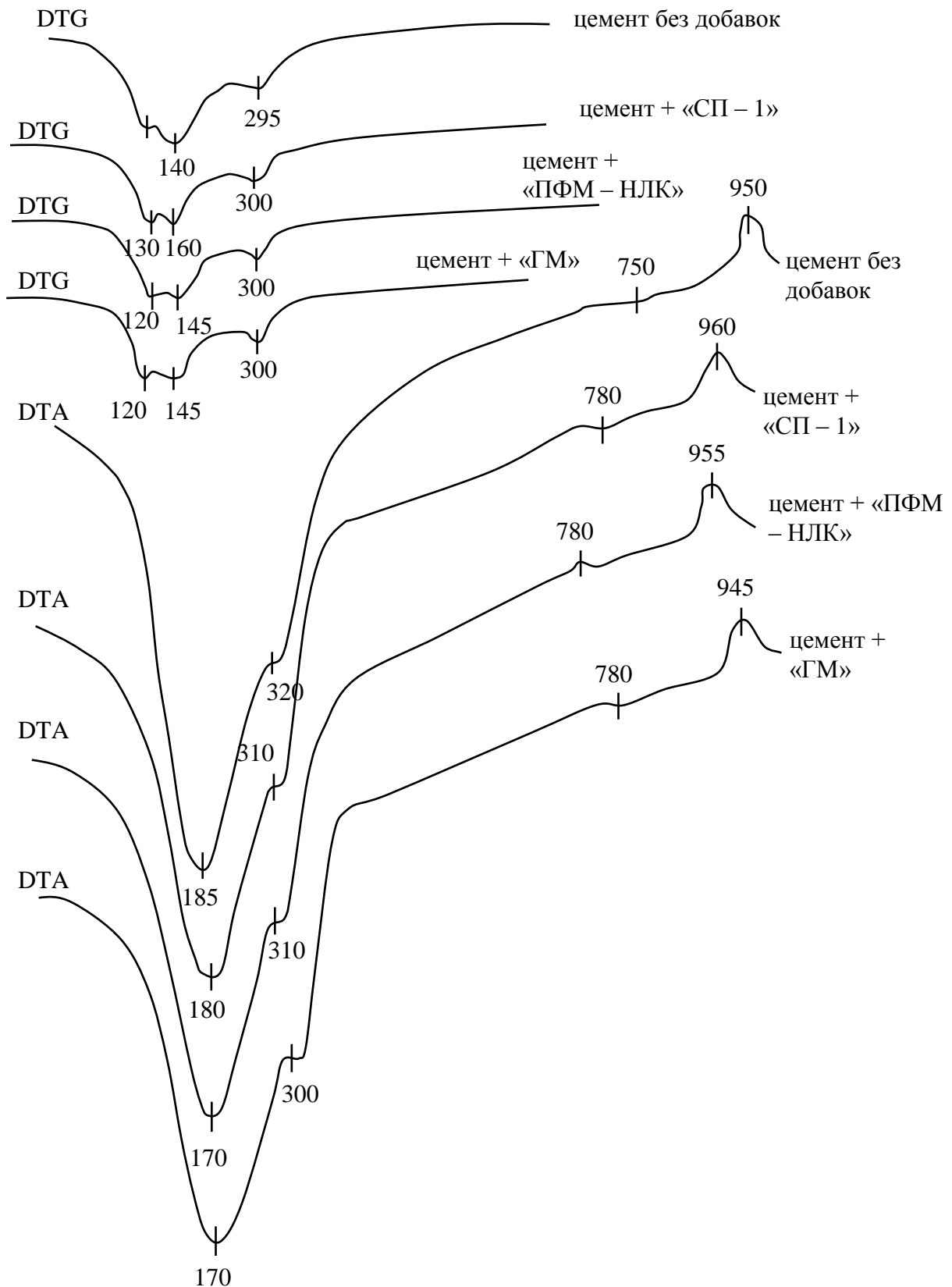


Рис. 3.17. Результаты термогравиметрического анализа цементного камня без добавок и с добавками в возрасте 28 суток

Указанные обстоятельства согласуются с вышепредставленными результатами исследований и с общими зависимостями реакций гидратации моноалюмината кальция от температуры [2]:

Температура t, °С	Реакция гидратации
< 10	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
10 – 27	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$ $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
> 27	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$
t + время	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$ $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H.$

Резюмируя изложенное, можно отметить, что разработанная добавка «ГМ» обладает преимуществами в сравнении с исследованными добавками фирмы «Полирем» (Россия) по эффективности активации гидратационного твердения огнеупорного цемента.

Определялась термостойкость бетона с шамотным заполнителем на основе экспериментального цемента с добавкой ГМ (0,3 – 4,5 масс. %) (охлаждение образцов от 1 000 °С производилось на воздухе). В результате испытаний установлено, что все образцы-кубики с ребром 20 мм по 10 шт. из бетона оптимальной гранулометрии, приготовленные методом вибролитья (виброускорение 0,25g) после 28 суток нормального твердения выдержали более 25 циклов нагрев – охлаждение, сохраняя при этом более 80 % первоначальной прочности.

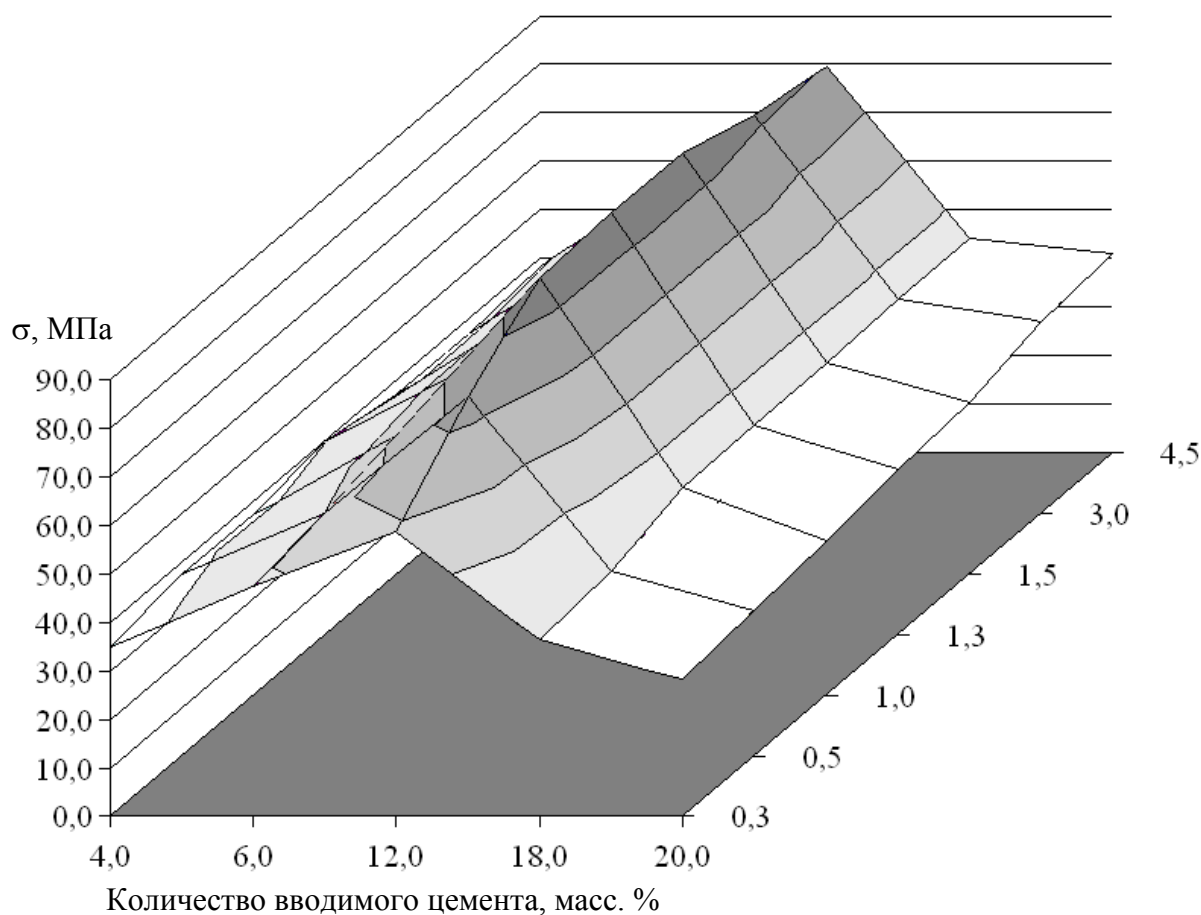
На образцах, приготовленных таким же образом, как и образцы для изучения термостойкости, исследована зависимость прочностных характеристик получаемых бетонов от количества вводимого цемента и комплексной добавки ГМ. Результаты представлены в табл. 3.6 и на рис. 3.18.

Испытания показали, что наибольшую прочность имеют образцы, количество цемента в которых составляет 12 масс. %, а количество вводимой добавки варьируется от 1,0 до 1,5 масс. %. Максимально высокие показатели прочности наблюдались у образцов, состав которых содержал 12 масс. % цемента и 1,3 масс. % комплексной добавки. Область оптимума строго определена и отмечается в узком интервале изменения значений варьируемых параметров, что указывает на необходимость точной дозировки компонентов разработанных составов бетонов.

На физико-механические свойства бетона влияют метод укладки, фракционный состав заполнителя, присутствие добавок в цементе, а также количественное соотношение цемента и заполнителя.

**Влияние количества вводимого цемента и комплексной добавки
на прочностные характеристики бетонов**

Количество добавки, масс. %	Количество вводимого цемента, масс. %				
	4,0	6,0	12,0	18,0	20,0
	Предел прочности при сжатии, МПа				
0,3	35,0	47,5	58,8	36,3	28,2
0,5	37,4	50,0	74,1	38,1	30,0
1,0	37,0	53,5	86,0	42,8	31,7
1,3	39,7	55,0	87,0	43,0	34,1
1,5	36,8	55,3	86,7	43,5	35,5
3,0	37,1	55,0	82,0	44,0	39,6
4,5	38,3	57,7	79,6	44,2	41,0



Условные обозначения: ось y – количество вводимой добавки, масс. %.

**Рис. 3.18. Зависимость прочностных характеристик
от количества вводимого цемента и комплексной добавки**

Основные физико-механические характеристики разработанных бетонов на экспериментально синтезированном цементе представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Основные физико-механические характеристики
разработанных бетонов**

Наименование показателя	Номера составов				
	1	2	3	4	5
Компоненты массы, масс. %					
Алюмосиликатный наполнитель	68,5	70,0	76,7	82,5	83,6
Синтезированный цемент	20,0	18,0	12,0	6,0	4,0
Комплексная добавка	3,5	3,0	1,3	0,5	0,4
Вода	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
Свойства полученного бетона					
Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте:					
3 суток	14,0	15,0	20,0	18,0	12,0
7 суток	25,0	27,0	35,0	34,0	23,0
28 суток	41,0	44,0	52,0	48,0	37,0
Предел прочности при сжатии после термообработки (4 ч.) при 1 350 °С, МПа	78,0	80,0	87,0	84,0	75,0
Открытая пористость, %	7,8	7,5	7,2	7,4	8,1
Термостойкость, теплосмены	> 25				
Огнеупорность, °С	1560	1570	1600	1610	1630
Температура °С начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа	1370	1400	1450	1470	1470

Из приведенных результатов видно, что при использовании комплексной добавки с увеличением содержания цемента в смеси от 4 до 12 % прочность затвердевшего бетона возрастает, а пористость снижается. Но при увеличении количества вводимого цемента свыше 12 % предел прочности при сжатии после термообработки (4 ч.) при 1 350 °С несколько снижается, хотя показатели пористости увеличиваются незначительно. Таким образом, в процессе исследований было определено, что состав под номером 3 (табл. 3.7) является оптимальным.

Для исследования механической прочности бетона при воздействии повышенных температур были изготовлены вибролитьем (виброускорение 0,25g) образцы состава 3 (табл. 3.7) размером $(4 \times 4 \times 4) \cdot 10^{-2}$ м, которые испытывались после 28 суточного твердения. Изотермическая выдержка – 4 ч. при заданной температуре, охлаждение осуществлялось вместе с печью. Результаты испыта-

ний механической прочности бетона при воздействии повышенных температур представлены в табл. 3.8 и на рис. 3.19.

Таблица 3.8

**Влияние повышенных температур
на прочностные свойства бетонов**

Температура термообработки, К	Предел прочности при сжатии, МПа	Степень разупрочнения, %
20	51	–
300	46	9,8
500	44	13,7
700	43	15,7
900	49	3,9
1100	60	–
1300	75	–
1500	92	–

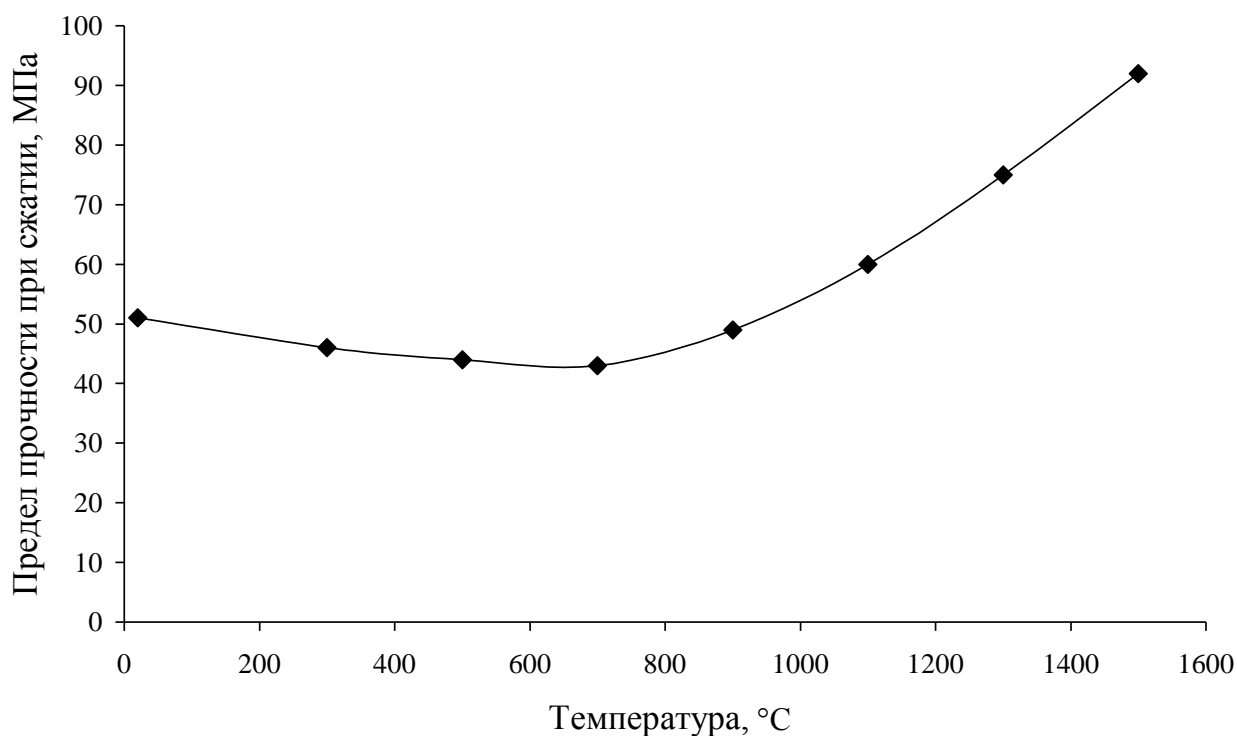


Рис. 3.19. Зависимость предела прочности при сжатии от температуры для образцов бетона оптимального состава № 3

Как видно из представленных результатов, бетон теряет прочность до 15,7 % от первоначальной. Наибольший рост степени разупрочнения бетона наблюдается в интервале температур от 300 до 800 °C. Выше 700 °C рост сте-

пени разупрочнения фактически завершается. Повышение температуры обжига от 900 °С способствует началу спекания материала с формированием плотного поликристаллического структурного каркаса, что сопровождается увеличением прочности. В этом интервале температур предел прочности при сжатии для бетона возрастает, при термообработке при 1 500 °С на 80 % в сравнении с первоначальной прочностью.

Эффективность влияния добавок FS-20 и Sh-2 проверялась в композициях с высокоглиноземистым цементом опытного цементного завода (г. Харьков). Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) для исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и срока набора прочности образцов, что отображено в графической форме соответствующими поверхностями отклика на рис. 3.20 и рис. 3.21.

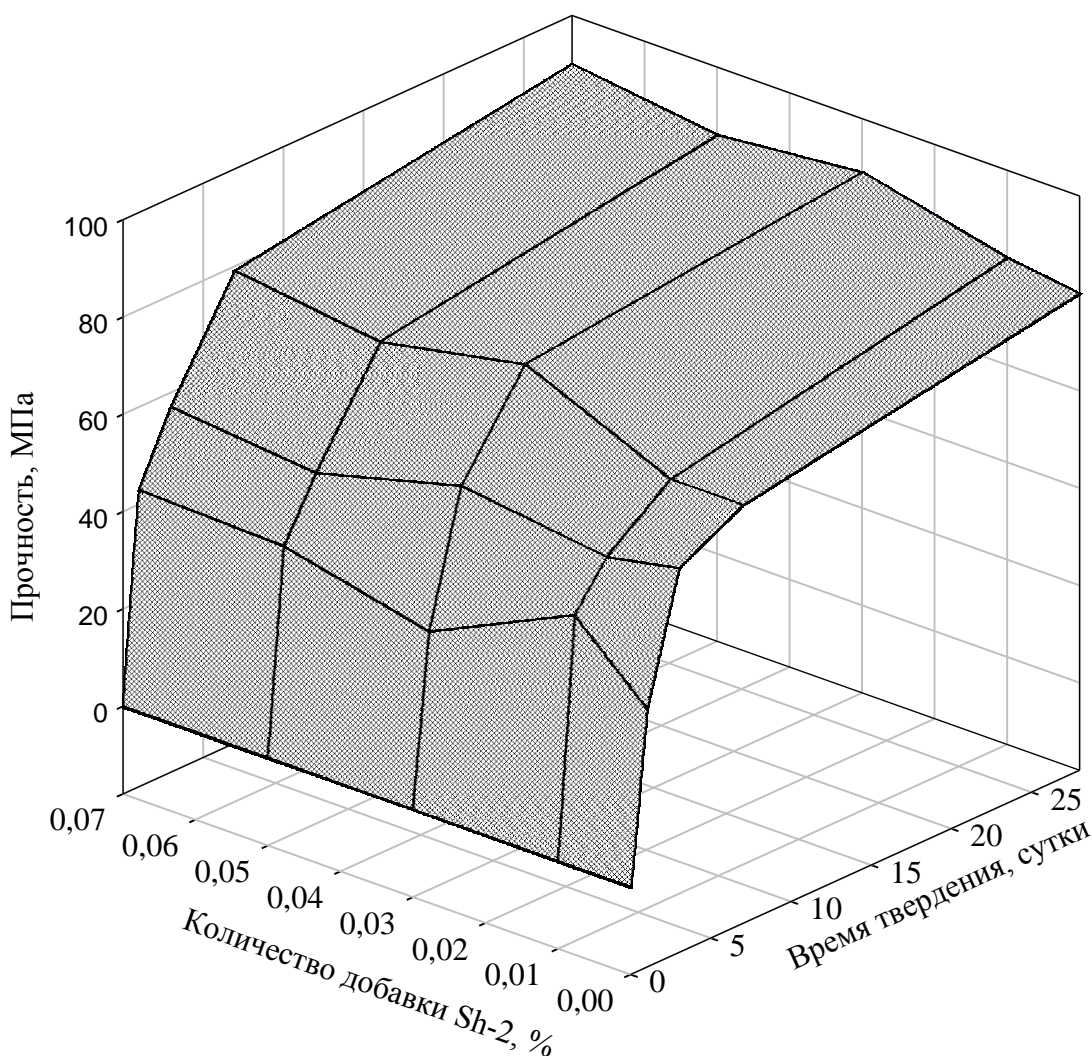


Рис. 3.20. Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки Sh-2 и сроков твердения

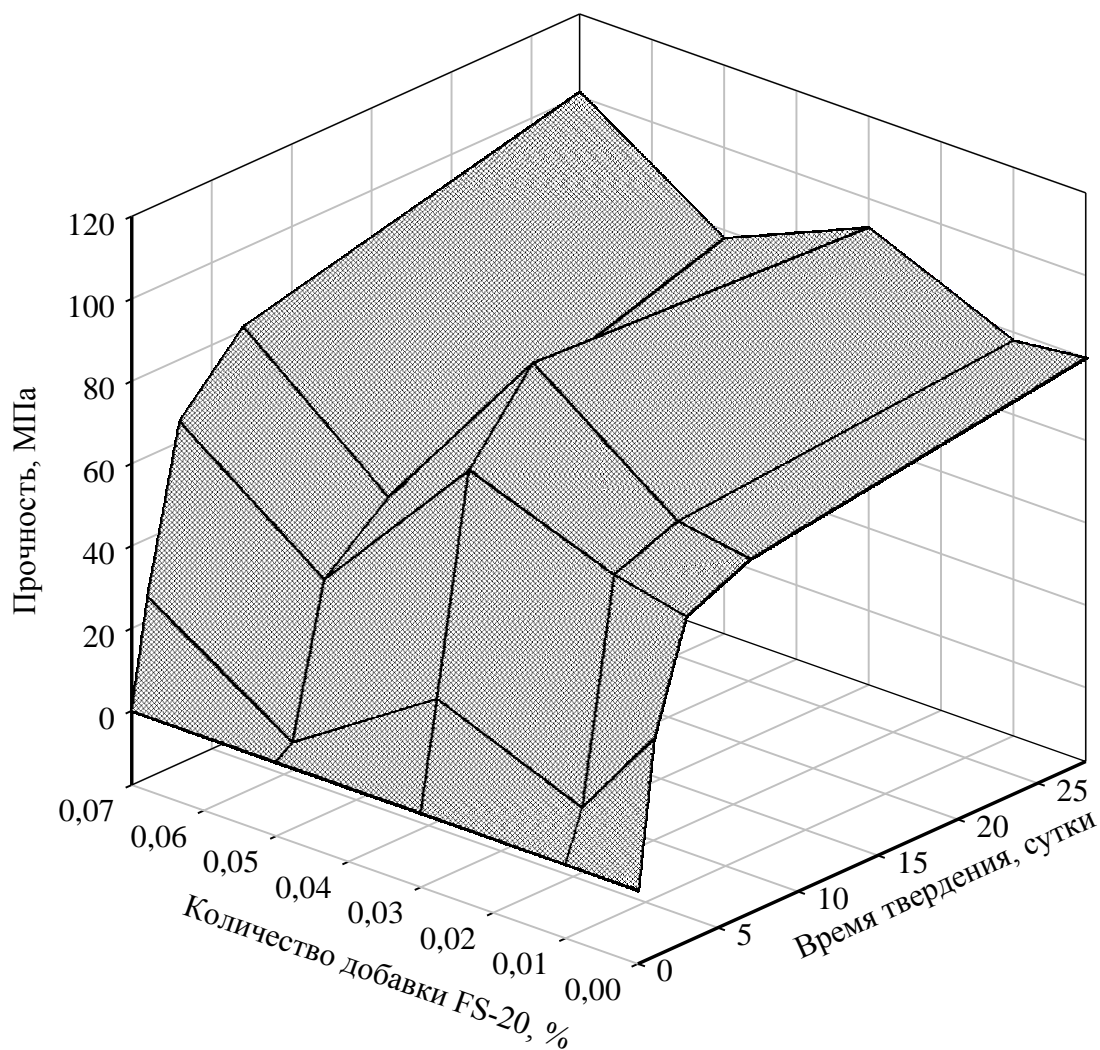


Рис. 3.21. Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки FS-20 и сроков твердения

Для экспериментальной добавки Sh-2 наблюдается закономерное повышение прочности образцов к 28 суткам твердения для всего исследованного концентрационного интервала добавки (табл. 3.9).

Отмечается удлинение сроков схватывания цементного теста, а также мало значимое влияние добавки Sh-2 в количестве 0,01 масс. % на физико-механические свойства (за исключением раннего набора прочности в возрасте 1 суток). Образцы из цемента с количеством добавки Sh-2 0,03 и 0,07 масс. % к 7 суткам твердения набирают прочность до значений, характерных для образцов из бездобавочного цемента в возрасте 28 суток. Наиболее высокая прочность к 28 суткам отмечается у образцов с 0,07 масс. % добавки Sh-2, однако, она мало отличается от прочности образцов с количеством добавки 0,03 масс. %.

Результаты экспериментов

Количество (%) и тип добавки	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч. мин.		Прочность, МПа, в возрасте, сутки			
		начало	конец	1	3	7	28
без добавки	28,00	1.35	2.50	35	61	68	80
0,01 Sh-2	27,25	1.35	2.50	49	58	68	82
0,03 Sh-2	27,00	2.05	4.45	35	62	81	89
0,05 Sh-2	27,25	1.40	3.05	42	54	75	86
0,07 Sh-2	26,75	1.45	3.15	43	57	79	90
0,01 FS 20	27,00	1.25	3.45	12	65	71	78
0,03 FS 20	26,00	1.30	3.05	26	78	97	93
0,05 FS 20	26,50	1.40	3.45	3	39	52	78
0,07 FS 20	25,00	1.10	2.20	26	65	81	101

Применение добавки Sh-2 в количестве 0,03 масс. % более целесообразно из технико-экономических соображений, учитывающих достижение нормальной густоты цементного теста при минимальном водоцементном отношении (27 %) и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлиненными сроками схватывания и гарантированным уровнем прочностных характеристик во все сроки твердения образцов (табл. 3.9).

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика (рис. 3.20) с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

Для 0,03 масс. % количества добавки Sh-2 отмечается увеличенное на 12 % значение прочности образцов к 28 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом. Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями (рис. 3.20) немонотонны и отмечаются локальные максимумы и минимумы.

Однако, спады прочности не имеют критического характера, так как лишь при 3 сутках твердения и неоптимальном количестве добавки Sh-2 отмечается спад прочности на 3 – 7 МПа по сравнению с бездобавочным цементом (табл. 3.9, рис. 3.20).

Результаты экспериментов для образцов с добавкой FS-20 указывают (табл. 3.9 и рис. 3.21), что ее различные количества также неоднозначно влияют на нормальную густоту цементного теста.

Кроме того, добавка FS-20 фактически сокращает интервал технологической пригодности цементного теста из-за сокращения срока начала его схватывания на 5 – 25 мин. (лишь для 0,05 масс. % FS-20 начало схватывания увеличивается на 5 мин.).

Это важно учитывать, так как этим показателем в технологической практике резко ограничивается возможный набор оборудования и методов, обеспечивающих удобоукладываемость при затворении водой сухих смесей для огнеупорных бетонов с использованием такого цемента и добавки.

Физико-механические свойства образцов непрогнозируемо и значительно зависят от количества добавки FS-20, что существенно ограничивает стабильность качества в зависимости от точности дозировки и равномерности распределения сверхмалых количеств добавки в объеме гетерофазной и полидисперсной сухой смеси. Указанное обстоятельство прослеживается прежде всего по тому, что 0,05 масс. % добавки FS-20 ухудшает прочностные свойства образцов, особенно в ранние сроки твердения (табл. 3.9). В то же время, условно оптимальные составы (0,03 и 0,07 масс. %) находятся по концентрации добавки FS-20 в непосредственной близости с негативно отмеченным составом. Кроме того, условно оптимальный состав 0,03 масс. % добавки FS-20 характеризуется сбросом прочности в поздние сроки твердения, что свидетельствует о несбалансированном фазовом составе продуктов его гидратации и о перекристаллизационных процессах в направлении деградации структурно-морфологических взаимосвязей. Добавка FS-20 в количестве 0,01 масс. % уменьшает начало и значительно увеличивает конец схватывания, но прочностные характеристики образцов к 28 суткам твердения имеют меньшие значения, чем для бездобавочного цемента. Все исследованные концентрации добавки FS-20 не обеспечивают набора прочности на ранних сроках твердения сопоставимой с бездобавочным цементом (табл. 3.9). В связи с жесткими требованиями многих эксплуатационщиков к возможности снятия бетонной опалубки не позже 1 суток, отмеченное обстоятельство ухудшает потребительскую привлекательность добавки FS-20 [2; 16; 104; 191].

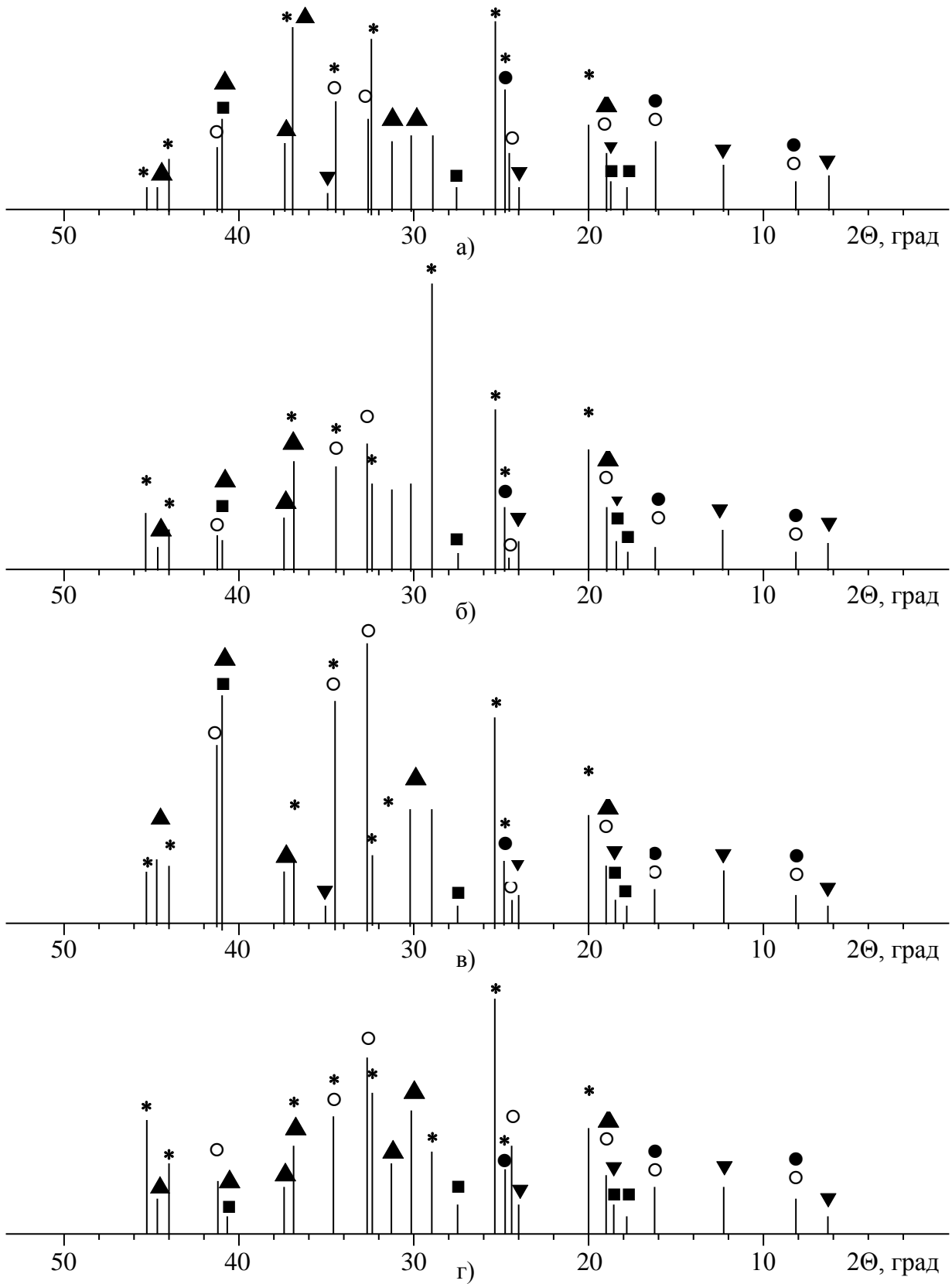
Применение добавки FS-20 в количестве 0,07 масс. % обеспечивает максимальную прочность среди всех исследованных составов (табл. 3.9), но в связи с ее импортом и высокой стоимостью, наряду с резким ограничением технологичной консистенции цементного теста короткими сроками схватывания, – не рассматривается нами действительно оптимальным. Соответствующие закономерности отмечаются в седловидном типе поверхности отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки FS-20 и сроков твердения

(рис. 3.21). Изоконцентрационные кривые начинаются при существенно более низких значениях $\delta_{сж}$ и имеют более крутой характер (немонотонный для образцов с 0,03 масс. % FS-20) возрастания, но для 0,01 и 0,05 масс. % FS-20 – до значений ниже, чем для бездобавочного цемента. Изохронологические кривые характеризуются существенно более глубокими локальными экстремумами в сравнении с аналогичными кривыми для добавки Sh-2, что отображает лучшую прогнозируемость и стабильную регулируемость физико-механических свойств для образцов из цементного теста с добавкой Sh-2. Оптимальность рассмотренных физико-механических свойств в их динамической взаимосвязи и в совокупности с ранее отмеченными технико-экономическими ограничениями обеспечивается добавкой Sh-2 в количестве 0,03 масс. %.

На рис. 3.22 представлены результаты рентгенофазового анализа гидратированного цемента в возрасте 28 суток с различным количеством добавки Sh-2 (а – 0,01 %, б – 0,03 %, в – 0,05 %, г – 0,07 %). Здесь (рис. 3.22) идентифицируются по дифракционным максимумам с межплоскостными расстояниями ($d \cdot 10^{-10}$, м) следующие кристаллические фазы: $CaAl_4O_7$ (4,44; 3,598; 3,501; 3,08; 2,715; 2,60; 2,432; 2,055; 2,002), $CaAl_2O_4$ (4,667; 2,968; 2,851; 2,432; 2,402; 2,191; 2,023), $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$ (14,16; 7,16; 4,72; 3,708; 2,554), $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$ (10,89; 5,46; 3,598), $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ (4,99; 4,84; 4,72; 3,231; 2,204), соединение ряда канкринит-вишневит со структурой, подобной канкриниту $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3) \cdot 2H_2O$ (5,46; 3,645; 2,74; 2,60; 2,187).

Представленные штрих-рентгенограммы отображают интенсивности дифракционных максимумов кристаллических соединений в продуктах гидратации и подтверждают основные представления о закономерностях изменения физико-механических характеристик исследованных образцов в зависимости от количества добавки Sh-2. Наличие этtringита – $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 31H_2O$ обусловлено спрогнозированными условиями его синтеза с игольчатой морфологией кристаллов и армированием нежесткой коагуляционно - кристаллизационной структуры цементного камня на начальных стадиях гидратации. Этим обстоятельством обусловлены ранний набор прочности цементного камня и благоприятные условия для постепенного и более полного гидратирования основных клинкерных фаз цемента.

Важное влияние на полноту гидратационных процессов и достижение высоких прочностных характеристик оказывают катионы щелочных металлов.



Условные обозначения: * – CaAl_4O_7 , ▲ – CaAl_2O_4 , ▼ – $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 ■ – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, ● – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ○ – $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 3.22. Штрих-рентгенограммы исследованных образцов

С их участием инертный к гидратации геленит, присутствующий в цементе из-за примесей кремнезема, вовлекается в сложные обменные химические взаимодействия с образованием щелочных алюмосиликаткальциевых гидросульфокarbonатов, в частности группы канкринита – $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.22).

Разработанная суперпластифицирующая поликарбоксилатная добавка Sh-2 эффективно регулирует физико-механические свойства экспериментального цемента в процессе его гидратации.

Оптимальное количество добавки Sh-2 составляет 0,03 масс. % и обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 12 % по сравнению с бездобавочным цементом. Добавка Sh-2 в сравнении с импортным аналогом FS-20 менее чувствительна к погрешностям в дозировке, значительно удлиняет начало и конец сроков схватывания, а также обеспечивает требуемый уровень прочности цементного камня в возрасте 1 суток твердения.

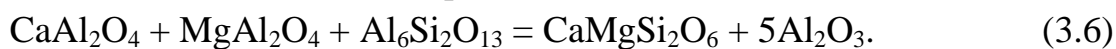
Низкоцементные бетоны для тиглей варки эмалевых фритт готовили на основе полифракционного наполнителя из шамота ШКН-1 (фр. 0 – 2,5 мм) и вышеописанных композиций: высокоглиноземистый цемент – добавка Sh-2, экспериментальный цемент – комплексная добавка ГМ.

Изготовление тиглей осуществляли методом вибролитья в специально разработанные и изготовленные разборные металлические формы. Оптимальность реологических характеристик бетонных смесей отрабатывалась в интервале виброускорений 0,13 – 0,37g (где g – ускорение свободного падения) с учетом массы и конструктивно-габаритных характеристик металлической формы и крепежной оснастки. Водотвердое отношение в бетонах соответствовало 0,1 – 0,2, а водоцементное отношение находилось в пределах 0,26 – 0,31. Для смазки металлических форм применяли технический солидол. Распалубку отлитых тиглей проводили через 12 – 16 часов, что гарантированно обеспечивало необходимую прочность сырца и бездефектность отливок. До начала обжига сырец тигля подвергался сушке в естественных комнатных условиях не менее суток. Обжиг проводили в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями, средняя скорость нагрева составляла не более 7 °С/мин. до 1 370 – 1 420 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре 2,5 – 3 ч., охлаждение не регулировалось и осуществлялось вместе с печью. Для повышения степени муллитизации и уменьшения количества стеклофазы использовали теоретически спрогнозированный и экспериментально проверенный технологический прием – изотермическую выдержку при 910 °С в течение часа.

Прогнозирование возможного реакционного взаимодействия основных фаз цементного клинкера (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , MgAl_2O_4) с соединениями шамот-

ного заполнителя ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, SiO_2) осуществляли в соответствии с результатами термодинамических расчетов значений ΔG для твердофазных реакций с образованием анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) в качестве одного из конечных продуктов.

Моделирование целевого синтеза анортита представлялось перспективным в связи с его высокой стойкостью при коррозионном воздействии щелочей [206]. Теоретические выводы подтверждаются результатами рентгенофазового анализа. По результатам рентгенофазового анализа порошковых проб материала от обожженных при 1 370 °С (3 ч. выдержки) тиглей, изготовленных с применением высокоглиноземистого цемента, фиксируются дифракционные максимумы кристаллических фаз, присутствующих в шамотном заполнителе и цементе, а также новообразований: анортита, идентифицированного по межплоскостным расстояниям d , нм (в порядке убывания интенсивности): 0,3200; 0,3180 и 0,4052 и твердого раствора на основе геденбергита ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$). Однозначную идентификацию геденбергитовых твердых растворов затрудняет маскировка его дифракционных максимумов (d , нм: 0,1756; 0,2133; 0,2534; 0,2967) за счет наличия аналогичных рефлексов у CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Кроме того, дифракционный максимум при $d = 0,2552$ нм имеет малую интенсивность и его можно принять за характеристический лишь условно, учитывая отличие от табличного значения по данным [246] и диагностическое соответствие геденбергиту по сведениям [195]. Дополнительным доводом по правомерности идентификации геденбергита служил факт окрашивания материала тигля в оливково-буроватый цвет, а обожженных при аналогичных условиях образцов на основе гидратированного в течение 28 суток высокоглиноземистого цемента – в черный цвет, что характерно для твердых растворов на основе геденбергита. Присутствие в фазовом составе материала тиглей геденбергитовых твердых растворов не рассматривалось в качестве фактора, снижающего коррозионную стойкость, так как известна [44] его нерастворимость в минеральных кислотах за исключением HF. В образцах материала обожженных при 1 420 °С (выдержка 2,5 ч.) тиглей, изготовленных с применением экспериментального цемента, в качестве кристаллического новообразования идентифицирован по основным дифракционным максимумам (d , нм: 0,2983; 0,2513; 0,3210) диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Возможная причина его образования – взаимодействие шпинели и монокальциевого алюмината (входящих в состав клинкерных фаз специального цемента) с муллитом шамотного заполнителя по реакции:



Образцы бетона в форме кубиков с ребром 20 мм, изготовленные ручной трамбовкой на основе оптимальных фракционных составов, имели предел

прочности при сжатии после 28 суток твердения на воздухе, МПа: 36,7 и 48,3 для составов на ВГЦ и экспериментальном цементе, соответственно. Открытая пористость имела соответствующие значения: 21,6 и 18,3 %. Максимальное разупрочнение материала тиглей этих составов отмечено после выдержки при 800 °С (1 ч.), %: 24 и 19. После обжига при 1 420 °С (выдержка 2,5 ч.) предел прочности исследуемых образцов составил 37,3 и 50,1 МПа, соответственно. Температура начала деформации – 1 370 и 1 410 °С, огнеупорность 1 560 и 1 610 °С, соответственно.

На основе оптимальных составов изготовлены экспериментальные партии тиглей для варки эмалевых фритт. По результатам испытаний при контрольных варках белой покровной и серой грунтовой эмалей марок ЭСП-117П и ЭСГ-4/ЛГ следов механического и коррозионного разрушения, а также локальных прогаров после пятикратных варок при 1 450 °С (загрузка эмалевой шихты в разогретый до 1 370 °С тигель, время варки при максимальной температуре до 1,5 ч.) не отмечено, средняя толщина остаточного слоя гарнисажа на стенках около 0,9 мм.

Были также проведены испытания полученных тиглей на коррозионную устойчивость с помощью тигельного метода. Молотую фритту эмали (< 0,063 мм) засыпали в предварительно обожженный тигель и плавил при 820, 1 000, 1 050, 1 300 °С, выдержка 30 мин. После остывания тигля его разрезали алмазным инструментом через центр углубления. По результатам выполненных петрографических исследований образцов тигля после службы установлено (рис. 3.23 – 3.26), что внешне образец имеет обломочную структуру, обусловленную наличием белых, светло-серых и желтовато-серых зерен заполнителя в серой тонкозернистой связующей массе. Образец прочный, хорошо спеченный. Для исследования под микроскопом структуры образца и фазового состава были изготовлены прозрачный аншлиф и полированный шлиф.

Исследования под микроскопом показали, что зерна заполнителя представляют собой хорошо спеченный каолиновый шамот. Степень муллитизации шамотных зерен – средняя (слабо реагируют на поляризованный свет в проходящем свете). Часто в зернах шамота присутствуют сильно трещиноватые зерна кварца. Связующая масса представлена продуктами реакции мелких зерен шамота и расплава реагента в виде стекловидного вещества с переменным показателем преломления от 1,503 до $1,518 \pm 0,002$.

Контакт стекловидного вещества и зерен шамота плотный, без следов коррозии (происходит взаимодействие стеклофазы зерен шамота со стеклофа-

зой реагента, в результате чего повышается показатель светопреломления за счет насыщения суммарного расплава оксидами Al_2O_3 и TiO_2). В результате взаимного растворения стеклофазы шамотных зерен и стеклофазы реагента (фритты) по границе зерен шамота происходит перекристаллизация муллита.

Стекловидное вещество фритты содержит игольчатые кристаллы рутила, выкристаллизовавшиеся при остывании (рис. 3.23 – 3.25).

Образцы тиглей после варки в них покровной эмали ЭСП-117П представляли довольно плотную, хорошо спеченую структуру.

На микрофотографии (рис. 3.26) видны крупные зерна заполнителя (1), находящиеся в непосредственном контакте с твердыми растворами на основе фаз высокоглиноземистого цемента (2). Зерна корунда (3) имеют неправильную трещиноватую структуру, они довольно равномерно распределены по всей площади аншлифа, также наблюдаются пленки эмали на поверхности открытых пор (4). Результатом взаимодействия эмали с материалом является образование альбитсодержащей криптокристаллической фазы. Края пор видны четко, контакт эмали с материалом плотный без следов коррозии. В закрытые поры (5) эмаль не попала, они вскрылись при разрезании тигля.

Образцы тиглей после плавки в них покровной эмали ЭСП-117П были также исследованы с помощью электронной микроскопии. На рис. 3.27 представлена структура полированной поверхности образца с наличием плотного контакта зерен шамота и связующей матрицы.

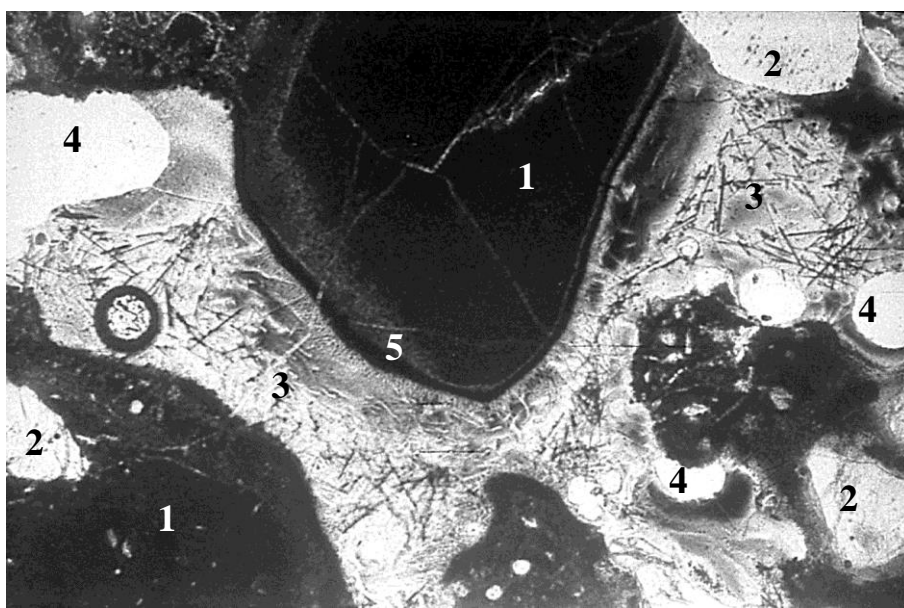
На рис. 3.28 зерно шамота (размер $\sim 20 \times 30$ мкм) в криптокристаллической матрице образца. На рис. 3.29 представлен спутанно-волокнистый характер рутила игольчатой морфологии, кристаллизующегося на контакте с материалом тигля. Очевидно, что состав эмали принадлежит концентрационной области, находящийся в поле первичной кристаллизации TiO_2 .

Изучено влияние глинистой составляющей на физико-химические характеристики огнеупорных тиглей для анализа возможности частичной или полной замены специальных цементов глиной. Образцы-кубики с ребром 20 мм готовили ручной трамбовкой, сушили при $110^\circ C$ до постоянного веса и обжигали при $1420^\circ C$. Результаты исследований представлены в табл. 3.10. Для сравнения параллельно приводятся данные оптимального состава бетона с ВГЦ – Sh-2 добавкой.



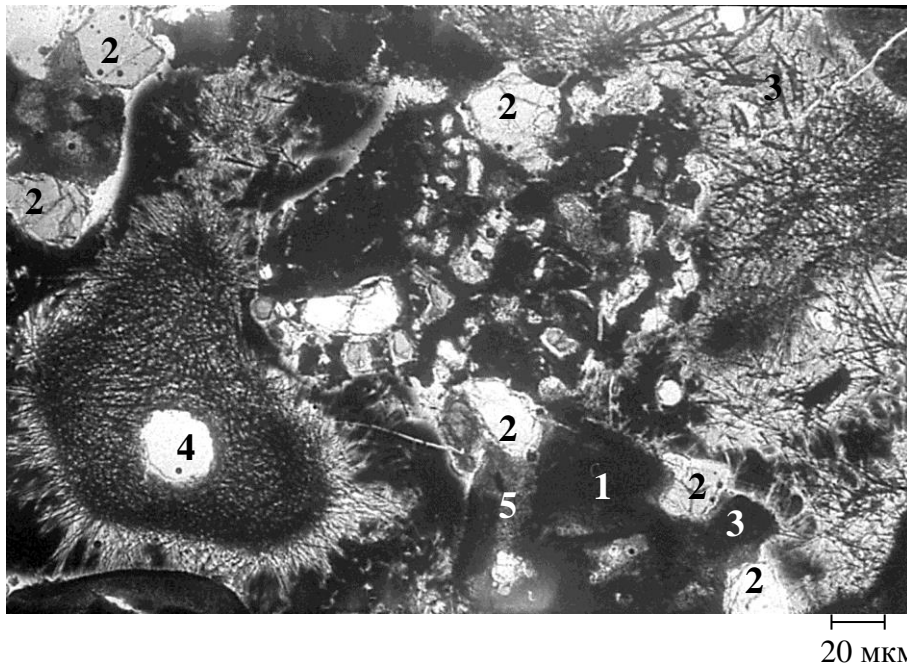
Условные обозначения: 1 – зерна шамота, 2 – зерна кварца в шамоте,
3 – стеклофаза с игольчатыми кристаллами рутила, 4 – поры.

**Рис. 3.23. Микроструктура образца после службы.
Свет отраженный. Увеличение 360^x**



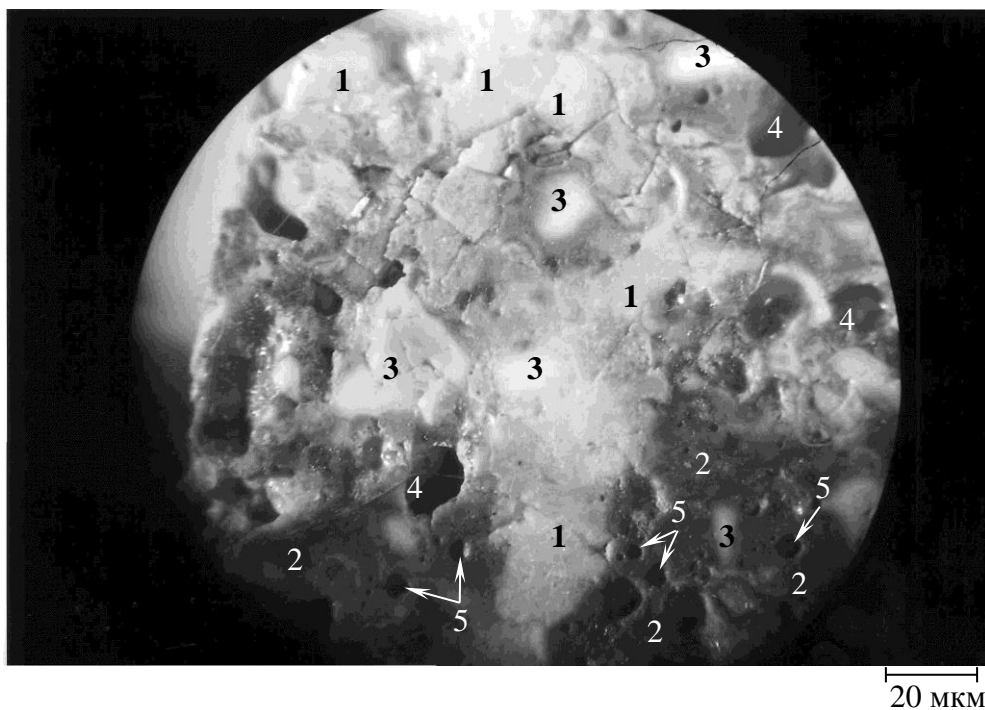
Условные обозначения: 1 – зерна шамота, 2 – зерна кварца в шамоте,
3 – стеклофаза с игольчатыми кристаллами рутила, 4 – поры,
5 – муллит в зоне реакции.

**Рис. 3.24. Микроструктура образца после службы.
Свет проходящий. Увеличение 240^x**



Условные обозначения: 1 – зерна шамота, 2 – зерна кварца в шамоте,
 3 – стеклофаза с кристаллами рутила игольчатой морфологии,
 4 – поры, 5 – муллит.

**Рис. 3.25. Микроструктура образца после службы.
 Свет проходящий**



**Рис. 3.26. Микрофотография поверхности аншлифов,
 изготовленных из тиглей после варки эмали. Свет отраженный**

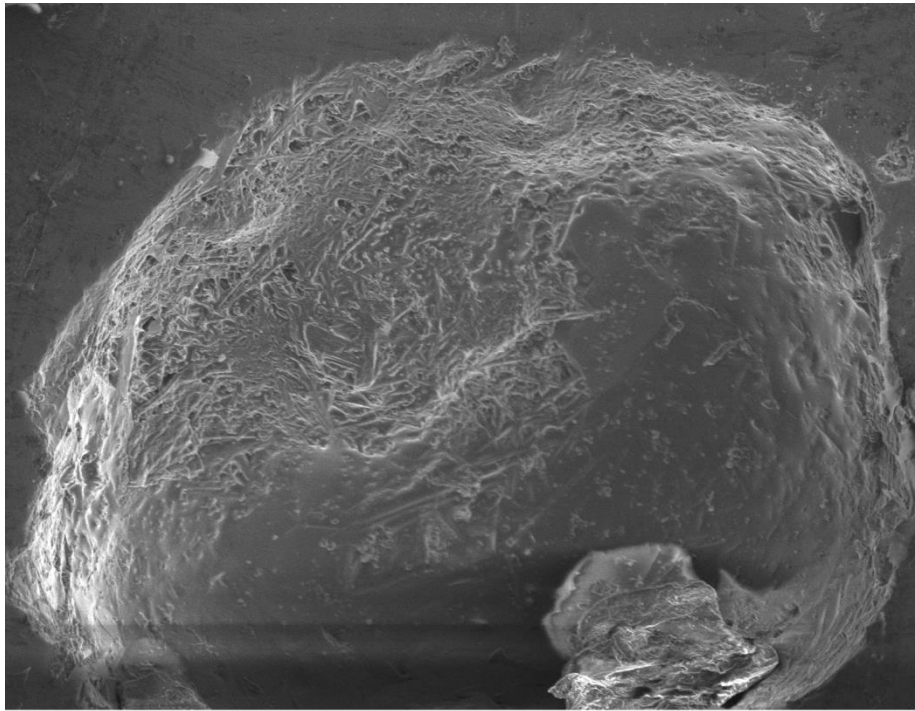
Как видно из приведенных данных (табл. 3.10, рис. 3.30) прочность образцов повышается при увеличении количества вводимой глины и достигает максимального значения у образцов, содержащих в своем составе 25 масс. % огнеупорной глины.

Но при дальнейшем увеличении количества глинистой составляющей в составе образцов значения прочности снижаются с 26 МПа при 25 масс. % глины в составе до 22 МПа при ее количестве в смеси равном 30 масс. %. Значения пористости изменяются не значительно в пределах от 14 % (при 7 масс. % огнеупорной глины в составе смеси) до 15,2 % (при 15 и 25 масс. % глины в составе образцов).

Сопоставление свойств экспериментальных шамотно-глинистых образцов с цемент-содержащими шамотными образцами показывает, что пористость экспериментальных образцов всех составов более низкая, но и прочностные характеристики также низки. В связи с тем, что для тиглей варки эмалей прочность является менее определяющим показателем, чем пористость, то целесообразным по технико-экономическим соображениям представлялся вариант замены до 90 масс. % ВГЦ на глину марки Ч-0 в составе материала тиглей.

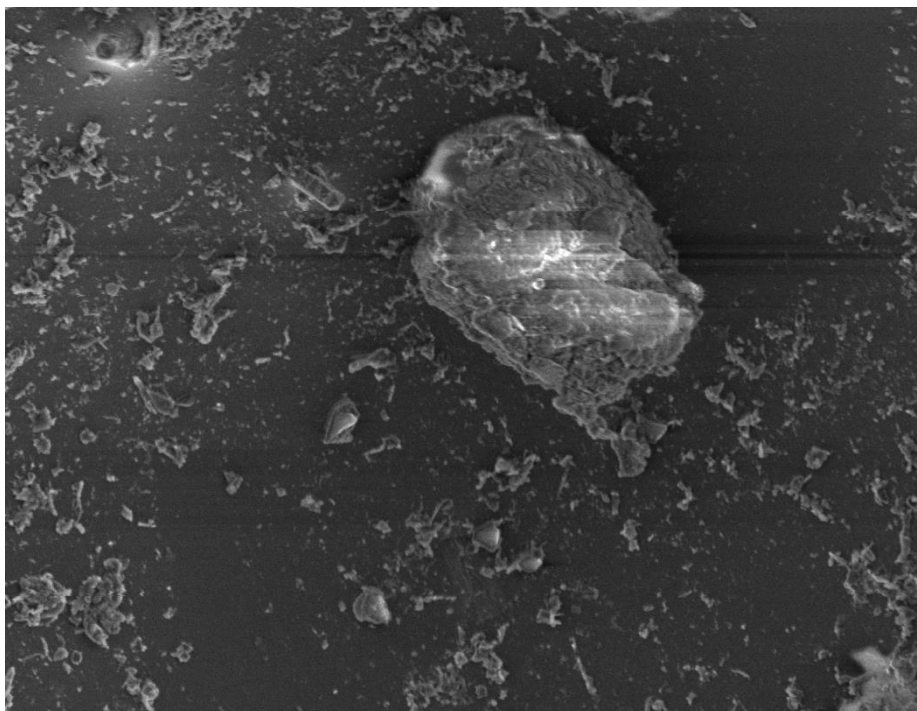
На основании полученных результатов была изготовлена экспериментальная партия тиглей для варки эмалевых фритт. В связующей части состава материала содержание ВГЦ ограничено 2 масс. %. Средняя пористость выпиленных образцов (с ребром 7 мм) из трех контрольных тиглей составила 16,1 % при прочности 35 МПа. По результатам испытаний образующийся настыв из расплава не превышает 1 мм, признаки разрушения тиглей отсутствуют. При варке фритт для покровных эмалей тигли, содержащие в своем составе свыше 25 масс. % глинистого компонента, дают слабо коричневатый оттенок эмали, а при применении тиглей, содержащих в своем составе 7 масс. % глинистого компонента, окрашивание фритт покровных эмалей не отмечается.

Значительные успехи в решении проблем черной металлургии прогнозируются за счет эффективности футеровки сталеразливочных и промежуточных ковшей. Промежуточные ковши становятся основным технологическим агрегатом из-за интенсивного развития внепечной обработки стали, при которой в нем производится большое количество металлургических операций на протяжении длительного времени и при интенсивном перемешивании. Прогрессивные технические решения конвертерного производства стали реализуются при применении в футеровке ковшей импортных теплоизоляционных и огнеупорных бетонов, наливных тиксотропных масс, торкрет-масс и ремонтных составов, которые поставляются в виде сухих смесей.



10 мкм

Рис. 3.27. Структура локального участка полированной поверхности образца бетона после плавки в нем покровной эмали



10 мкм

Рис. 3.28. Микроструктура образца бетона



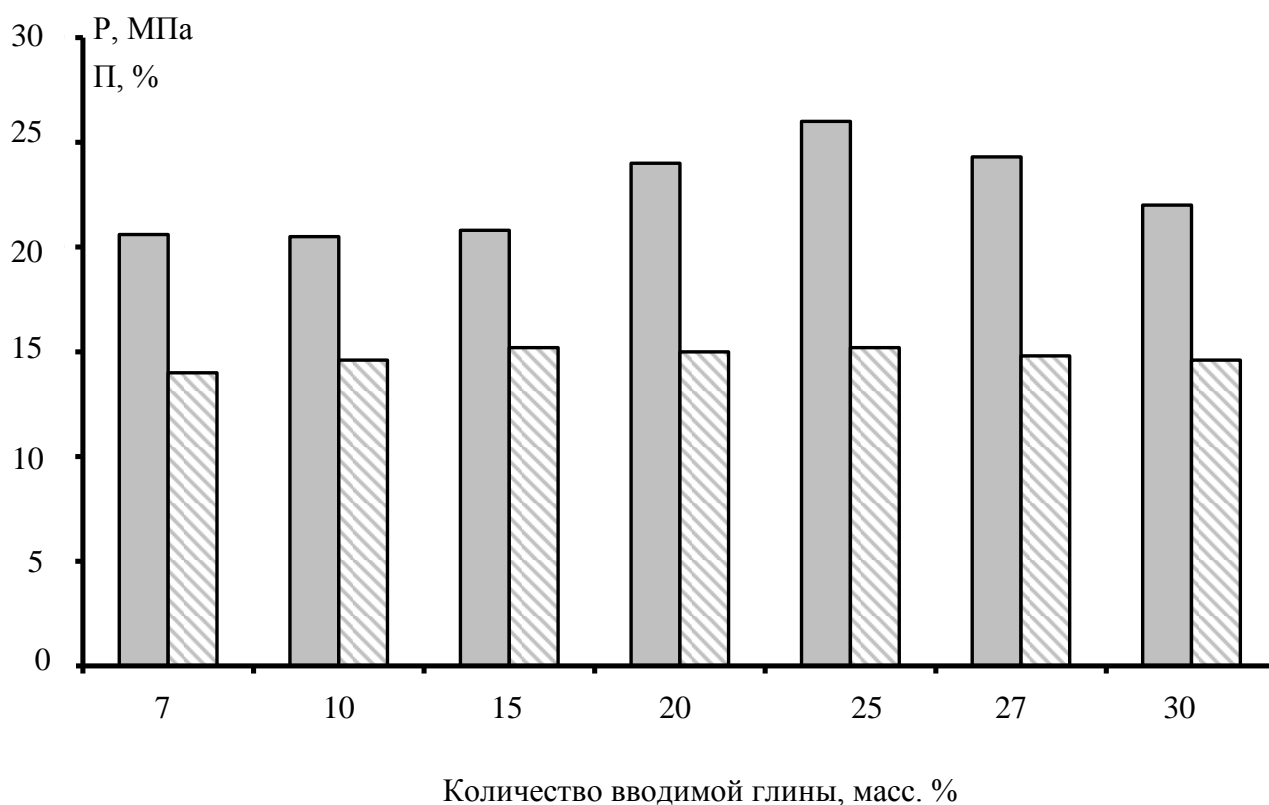
10 мкм

Рис. 3.29. Микроструктура рабочей поверхности образца тигля после плавки эмали

Таблица 3.10

Основные характеристики экспериментальных образцов

Связующее	Содержание, масс. %	Предел прочности при сжатии, МПа	Пористость, %
Цемент ВГЦ-60	12,0	48,3	18,3
Глина Ч-0	7	20,6	14,0
	10	20,5	14,6
	15	20,8	15,2
	20	24,0	15,0
	25	26,0	15,2
	27	24,3	14,8
	30	22,0	14,6





Условные обозначения: прочность , пористость 

Рис. 3.30. Зависимость прочности и пористости от количества вводимой в состав глины

Некоторые из них унифицированы по возможному способу применения – виброуплотнение, торкретирование, обмазка, набивка. Соответственно, расширяется диапазон их функционального применения и один тип сухой смеси может использоваться и для крепления фильтрационной перегородки промежуточного ковша, и для заделки продувочных фурм, и для заполнения швов. Полифункциональность таких сухих смесей обеспечивает их эксплуатацию и в других производствах, в частности, доменном и ферросплавном. Существенно повысить эффективность отмеченных технологических переделов производства стали возможно за счет импортозамены и применения отечественных сухих смесей, обеспечивающих необходимую эксплуатационную надежность монолитных футеровок на их основе.

Объектами для импортозамены являлись сухие смеси производства фирмы «Lafarge Refractories» (Германия) марок: Basacast LC 60-800 (плотный огнеупорный бетон), Licofest 40-2SP-PF (огнеупорный бетон для ремонта), Linax PSM 3 (огнеупорный бетон), Basagun ISO 15-125 (изоляционный торкретбетон),

Basatix SP 1700 (тиксотропная наливная масса), Basagun 60-500 (торкрет-бетон) и торкрет-масса Keromag LTD-75 для рабочего слоя ковша.

В состав разрабатываемых сухих смесей [6; 20; 33; 73; 115; 118; 119; 132; 182] включены сырьевые компоненты отечественного производства (за исключением периклаза, производство которого отсутствует – нет месторождений магнезита на Украине). В составах с применением глинистого компонента использовалась глина ДН-0 (табл. 3.11). Комплексный наполнитель на основе спеченного корунда, производства ПАТ «Кондратьевский огнеупорный завод» («КОЗ»), содержит до 3,5 % ZrO_2 . Использовали глиноземистый и высокоглиноземистый цемент Опытного цементного завода (г. Харьков) и лишь в некоторых опытных партиях была опробована замена ВГЦ на «ISTRA-50» (Германия). Периклазо-форстеритовый шамот готовился на «КОЗ» дроблением периклазо-форстеритового кирпича марки ПФ-1 («Пантелеймоновский огнеупорный завод», Донецкая обл.). Дистенсиллиманитовый шамот изготавливали по технологии полусухого прессования брикетов из дистенсиллиманитового концентрата марки КДСП-1 с обжигом в туннельной печи, учитывающим разработанные особенности субсолидусного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$.

Вещественный состав разработанных сухих смесей в основном описывается системой $(ZrO_2, CaO) - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и сбалансирован в соответствии с выявленными закономерностями фазовых равновесий в ее субсолидусной области. Основные свойства бетонов представлены в табл. 3.12.

В табл. 3.12 сопоставлены свойства бетонов из разработанных сухих смесей и соответствующих аналогов. Гранулометрический состав разработанных сухих смесей близок импортным аналогам и приведен в табл. 3.13.

Таблица 3.11

Вещественный состав сухих смесей

№	Корунд	Кремнезем	Периклаз	Цемент		Глина	Шамот				Волокно	
				ВГЦ	ГЦ		ШМК-77	ШКН-1	Дистен-силлиманитовый	Периклазо-форстеритовый		
1	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-
2	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
3	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-
4	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
5	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
6	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-
7	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+

Таблица 3.12

Основные физико-механические свойства образцов материалов

№	Разработанные				Импортированные			
	T _{обж.} , °C	П, %	j, г/см ³	σ _{сж.} , МПа	T _{обж.} , °C	П, %	j, г/см ³	σ _{сж.} , МПа
1	1550	17,4	2,72	90,0	1550	21,7	2,69	36,0
2	1600	33,0	2,43	52,0	1600	33,0	2,42	17,0
3	1550	4,3	2,63	115,0	1550	18,2	2,02	36,0
4	1200	30,1	1,95	12,0	1200	37,8	1,62	17,0
5	1750	19,5	2,84	92,5	1600	14,4	3,31	28,0
	1600	20,1	2,85	74,0				
6	1550	14,0	2,46	92,0	1600	5,5	2,50	51,0
	1600	32,0	2,33	12,0				
7	1630	20,9	2,65	16,1	1570	46,4	1,85	4,9

Фракционный состав сухих смесей

№	Остаток на сите, %					
	6,3 мм	6,3 – 3,15 мм	3,15 – 1,0 мм	1,0 – 0,5 мм	0,5 – 0,063 мм	< 0,063 мм
1	14,98	9,69	17,76	14,07	15,96	27,54
2	–	1,90	40,10	8,40	12,10	37,50
3	–	0,40	33,20	10,20	20,00	36,20
4	–	4,39	23,78	14,88	23,05	33,90
5	12,47	22,53	20,51	5,11	13,48	25,90
6	–	14,50	20,45	7,81	14,04	43,22
7	–	–	–	4,07	51,90	44,30

Во всех составах применялась разработанная добавка ГМ в оптимальном соотношении с цементом, а в составе № 7 – в количестве 0,05 % (сверх 100 %).

Из результатов табл. 3.12 следует, что образцы из разработанных сухих смесей по основным свойствам находятся на уровне импортных и в большинстве – превышают их по прочности, что обусловило их успешные испытания в промковшах конвертерного производства стали. Испытания сухой смеси № 5 (табл. 3.12) успешно проведены для изготовления: термостойкой футеровки рабочей зоны челночной печи для обжига электрокерамики; футеровки дымохода, скруббера и летки печи утилизации; армированных брусьев радиационной части печи в производстве водорода; безобжиговых горелочных камней для печи плавки базальта; футеровки циклонов реакторов регенерации катализаторов органического синтеза и сложнопрофильных износостойких изделий – вставок эжекторов для регенерационных установок химводоочистки.

Заключение

Концепция реализации ТОР в технологии керамики и огнеупоров обеспечивает формирование в материалах заданных комбинаций фаз в необходимых количественных соотношениях и требуемой микроструктуры за счет управления развитием химических взаимодействий и проявления специфических эффектов. Эффекты от протекания ТОР более разнообразны из-за более сложного механизма массообмена в сравнении с твердофазными реакциями других типов, что позволяет направлено регулировать отдельные свойства получаемых тугоплавких материалов и обеспечивает уникальные сочетания свойств в изделиях из них. Соответственно, достигаются эксплуатационные преимущества разработанных технологических решений в технико-экономической эффективности тепловых процессов с применением полученных материалов и изделий из них. Наряду с улучшением комплекса заранее заданных эксплуатационных характеристик разрабатываемых материалов и изделий из них могут модернизироваться существующие или создаваться новые эффективные технологические схемы производства таких материалов и изделий из них. В ранее представленных разделах 3.1 – 3.3 приведены некоторые примеры, системно отображающие достигаемые преимущества:

- Разработана гибкая технологическая схема, предусматривающая использование способов полусухого прессования, пластической штамповки и экструзии для формования заготовок и последующего производства сложнопрофильных изделий различной номенклатуры и назначения: носителей катализаторов для первой ступени паро-кислородной конверсии метана; керамических элементов для микрофльтрации и конструктивных элементов с селективным мембранным слоем для ультрафльтрации; термостойкой фурнитуры из кордиеритсодержащих материалов с повышенной высокотемпературной прочностью для вагонеточного огнеприпаса печей обжига санитарно-технической керамики – перестилочных плит, подпятников и этажерочных стоек.

- Разработаны составы и технология сложнопрофильного носителя никелевого катализатора. На основе разработок материалов системы ZrO_2 – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 по гибкой технологической схеме изготовлены крупногабаритные и сложнопрофильные изделия для микрофльтрации, а также ультрафльтрационные элементы с радиусом пор в диапазоне от 10 до 1 000 нм – для подложки кордиерито-муллитового фазового состава, а мембранный слой представлен порами с радиусом от 3 до 7 нм с модой при 3,5 нм и узким распределением по размерам.

- Разработаны сухие смеси для огнеупорных бетонов на основе преимущественно отечественных сырьевых материалов. Составы и технология сухих смесей освоены и внедрены в производство. Ассортимент сухих смесей семи составов по результатам промышленных испытаний опытных партий в сталеразливочных ковшах конвертерного цеха позволяет заменить импортные сухие смеси.

- Полифункциональность сухой смеси для низкоцементного огнеупорного бетона кордиерито-муллитового состава подтверждена по результатам его комплексных испытаний.

Безусловно, что ТОР в технологии тугоплавких неметаллических материалов лишь начинают включать в арсенал современных методов достижения целевых свойств. Вместе с тем, ожидаемые трудности при внедрении в технологическую практику реализации ТОР могут быть преодолены на основе изложенных результатов исследований и несопоставимы с открывающимися материаловедческими перспективами.

Наиболее эффективные технологические решения при разработке керамических материалов для эксплуатации в условиях воздействия комбинированных нагрузок прогнозируются для составов, способных к самоорганизации фаз и формированию диссипативной структуры. Процессы самоорганизации фазового состава и формирования диссипативной структуры керамических материалов реализуются за счет сопряжения твердофазных реакций обмена в единый механизм взаимодействия через общие стадии реакций. Сопряжение твердофазных обменных реакций развивается скачкообразно из-за бифуркационной природы подобных явлений и есть адаптационным откликом материала на критические нагрузки внешней среды, позволяющим сохранить целостность материала и его функциональные возможности при более интенсивных воздействиях. Поиск составов огнеупорных оксидных материалов, способных проявлять высшую степень адаптации к изменяющимся температурным условиям эксплуатации, целесообразно сосредоточить на трех- и четырехкомпонентных системах. При этом в поле зрения материаловедов должны в первую очередь попасть концентрационные области систем, ранее отвергавшиеся для разработок из-за отмечавшихся ТОР. Концептуальные принципы реализации эффектов от протекания твердофазных обменных реакций при разработке и получении новых керамических материалов потребуют дальнейшего совершенствования технологии, осваивающей неисчерпаемый ресурс возможностей науки в удовлетворении практических потребностей жизнедеятельности человека.

Список использованной литературы

1. Авакумов Е. Г. Кордиерит – перспективный керамический материал / Е. Г. Авакумов, А. А. Гусев. – Новосибирск : Изд. СО РАН, 1999. – 166 с.
2. Алюминаткальциевые цементы для бетонов с пониженным содержанием цемента / К. Парр, Ф. Симонен, В. Муха и др. // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 135–141.
3. Анализ субсолидусного строения системы $UO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Габелков С. В., Логвинков Д. С., Логвинков С. М. и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 1. – С. 106–109.
4. Анализ термодинамической стабильности тройных оксидов в системе $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Шабанова Г. Н., Цапко Н. С., Логвинков С. М. и др. // Вісник НТУ «ХПІ». Зб. наук. праць. – Х. : НТУ «ХПІ», 2008. – Вип. 39. – С. 165–169.
5. Анализ фазовых изменений в материалах высокобариевой области системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Цапко Н. С. и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2009. – № 109. – С. 132–138.
6. Анализ фракционного состава огнеупорных бетонов на шамотном заполнителе / Вернигора Н. К., Логвинков С. М., Шабанова Г. Н. и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 2006. – № 106. – С. 71–77.
7. Анциферов В. Н. Влияние сырьевых материалов на свойства кордиеритовой керамики / В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, С. Н. Пещеренко // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 10. – С. 20–23.
8. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. – М. : Стройиздат, 1986. – 408 с.
9. Берг К. Теория графов и ее применение / Берг К. – М. : Изд. иностр. лит., 1962. – 319 с.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К. : Наукова думка, 1970. – 544 с.
11. Бережной А. С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / Бережной А. С. – К. : Наукова думка, 1988. – 193 с.
12. Бобкова Н. М. Поправки к диаграмме состояния системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Н. М. Бобкова // Стекло и керамика. – 1992. – № 10. – С. 11–12.
13. Бражник Д. А. Субсолидусное строение системы $MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ / Д. А. Бражник, С. М. Логвинков // Физико-химические пробле-

мы в технологии тугоплавких неметаллических материалов: междунар. науч.-техн. конф., 20 – 23 сентября 2010 г. : тезисы докл. – Х., 2010. – С. 14–15.

14. Бражник Д. А. Твердофазные обменные взаимодействия между соединениями системы $MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ / Д. А. Бражник, С. М. Логвинков // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2010. – № 110. – С. 52–57.

15. Будников П. П. Синтез муллитопшинельной керамики и изучение ее свойств / П. П. Будников, К. М. Злочевская // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37. – № 8. – С. 1649–1657.

16. Василик П. Г. Новые диспергаторы (дефлокулянты) для производства огнеупорных бетонов / П. Г. Василик // Новые огнеупоры. – 2003. – № 8. – С. 28–31.

17. Василик П. Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux / П. Г. Василик, И. В. Голубев // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 24–26.

18. Вернигора Н. К. Сухі суміші на основі системи $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ для торкрет-мас та бетонів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалевих матеріалів» / Н. К. Вернигора. – Х., 2008. – 20 с.

19. Вернигора Н. К. Специфика организации фазового состава шамота / Н. К. Вернигора, С. М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 1. – С. 46.

20. Вернигора Н. К. Специфика организации фазового состава шамота / Н. К. Вернигора, С. М. Логвинков // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів: укр. науч. – техн. конф., 27 – 29 вересня 2006 г. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 94.

21. Вишнеvский В. Н. Спектральные свойства монокристаллов Al_2OSiO_4 в области 4 – 24 эВ / В. Н. Вишнеvский, Л. Н. Кулик // Оптика и спектроскопия. – 1988. – № 2. – С. 326–328.

22. Влияние количества SiC на физические, механические и коррозионные свойства бетона в системе $Al_2O_3 - SiC - C$ / Н. Эбрахим, А. Сабери, Х. Сарнулаки, Ф. Галестани-Фард // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 4. – С. 16–19.

23. Влияние количества микрокремнезема на реологию цементного теста и характеристики низкоцементного жаростойкого бетона с шамотными заполнителями / С. Гоберис, В. Антонович, И. Пундене и др. // Новые огнеупоры. – 2007. – № 3. – С. 30–31.

24. Влияние модифицирующей добавки на основные свойства огнеупорных цементов / С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 14. – С. 121–126.
25. Влияние низкотемпературного твердофазного взаимодействия на фазовый состав и микроструктуру материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ / С. М. Логвинков, В. Н. Шумейко, Н. К. Вернигора и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 12. – С. 4–10.
26. Влияние режимов обжига на степень муллитизации огнеупорной глины ДН-0 / Н. К. Вернигора, С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 2008. – Вип. 108. – С. 180–189.
27. Влияние суперпластифицирующих поликарбонатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Шумейко В. Н. и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2006. – Вип. 43. – С. 143–153.
28. Влияние фосфатных связей на свойства и микроструктуру торкрет-слоя промежуточных ковшей МНЛЗ / Х. Резайе, Ф. Арианпур, Р. Нагизаде и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 7. – С. 35–39.
29. Воздвиженский В. М. Расчет концентрации невариантных точек в тройных солевых системах / В. М. Воздвиженский // Журнал физической химии. – 1956. – Т. 40. – С. 917–920.
30. Возможности спекания ZrO_2 с добавками в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ с позиций термодинамики / С. М. Логвинков, О. Б. Скородумова, И. В. Городничева и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 2004. – № 104. – С. 114–119.
31. Волькенштейн М. В. Применение теории графов к расчету сложных реакций / М. В. Волькенштейн, Б. Н. Гольдштейн // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 170. – № 4. – С. 963–965.
32. Вольперт А. И. Дифференциальные уравнения на графах / А. И. Вольперт // Матем. сб. – 1972. – Т. 88 (130). – № 4 (8). – С. 578–588.
33. Выбор рационального гранулометрического состава безобжиговых огнеупоров / Логвинков С. М., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н. и др. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – К. : Знання. – 2011. – № 39. – С. 52–57.
34. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония / Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др. – М. : Металлургия, 1985. – 136 с.

35. Гарел Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. – М. : Мир, 1986. – 148 с.
36. Гармаш Е. П. Керамические мембраны для ультра- и микрофльтрации / Е. П. Гармаш, Ю. Н. Крючков, В. Н. Павликов // Стекло и керамика. – 1995. – № 6. – С. 19–22.
37. Глазов В. М. Основы физической химии / Глазов В. М. – М. : Высшая школа, 1981. – 456 с.
38. Глушкова В. Б. Фазовые переходы в окислах циркония, гафния и редкоземельных элементов : автореф. дис. на соиск. учен. степени. докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / В. Б. Глушкова. – Л., 1972. – 24 с.
39. Голдин Б. А. Петрогенетика порошков, керамики и композитов / Голдин Б. А., Рябков Ю. И., Истомин П. В. – Сыктывкар : Коми научный центр УрО РАН, 2006. – 276 с.
40. Голоперов Ю. Л. ООО «Метпромснаб» – весь спектр неформованных огнеупоров / Ю. Л. Голоперов, С. В. Долгих, А. С. Спицын // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 31–32.
41. Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ) / Горбань А. Н. – Новосибирск : Наука, 1984. – 226 с.
42. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : Metallurgia, 1988. – 574 с.
43. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. Л. – М. : Metallurgia, 1970. – 366 с.
44. Горшков В. С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства : справочное пособие / Горшков В. С., Савельев В. Г., Абакумов А. В. – М. : Стройиздат, 1994. – 584 с.
45. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. – М. : Высшая школа, 1988. – 400 с.
46. Гребенщиков Р. Г. Гетерогенные равновесия в силикатных и тугоплавких оксидных системах / Гребенщиков Р. Г. // В кн. «Физико-химия силикатов и оксидов» / отв. ред. М. М. Шульц. – СПб. : Наука. – 1988. – С. 7–19.
47. Деклараційний патент 29694 А Україна, МПК С 04 В 33/00. Спосіб одержання етилсилікатного зв'язуючого / Логвінков С. М., Семченко Г. Д., Тіщенко С. В.; заявник та патентотримач НТУ «ХП». – № а 19990605903; заявл. 29.05.1999; опубл. 10.09.2000, бюл. № 6–11. – 16 с.

48. Диаграммы состояния систем тугоплавких окислов / Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. и др. – Л. : Наука, 1974. – 514 с.
49. Добавки в бетон : справочное пособие / под ред. пер. с англ. В. С. Рамачандрана. – М. : Стройиздат, 1988. – 570 с.
50. Евстигнеев В. А. К обоснованию одного соотношения стационарной кинетики каталитических реакций / В. А. Евстигнеев, Г. С. Яблонский // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – Вып. 6. – С. 1549–1555.
51. Егорова Е. Ю. Структурно-минералогические особенности и технологические свойства светложущего глинистого сырья сибирского региона / Егорова Е. Ю., Вакалова Т. В., Погребенков В. М. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 12. – С. 34–40.
52. Екологічний та енергозберігаючий аспекти конверсії метану з використанням ефективного керамічного носія каталізатора / С. М. Логвінков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобизєва, та ін. // Зб. тез. доп. IV Всеукр. наук.-методичн. конф. з міжнародн. участю «Екологія та інженерія, стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій». – Дніпродзержинськ : ДДТУ. – 2002. – С. 80–82.
53. Заявка 2372034 Великобритания МПК⁷ С 04 В / «Alumina-silica ceramic having a glass phase for protecting high velocity projectiles» // Agency for Defence Development. – Опубл. 14.08.2002 / Kim Cheol-Soo, Kim Chang-Wook, Chang Soon-Nam. – НПК С 1 J.
54. Иванова А. Н. I. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакций / А. Н. Иванова // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – Вып. 4. – С. 1019–1023. – II. Открытые системы / А. Н. Иванова // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – Вып. 4. – С. 1024–1028.
55. Изменение фазового состава муллитциркониевой керамики при термоциклировании / О. Б. Скородумова, С. М. Логвинков, И. В. Городничева и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 5. – С. 2–10.
56. Исследование влияния дисперсности добавки циркона, вида и количества технологической связки на свойства изделий из моноклинного диоксида циркония / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Н. В. Пашенко и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного», 2005. – № 105. – С. 31–39.
57. Исследование возможности применения микрокремнезема низкого качества в среднецементном жаростойком бетоне с дефлокулянтom Castament FS-20 / И. Пундене, С. Гоберис, В. Антонович и др. // Новые огнеупоры. – № 9. – 2007. – С. 53–58.

58. Исследование методом ИК-спектроскопии изменения структуры каолина при нагревании / [Л. Е. Азаренкова, Н. В. Питак, Б. Н. Старшинов и др. // Сб. «Физико-химические процессы производства и применения огнеупоров». – М. : Metallurgy, 1981. – С. 54–61.
59. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{FeO}_3 - \text{SiO}_2$ в температурном интервале 1200 – 1600 К / [Шабанова Г. Н., Дейнека В. В., Логвинков С.М. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2010. – № 4. – С. 151–154.
60. Йосс Ж. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций / Ж. Йосс, Д. Джозеф. – М. : Мир, 1983. – 301 с.
61. Каграманов Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получение селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 5. – С. 2–13.
62. Каграманов Г. Г. Получение и основные характеристики трубчатых подложек керамических мембран. Часть II. Получение подложек на основе оксида алюминия методом прессования на парафиновой связке / Г. Г. Каграманов, Е. С. Лукин, И. Я. Лифшиц // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 7. – С. 6–8.
63. Каграманов Г. Г. Разработка керамических микро- и ультрафильтрационных мембран / Г. Г. Каграманов, А. С. Овсянников, Ю. И. Дытнерский // Вестник МГТИ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 1992. – № 4. – С. 25–30.
64. Кашеев И. Д. Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / Кашеев И. Д. – М. : Теплотехник, 2004. – 352 с.
65. Керамические носители катализаторов и катализаторы для проведения химических процессов очистки газовых выбросов / Е. Я. Медведовский, А.В. Федотов, В.П. Рудницкая и др. // Стекло и керамика. – 1992. – № 1. – С. 3–6.
66. Кернер Б. С. Пульсирующие «гетерофазные» области в неравновесных системах / Б. С. Кернер, В. В. Осипов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1982. – Т. 83. – № 6 – С. 2201–2214.
67. Киселева И. А. Термодинамические свойства природного упорядоченного и синтетического неупорядоченного сапфиринов / И. А. Киселева // Геохимия. – 1976. – № 2. – С. 189–201.
68. Кнотько А. В. Химия твердого тела / А. В. Кнотько, К. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 304 с.

69. Кобызева Д. А. Кинетическое моделирование твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Д. А. Кобызева, С. М. Логвинков // Вестник НТУ «ХПИ». – Х. : НТУ «ХПИ», 2001. – № 19. – С. 42–44.

70. Кобызева Д. А. Расчет характеристик предполагаемой эвтектики псевдосистемы корунд-шпинель-муллит / Д. А. Кобызева, Г. Д. Семченко, С. М. Логвинков // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. тр. ХГПУ. – Х. : ХГПУ, 1998. – Вып. 6. – Ч. 3. – С. 100–103.

71. Колебания и бегущие волны в химических системах / пер. с англ. под ред. Р. Филда, М. Бургера, А. М. Жаботинского. – М. : Мир, 1988. – 720 с.

72. Кордюк Р. А. К вопросу о тетраэдрации системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$ / Р. А. Кордюк, Н. В. Гулько // ДАН СССР. – Химическая технология. – 1964. – Т. 154. – № 5. – С. 1183–1184.

73. Коррозионностойкие тигли для варки эмалевых фритт / С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, А. Н. Корогодская и др. // Наука и технология строительных материалов. Состояние и перспективы развития: междунар. науч.-техн. конф., 25 – 26 мая 2005г. : тезисы докл. – Мн., 2005. – С. 72–74.

74. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.

75. Лекции по теории графов / В. А. Емеличев, О. И. Мельников, В. И. Сарванов и др. – М. : Наука, 1990. – 384 с.

76. Логвинков С. М. Адаптация фазового состава и структуры материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ к термическим нагрузкам / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора // Структурна релаксація у твердих тілах: міжнарод. наук.-практ. конф., 23 – 25 травня 2006 р. : тези доп. – Вінниця, 2006. – С. 257–258.

77. Логвинков С. М. Закономерности фазовых равновесий в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ в решении проблем синтеза, стабильности и применения кордиерита / С. М. Логвинков // Вісник Національного технічного університету «ХПИ». – Зб. наук. праць. – Х. : НТУ «ХПИ», 2004. – Вип. 33. – С. 127–135.

78. Логвинков С. М. Концепция управления твердофазными обменными реакциями при получении гетерофазных оксидных материалов / С. М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 28 – 29 апреля 2009 г.: тезисы докл. – Х. : Каравелла, 2009. – С. 30–31.

79. Логвинков С. М. Методы наноструктурирования при синтезе гетерофазных оксидных материалов / С. М. Логвинков // Вісник НТУ «ХПИ». – Х. : НТУ «ХПИ», 2009. – Вип. 40. – С. 13–21.

80. Логвинков С. М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Н. К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 2. – С. 2–7.
81. Логвинков С. М. Механизм фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов / С. М. Логвинков // Вестник НТУ «ХПИ». – Х. : НТУ «ХПИ», 2001. – № 20. – С. 102–106.
82. Логвинков С. М. О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 8. – С. 29–34.
83. Логвинков С. М. Обменные реакции – инструмент наноструктурирования оксидных тугоплавких материалов / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Остапенко И. А. // Вісник НТУ «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2010. – Вип. 47. – С. 91–100.
84. Логвинков С. М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$ / С. М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 6. – С. 7–15.
85. Логвинков С. М. Перестройка коннод диаграммы состояния системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и ее технологические перспективы / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 11. – С. 4–8.
86. Логвинков С. М. Периодические процессы фазообразования в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и твердые растворы сапфирина и кордиерита / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Сборник науч. трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 1999. – № 99. – С. 72–79.
87. Логвинков С. М. Релаксация упругих напряжений и повышение высокотемпературной прочности при рас паде кордиеритовых твердых растворов / С. М. Логвинков // Структурна релаксація у твердих тілах: міжнарод. наук.-практ. конф., 19 – 21 травня 2009 р. : тези доп. – Вінниця, 2009. – С. 55–56.
88. Логвинков С. М. Самоорганизация фаз и формирование диссипативных структур тугоплавких неметаллических материалов / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Бражник Д. А. // Вісник НТУ «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2010. – Вип. 66. – С. 47–57.
89. Логвинков С. М. Сопряжение твердофазных обменных реакций и процессы самоорганизации в оксидных системах / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, И. А. Остапенко // Прикладная физико-неорганическая химия: междунар. конф., 2-7 октября, 2011 г. : тезисы докл. – Севастополь, 2011. – С. 48.

90. Логвинков С. М. Сопряженные процессы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6–13.

91. Логвинков С. М. Структурно-фазовая релаксация в материалах системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при термических нагрузках / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора // Вісник НТУ «ХП». – Зб. наук. праць. – Х. : НТУ «ХП», 2006. – Вип. 44. – С. 129–135.

92. Логвинков С. М. Термодинамика сопряжения и периодического развития твердофазных обменных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / С. М. Логвинков // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Всероссийская конф., 1 – 3 декабря 2009 г. : тезисы докл. – Новосибирск, 2009. – С. 143–144.

93. Логвинков С. М. Управление фазовыми равновесиями в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ с помощью твердофазных обменных реакций / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Остапенко И. А. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 2010. – № 110. – С. 64–51.

94. Логвинков С. М. Формирование диссипативных структур при протекании периодических твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора // Зб. наук. праць МНК «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Х. : НФТЦ МОН та НАН України. – 2007. – С. 70–72.

95. Логвинков С. М. Формирование наноразмерных диссипативных структур оксидных тугоплавких материалов в обменных твердофазных реакциях / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, И. А. Остапенко // Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології: міжнарод. конф., 15 – 17 грудня 2010 р. : тези доп. – Х. : НТУ «ХП», 2010. – С. 61.

96. Логвинков С. М. Характеристики эвтектик в системе $NiO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Логвинков С. М., Бражник Д. А., Семченко Г. Д. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 5. – С. 16–18.

97. Логвинков С. М. Эффект эндотаксии в высокотемпературном упрочнении корундо-муллито-кордиеритовых композитов / С. М. Логвинков // Тез. доп. III Міжнародної НТК. – К. : Політехніка, 2004. – С. 45.

98. Логвинков С. М. Эффекты от твердофазных обменных реакций при получении гетерофазных тугоплавких оксидных материалов / С. М. Логвинков // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2009. – № 109. – С. 132–138.

99. Логвінков С. М. Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2) - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / С. М. Логвінков. – Харків, 2010. – 39 с.
100. Лукин Е. С. Проницаемая керамика с регулируемой пористостью / Е. С. Лукин, А. Л. Кутейникова, Е. М. Першикова // Тез. докл. Всерос. конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов: сырье, синтез, свойства». – Сыктывкар : Коми НЦ УрО РАН, 2001. – С. 51–52.
101. Луцык В. И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / Луцык В. И. – М. : Наука, 1987. – 150 с.
102. Луцык В. И. Расчет тройных эвтектических систем по линейным моделям поверхности ликвидуса / В. И. Луцык, В. П. Воробьева, М. В. Мохосев // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – С. 570–672.
103. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / Люпис К. – М. : Metallurgia, 1989. – 503 с.
104. Мазурак О. Т. Портландцементи з комплексними модифікаторами на основі полікарбосилатів: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 «Будівельні матеріали та виробы» / О. Т. Мазурак. – Львів, 2006. – 183 с.
105. Матвеева Ф. А. Взаимодействие циркона с окисью алюминия при высоких температурах / Ф. А. Матвеева, Т. Ф. Мелехова // В кн. «Физико-химическое исследование – алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов». – Новосибирск : СО «Наука», 1972. – С. 222–229.
106. Математическая модель автоколебательной химической реакции / А. М. Жаботинский, А. Н. Заикин, М. Д. Корзухин и др. // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 584–590.
107. Метод. вказівки до лаб. роб. «Дослідження міцності тугоплавких неметалевих матеріалів на згин» / С. М. Логвінков, Н. К. Вернигора, Ю. В. Пермяков та ін. – Х. : НТУ «ХП», 2006. – 16 с.
108. Морачевский А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Metallurgia, 1985. – 136 с.
109. Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при твердофазных обратимых реакциях / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова и др. // Тез. докл. XX Всесоюзн. совещ. по температуроустойчивым функциональным покрытиям (к 60-летию Института химии силикатов). – СПб. : ООО «Издательство «Лема». – 2007. – С. 55–56.
110. Нефедов Б. К. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти / Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. – М. : Химия, 1992. – 272 с.

111. Никифоров А. П. Добавки для бетона. Состояние и перспективы / А. П. Никифоров // Будівельні конструкції. – К. : НДІБК. – 2002. – Вип. 56. – С. 186–190.
112. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин – М. : Мир, 1979. – 512 с.
113. Новый вид огнеупоров из моноклинного диоксида циркония для футеровки печей выработки кварцевого стекла непрерывного действия / А. Г. Караулов, Т. Г. Гальченко, Н. В. Пашенко и др. // Сб. трудов по техн. химии. – К. : Украинск. хим. об-во, 1997. – С. 201–204.
114. Обменные твердофазные реакции при формировании диссипативных структур в оксидных материалах / С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, Н. К. Вернигора и др. / Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 7–8. – С. 56–61.
115. Огнеупорные массы для коррозионностойких тиглей / Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравелла, 2005. – № 105. – С. 129–136.
116. Огнеупоры для ковшевой металлургии / В. Я. Сакулин, В. П. Мигаль, А. П. Маргишвили и др. // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 43–44.
117. Опойцев В. И. Равновесие и устойчивость в моделях коллективного поведения / Опойцев В. И. – М. : Наука, 1977. – 245 с.
118. Определение термомеханических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н. и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2007. – Вип. 31. – С. 118–123.
119. Оптимизация гранулометрии шамотного заполнителя в огнеупорных бетонах и торкретмассах / Вернигора Н. К., Логвинков С. М., Шабанова Г. Н. и др. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики промышленности: междунар. науч. – техн. конф., 26 – 27 апреля 2006 г. : тезисы докл. – Х., 2006. – С. 11.
120. Оптимизация составов этилсиликатных связок для получения огнеупорных материалов / Л. П. Гуренко, С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко и др. // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2003. – № 2. – С. 80–84.
121. Особенности гидратации и твердения цементных систем с суперпластификаторами на основе акрилатов / Чистяков В. В., Гоц В. И., Гелевера О. Г. и др. // Строительные материалы и изделия. – 2004. – № 4. – С. 8–12.
122. Особенности организации фазового состава и структуры керамического носителя никелевого катализатора / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко,

Д. А. Кобызева и др. // Всероссийский симпозиум ХИФПИ-02. Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование. – Хабаровск : Дальнаука, 2002. – Т. 1. – С. 134–135. (В 2-х томах).

123. Отходы – ценное сырье для промышленности строительных материалов / Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Логвинков С. М. и др. // Мат. III Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблем отходов», (г. Харьков, 7 – 8 февраля 2006 г.). Независимое агентство экологической информации. – ЧП «Попов А. I.». – 2006. – С. 106–107.

124. Оценка эксплуатационной надежности бетонов на основе специальных барийсодержащих радиационностойких цементов / Шабанова Г. Н., Хлапова Н. П., Логвинков С. М. и др. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков : Фолио, 2004. – № 15. – С. 228–236.

125. Очагова И. Г. Тенденция развития мировой огнеупорной промышленности / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 11–12.

126. Павлов В. Ф. Синтез кордиерита из низкотемпературных масс на основе магнийсодержащих материалов / В. Ф. Павлов, З. О. Немченко, В. С. Митрохин // Стекло и керамика. – 1978. – № 1. – С. 21–24.

127. Палатник Л. С. Научные основы технологии сплавов и пленочных материалов / Палатник Л. С. – Х. : ХПИ, 1987. – 52 с.

128. Палатник Л. С. Физика и химия фазовых превращений / Палатник Л. С. – Х. : ХПИ, 1992. – 156 с.

129. Парр К. Новые виды плотных огнеупорных бетонов на алюминаткальциевой связке с улучшенными укладочными свойствами / К. Парр, П. Гудовских, К. Вохмаер // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 39–40.

130. Пат. 38516А Україна, МПК⁷ С 04 В 35/10 Шихта для виготовлення футеровки / Логвінков С. М., Шляхов С. О., Бакулін Є. М. та ін.; заявники і власники – автори. – № 2000074257; заявл. 17.07.2000; опубл. 15.05.01, Бюл. № 4.

131. Пат. 43448 Україна, МПК⁷ С 04 В 28/00, 28/04 Гідроізоляційна композиція / Логвінков С. М., Тарасенко В. М., Духовний О. Р.; заявники і власники – автори. – № 98126820; заявл. 23.12.98; опубл. 17.12.01, Бюл. № 11.

132. Пат. 80369 Україна, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18. Вогнетривка маса / Вернигора Н. К., Логвінков С. М., Тищенко С. В. та ін.; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – № 200605903; заявл. 29.05.2006; опубл. 10.09.07, Бюл. № 14. – 16 с.

133. Пат. 6117377 США МПК⁷ С 04 В / «Production method of cordierite ceramic honeycomb structure» // NGK Insulators Ltd. – Опубл. 12.09.2000. – Приоритет 19.08.1997. № 9 – 222353 (Япония) / Makino Kyoko, Kotani Wataru. – НПК 264/177.11.

134. Періодичні реакції в системі $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при регулюванні фазового складу матеріалів у процесі їх синтезу / Логвінков С. М., Кобизєва Д. А., Шляхов С. О. та ін. // Сучасні проблеми неорганічної хімії : I Всеукр. конф. : тези доп. – К., 1999. – С. 25.
135. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів / Логвінков С. М., Семченко Г. Д., Кобизєва Д. А. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 341–345.
136. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы / Петров Ю. И. – М. : Наука, 1986. – 368 с.
137. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
138. Потапенко С. В. Физико-химическое изучение каолинов и глин: распространение огнеупорных глин на территории УССР / С. В. Потапенко, М. Н. Ключников. – М. : Гос. изд. геолог. лит., 1940. – 247 с.
139. Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах / Логвинков С. М., Семченко Г. Д., Шабанова Г.Н. и др. // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 11. – № 3. – 2010. – С. 723–732.
140. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 34–40.
141. Прогнозирование фазового состава в простых и сложных взаимных системах тугоплавких оксидов / Логвинков С. М., Бражник Д. А., Корогодская А. Н. и др. // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: Українська науково-технічна конференція, 11–12 жовтня 2011 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 9.
142. Процессы фазообразования в соосажденных алюмосиликатных шихтах / Н. М. Бобкова, И. В. Каврус, Н. Ф. Поповская и др. // Белорусский государственный технологический университет. Вісці НАН Беларусі. – Сер. хім. наук. – 1999. – № 2. – С. 118–121.
143. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы $CaO - MgO - Al_2O_3$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 2. – С. 2–6.
144. Разработка носителя блочного катализатора для восстановления NO_x / В. И. Тошинский, М. И. Ворожбян, Г. Д. Семченко и др. // Труды МНТК

«Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье». – Харьков ; Мишкольц ; Магдебург : ХГПУ, 1997. – Ч. 4. – С. 156–159.

145. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А. Н. Казаков, В. А. Мокрицкий, В. Н. Романенко и др. ; под. ред. В. Н. Романенко. – М. : Металлургия, 1987. – 136 с.

146. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под. ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л. : Недра, 1983. – 359 с.

147. Рогинский С. З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории / С. З. Рогинский. – М. : Наука, 1979. – 416 с.

148. Ромашин А. Г. Силикатные материалы в объектах новой техники / А. Г. Ромашин // Тр. МНТК «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее». – М. : ГНЦ РФ ОНПП «Технология». – 2003. – Т. 1. – С. 97–107.

149. Рыщенко М. И. Исследование процесса спекания керамических масс / М. И. Рыщенко // Стекло и керамика. – 1969. – № 2. – С. 23–25.

150. Саницкий М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / М. А. Саницкий. – К. : УМК ВО, 1990. – 64 с.

151. Семченко Г. Д. Роль золь-гель процесса в формировании конструкционной керамики с комплексом заданных свойств и структуры / Г. Д. Семченко, С. М. Логвинков, С. А. Шляхов // Тезы докл. XV НТК «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – Обнинск : ГНЦ РФ ОНПП «Технология», 1998. – С. 6–7.

152. Синтез кордиерита с использованием добавок нанодисперсного алюминия при пластическом формовании / Неввонен О. В., Хабас Т. А., Верещагин В. И. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005 – № 1. – С. 29–33.

153. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы SrO – BaO – TiO₂ / Христич Е. В., Шабанова Г. Н., Логвинков С. М. и др. // Вісник НТУ «ХП». – Зб. наук. праць. – Х. : НТУ «ХП», 2008. – Вип. 31. – С. 169–174.

154. Синтез та дослідження водорозчинних суперпластифікаторів / Лісова О. С., Дистанов В. Б., Шабанова Г. М. та ін. // Тези доп. II Університетської науково-практичної студентської конференції магістрантів НТУ «ХП» (25–27 березня 2008 р.). – Х. : Видавничий центр НТУ «ХП», 2008. – Т. 2. – С. 178.

155. Скородумова О. Б. Ультрадисперсні порошки поліфункціонального призначення на основі композицій системи MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – ZrO₂ : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалевих матеріалів» / О. Б. Скородумова. – Х., 2008. – 38 с.

156. Соболев Х. С. Модифіковані композиційні цементи з додатком поліфункціональної дії: дис. ... доктора техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Х. С. Соболев. – Львів, 2006. – 292 с.
157. Создание высокотехнологичной керамической продукции полифункционального назначения на основе самотвердеющих масс / Г. Д. Семченко, С. А. Шляхов, С. М. Логвинков и др. // Тезы докл. XV НТК «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». – Обнинск : ГНЦ РФ ОНПП «Технология», 1998. – С. 33–34.
158. Создание высокоэффективных керамических материалов / Семченко Г. Д., Логвинков С. М., Скородумова О. Б и др. // Tarptautinės konferencijos pranešimų medžiaga «Silicatu technologija». – Kaunas : Technologija, 1998. – С. 125–128.
159. Соколов В. А. Синтез и свойства плавлено-литых огнеупоров в системе $Al_2O_3 - MgO$ / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. – 2003. – № 8. – С. 11–13.
160. Специфика организации структуры фильтрующего типа в кордиритсодержащих материалах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник и др. // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 35–38.
161. Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – М. : Металлургия, 1996. – 608 с.
162. Структура и свойства керамики системы $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ / Колемейцев В. В., Красный Б. Л., Рудаков Б. П. и др. // Стекло и керамика. – 1992. – № 6. – С. 22–24.
163. Субсолидусное строение системы $BaO - SrO - TiO_2$ / Христич Е. В., Шабанова Г. Н., Логвинков С. М. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2010. – № 2. – С. 126–128.
164. Субсолидусное строение системы $UO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Габелков С. В., Логвинков С. М., Логвинков Д. С. и др. // XVI Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 2004 г.: тезисы доклад. – Алушта, 2004. – С. 232–233.
165. Сухие строительные смеси : справочное пособие / Карапузов Е. К., Лутц Г., Герольд Х. и др. – К. : Техника, 2000. – 226 с.
166. Тарнопольская Р. А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем / Р. А. Тарнопольская // Сб. науч. тр. УНИИО «Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров». – М. : «Металлургия», 1967. – Вып. 10 (I–VII). – С. 3–14.
167. Твердофазные обратимые реакции системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и регулирование свойств керамических носителей катализаторов / С. М. Логвин-

ков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева и др. // Тез. докл. Междунар. конф. «Передовая керамика – третьему тысячелетию» («Ceram – 2001»). – К. : Изд. Академперіодика НАНУ, 2001. – С. 162.

168. Твердофазные равновесия комбинаций фаз в концентрационной области системы $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Цапко Н. С., Логвинков С. М., Шабанова Г. Н. и др. // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической кеармики в промышленности», 23–24 апреля 2008 г. – Х. : Каравелла. – 2008. – С. 47–48.

169. Теоретичні аспекти отримання спеціальних цементів на основі сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Дейнека В. В., Корогодська А. М., Логвинков С. М. та ін. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Збірник наукових праць. – Х. : НТУ «ХПІ», 2011. – Вип. 31. – С. 119–125

170. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и их анализ с позиции теории графов / Логвинков С. М., Семченко Г. Д., Кобызева Д. А. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 3. – С. 2–7.

171. Термодинамика взаимоотношений шпинелей для моделирования фазового состава материалов на основе хромитовых руд / Бражник Д. А., Семченко Г. Д., Логвинков С. М. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 7–8. – С. 16–20.

172. Термодинамика твердофазного равновесия комбинации фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Цапко Н. С. и др. ; зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2007. – № 107. – С. 156–160.

173. Термодинамика фазовых взаимоотношений в системе $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Логвинков, О. Б. Скородумова, И. В. Городничева и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 7. – С. 2–5.

174. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 9–15.

175. Термодинамические аспекты фазообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Логвинков, В. В. Макаренко, Н. С. Чопенко и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2003. – Вип. 14. – С. 52–55.

176. Термодинамические аспекты фазообразования композитов в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{NiO}$ / С. М. Логвинков, Д. А. Кобызева, Г. Д. Семченко и др. // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. Науч. журнал. Спецвыпуск. Матер.

Международ. конгр. «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». – 2003. – № 5. – С. 139–141.

177. Термодинамические равновесия в субсолидусе высокоглиноземистой области системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Шабанова Г. Н., Цапко Н. С., Логвинков С. М. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2010. – №2. – С. 129–133.

178. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ / Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Христинич Е. В. и др. // Вісник НТУ «ХПІ». – Зб. наук. праць. – Х. : НТУ «ХПІ». – 2008. – Вип. 33. – С. 76–82.

179. Термодинамический анализ субсолидусного строения системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Иващенко М. Ю. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С. 16–20.

180. Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе $\text{ZrO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / С. М. Логвинков, И. В. Городничева, О. Б. Скородумова и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 32. – С. 82–85.

181. Термодинамический анализ фазовых равновесий и триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Д. А. Бражник и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 12. – С. 8–13.

182. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезиальной шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н. и др. // Новые огнеупоры. – М. : Фолиум, 2008. – № 2. – С. 56–60.

183. Термодинамическое равновесие комбинации фаз в субсолидусе системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Цапко Н. С. и др. // XVII Українська конф. з неорганічної хімії, 15–19 вересня 2008 року. – Львів : Видавн. Центр ЛНУ ім. І. Франка, 2008. – С. 229.

184. Термодинамическое равновесие фаз системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Цапко Н. С. и др. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Х. : Каравела, 2008. – № 108. – С. 142–146.

185. Тестирование диаграммы состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Г. Н. Шабанова и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2007. – Вип. 8. – С. 161–172.

186. Технологічні особливості розроблення керамічних мембран та конструктивних елементів для ультра- і мікрофільтрації / С. М. Логвинков,

Г. Д. Семченко, Д. А. Кобизева та ін. // Тез. доп. МНТК «Розроблення та впровадження прогресивних ресурсощадних технологій та обладнання в харчову та переробну промисловість». – К. : УДУХТ, 1997. – С. 118.

187. Торопов Н. А. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский. – М. ; Л. : Изд. АН СССР, 1963. – 258 с.

188. Торопов Н. А. Новые данные о системе $Al_2O_3 - SiO_2$ / Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов // ДАН СССР. – 1951. – № 78 (2). – С. 301–303.

189. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Третьяков Ю. Д. – М. : Химия, 1978. – 360 с.

190. Троян В. В. Сухі суміші та розчини на їх основі для влаштування підлог промислових будівель: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.05 «Будівельні матеріали та виробы» / В. В. Троян. – К., 2007. – 24 с.

191. Ушеров-Маршак А. В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками / А. В. Ушеров-Маршак, М. Циак // Цемент. – 2002. – № 6. – С. 6–8.

192. Уэлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / Уэлес С. – М. : Мир, 1989. – Ч. 2. – 663 с.

193. Фазовые равновесия в высокобариевой области системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / Шабанова Г. Н., Цапко Н. С., Логвинков С. М. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ. – 2009. – № 4. – С. 218–221.

194. Файф У. С. Введение в геохимию твердого тела / У. С. Файф ; пер. с англ. Г. Н. Мухитдинова. – М. : Изд. Мир, 1967. – 230 с.

195. Фекличев В. Г. Диагностические спектры минералов / Фекличев В. Г. – М. : Наука, 1977. – 228 с.

196. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А. С. Бережной, Я. Н. Питак, А. Д. Пономаренко и др. – К. : УМК ВО, 1992. – 172 с.

197. Физическая химия / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. ; под ред. К. С. Краснова. – В 2-х кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – М. : Высшая школа, 1995. – 512 с. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – М. : Высшая школа, 1995. – 319 с.

198. Фистуль В. И. Новые материалы. Состояние, проблемы и перспективы / Фистуль В. И. – М. : МИСИС, 1995. – 142 с.

199. Фреберг А. К. Высокоогнеупорные материалы / А. К. Фреберг, С. В. Бабус. – М. ; Л. : Metallurgia, 1941. – 269 с.

200. Фроенченко С. А. Материалы для эффективной гидроизоляции цементно-песчаных составов, бетонных и железобетонных конструкций / С. А. Фроенченко, С. М. Логвинков // Сб. тр. по технической химии. – К. : Укр. Хим. Об-во. – 1997. – С. 316–320.
201. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / Хакен Г. – М. : Мир, 1985. – 423 с.
202. Характер старения бетонов, содержащих альфабонд и алюмокальциевый цемент / Г. Бюхель, И. Штиннессен, Д. Гирш и др. // Новые огнеупоры. – № 3. – 2007. – С. 127–133.
203. Характеристики субсолидусного строения системы Ni – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ / С. М. Логвинков, Д. А. Кобызева, Г. Д. Семченко и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 6. – С. 6–11.
204. Хімічні і мінеральні добавки в бетон / под ред. О. Ушеров-Маршак. – Х. : Колорит, 2005. – 280 с.
205. Цапко Н. С. Цемент поліфункційного призначення на основі композицій високобарієвої області системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Н. С. Цапко. – Х., 2011. – 20 с.
206. Черняк Л. П. Структура та властивості хімічно стійкої кераміки, синтезованої з використанням техногенної сировини : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Л. П. Черняк. – Х., 2005. – 36 с.
207. Шабанова Г. Н. Субсолидусное строение системы CaO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂. Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе CaO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂ / Г. Н. Шабанова, Н. С. Цапко, С. М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 1. – С. 4–10.
208. Шабанова Г. Н. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂ / Г. Н. Шабанова, В. В. Дейнека, С. М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 15–18.
209. Шаяхметов У. Ш. Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов / У. Ш. Шаяхметов, А. Г. Мустафин. – М. : Химия, 2005. – 224 с.
210. Эйген М. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул / М. Эйген, П. Шустер. – М. : Мир, 1982. – 270 с.
211. Экспериментальная петрология / Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Батанова А. М. и др. – М. : Научный мир, 2000. – 416 с.

212. Экспериментальная проверка стабильности тройного соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ и триангуляция системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н. и др. / Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 3. – С. 14–18.

213. Эффективность добавок-модификаторов в процессах гидратационного твердения высокоглиноземистого цемента / Логвинков С. М., Вернигора Н. К., Шабанова Г. Н. и др. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х. : НТУ «ХПІ», 2006. – Вип. 13. – С. 16–24.

214. Эффекты твердофазных обменных реакций при формировании диссипативной структуры гетерофазных оксидных материалов / С. М. Логвинков, Г. Н. Шабанова, Н. К. Вернигора и др. // XVII Українська конференція з неорганічної хімії, 15–19 вересня 2008 р. : тези доп. – Львів : Видав. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2008. – С. 230.

215. Aluminum Oxide. Production, properties, application [Translation Horst H. Pohland]. – Ludwig Auer : Donauwörth, – Alcoa Chemie. – 1999. – 71 p.

216. Andrews M. I. Mechanical properties of zirconia-based ceramics as functions of temperature / M. I. Andrews, M. K. Ferber, E. Lara-Curzio // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22. – No 14. – Pp. 14–15.

217. Barbier J. Structure of sapphirine: its relation to the spinel, clinopyroxene and β -galia structures / J. Barbier, B.-G. Hyde // Acta crystallogr. B. – 1988. – No 4. – Pp. 373–377.

218. Bettges H. High-alumina rollers for roller kilns / H. Bettges // Int. ceram. – 1990. – V. 39. – No 7. – Pp. 28–30.

219. Brosnan D. Car deck refractories in the global market / D. Brosnan // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – V. 79. – No 2. – P. 12.

220. Ceramic industry event marks a growing market // World Ceram. and Refract. – 2000. – V. 11 – No 4. – P. 9–10.

221. Characterization and sintering of gels in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / M.-A. Einarsrud, S. Pedersen, E. Larse et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – No 3. – Pp. 389–397.

222. Crystallization of Cristobalite from Glass Phase in Mullite Ceramics with Excess SiO_2 Compositions / T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya et al. // J. Ceram. Soc. Jap. – 1999. – V. 107(9). – Pp. 838–843.

223. Czeppe T. Crystallographic and microchemical characterization of the early stages of eutectoid decomposition in MgO -partially stabilized ZrO_2 / T. Czeppe, P. Zieba, A. Pawlowski // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22. – No 1. – Pp. 35–40.

224. Darcovich K. Preparation of functionally gradient ceramic membrane substrates / K. Darcovich, M. E. Price // *Can. Cer. Q.* – 1997. – V. 16. – No 2. – P. 146–151.
225. Eberhard E. Entmischungen und Domänenbau im Silimanit (Al_2SiO_5) / E. Eberhard, D. Könecke // *Z. Kristallogr.* – 1988. – No 1–4. – Pp. 68–69.
226. Epstein L. E. Binary mixture of UO_2 on other oxides / L. E. Epstein, W. H. Howland // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1953. – V. 36. – No 10. – Pp. 334–335.
227. Fabrication of porous spinel (MgAl_2O_4) – zirconia composite ceramics from the powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis / K. Itatani, N. Morito, S. Ohkubo et al. // *J. Soc. Inorg. Mater. Jap.* – 2000. – V. 7. – No 284. – Pp. 33–39.
228. Foster W. R. Synthetic sapphire and its stability relations in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / W. R. Foster // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – V. 3. – Pp. 73–84.
229. Hashimoto S. Formation of porous aggregations composed of Al_2O_3 platelets using potassium sulfate flux / S. Hashimoto, A. Yamaguchi // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19. – No 3. – Pp. 335–339.
230. Hamid Rahman S. HRTEM observation of disorder in andalusite Al_2SiO_5 / Hamid Rahman S. // *Z. Kristallogr.* – 1987. – No 1–4. – Pp. 127–133.
231. Herold P. O. Solid State Equilibrium Relations in the System $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ / P. O. Herold, W. L. Smothers // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1954. – V. 37. – No 8. – Pp. 351–354.
232. Klug F. J. Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region / F. J. Klug, S. Prochazka, R. H. Doremus // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1987. – V. 10. – Pp. 750–759.
233. Laminar ceramics utilizing the zirconia tetragonal-to-monoclinic phase transformation to obtain a threshold strength / M. G. Pontin, M. P. Rao, A. J. Sanchez-Herencia et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 85. – No 12. – Pp. 3041–3048.
234. Lander K. Infrared and Powder X-ray Diffraction on Studies on the Polymorphism on Cordierite / K. Lander, W. Schreyer // *Amer. Mineralog.* – 1969. – No 54(9/10). – Pp. 1442–1459.
235. Lee S.-J. Processing of Cordierite and Hexacelsian Precursor Powders Through Solution-Polymerization Route / S.-J. Lee // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1998. – V. 10(67). – Pp. 654–659.
236. Lin Den-Mo. Porosity development in ceramic injection mouldings via different burnout strategies / Lin Den-Mo, J. Tseng Wejea // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1997. – V. 16. – No 6. – P. 482–484.
237. Macgregor J. D. The system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: Solubility of Al_2O_3 in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions / J. D. Macgregor // *Amer. Mineralogist.* – 1974. – V. 59. – Pp. 110–119.

238. Medvedkova N. G. Physicochemical properties of sol precursors for sol-gel technology of ceramic UF and NF membranes / N. G. Medvedkova, V. V. Nazarov, G. G. Kagramanov // Proc. of the 5th World Congr. of Chem. Eng., San-Diego, USA. – 1996. – July – Pp. 840–845.
239. Method of producing fast-fired cordierite bodies // Пат. № 6004501 США, МПК⁶ C 04 B 33/32. – Corning inc. / Cornelius E. E., Merkel G. A. – No 09/114994. – Заявл. 14.07.1998. – Опубл. 21.12.1999.
240. Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering Pt 2 / P. Miranzo, P. Pena, J. S. Moya et al. // J. Mater. Sci. – 1985. – V. 20. – No 8. – Pp. 2702–2710.
241. Ondik H. M. Phase diagrams for Zirconium + Zirconia Systems / H. M. Ondik, Mc. Murdie. – The American Ceramic Society, 1988. – 525 p.
242. Pan W. Crystallization Kinetics of the Aluminium Silicate Glass-Fiber / W. Pan, R. T. Li // Mat. Science and Engin. A-Structural Mat. Properties. Microstructure and Processing. – 1999. – V. 271. – No 1–2. – Pp. 298–305.
243. Pask J. A. Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the Al_2O_3 – SiO_2 System / J. A. Pask // J. European Ceram. Soc. – 1996. – V. 16. – Pp. 101–108.
244. Pascual J. Preparation of Mullite Ceramics from Coprecipitated Aluminium Hydroxide and Kaolinite Using Hexamethylenediamine / J. Pascual, J. Zapatero // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – No 83 (11). – Pp. 2677–2680.
245. Phase diagrams for ceramists / E. M. Levin, F. Howard, Mc. Murdie et al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1956. – Pp. 140–144.
246. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA) : JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data), 1985.
247. Rankin G. A. The Ternary System CaO – Al_2O_3 – MgO / G. A. Rankin, H. E. Merwin // J. Amer. Chem. Soc. – 1916. – V. 38. – No 1. – Pp. 568–588.
248. Rankin G. A. The Ternary System MgO – Al_2O_3 – SiO_2 / G. A. Rankin, H. E. Merwin // J. Amer. Sci. – 1918. – 4-th Series. – No 45. – Pp. 301–325.
249. Ratto P. C. Refractaires electrofondus du systeme AZS: differentes methodes de fabrication oxydantes et lenrs impacts sur le comportement de refractair en service / P. C. Ratto // Verre. – 2002. – V. 8. – No 3. – Pp. 22–27.
250. Ren H. The technology in whitewares is changing rapidly / H. Ren // Ceram. Ing. and Int. – 1991. – No 1–2. – Pp. 233–243.
251. Risbud S. H. Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System SiO_2 – Al_2O_3 / S. H. Risbud, J. A. Pask // J. Amer. Cer. Soc. – 1977. – V. 60. – No 9–10. – Pp. 418–424.

252. Resistance a chaud des betons autoconclables de cordierite-SiC-mullite pour accessories d'enfournement // *Ind. ceram. et verr.* – 1999. – No 10. – Pp. 599–608.
253. Sintering of a crystalline cordierite / ZrO₂ composite / W. Semar, W. Pannhorst, T. M. Hare et al. // *Glastechn. Ber.* – 1989. – V. 62. – No 2. – Pp. 74–78.
254. Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods / A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86. – No 1. – Pp. 115–120.
255. Smart R. M. Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO – Al₂O₃ – SiO₂ / R. M. Smart, F. P. Glasser // *J. Mater. Sci.* – 1976. – V. 11. – No 8. – Pp. 1459–1464.
256. Smart R. M. The subsolidus phase equilibria and melting temperatures of MgO – Al₂O₃ – SiO₂ compositions / R. M. Smart, F. P. Glasser // *J. Inter. Ceram.* – 1981. – V. 7. – No 3. – Pp. 90–97.
257. Tian J.-S. Selecting aluminosilicate aggregates added to cordierite / J.-S. Tian, G.-L. Shi, Y. M. Wu // *Naihuo Coailiao.* – 1993. – V. 27. – No 3. – Pp. 143–145.
258. Travitzky N. A. Chemical stability of monoclinic and tetragonal ZrO₂ particles in a cordierite matrix / N. A. Travitzky, N. Claussen // *Ceram. Eng. and Sci. Proc.* – 1989. – V. 10. – No 7–8. – P. 749.
259. Van der Marel H. W. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures / Van der Marel H. W., Beutelspacher H. // Amsterdam ; Oxford ; New-York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. – 396 p.
260. Vasylykiv O. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nanoceramics / O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. V. Skorokhod // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86. – No 2. – Pp. 299–304.
261. Wadsworth I. Zirconia toughened cordierite / I. Wadsworth, J. Wang, R. Stevens // *J. Mater. Sci.* – 1990. – V. 25. – No 9. – Pp. 3982–3989.

Содержание

Введение	3
Раздел 1. Твердофазные реакции в материалах многокомпонентных оксидных систем	5
1.1. Виды твердофазных реакций и их участие в субсолидусном строении тугоплавких оксидных систем	5
1.2. Роль твердофазных реакций в формировании заданного фазового состава тугоплавких материалов	20
1.3. Достижения и проблемы в исследовании материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	29
1.4. Твердофазные реакции в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и перспективы реализации в технологии технической керамики и огнеупоров	54
1.5. Влияние обменных твердофазных реакций на перестройку коннод в субсолидусе трех- и четырехкомпонентных оксидных систем.....	63
Раздел 2. Теоретические и экспериментальные исследования твердофазных обменных реакций.....	86
2.1. Термодинамические расчеты для прогнозирования твердофазных обменных реакций.....	86
2.2. Механизмы массопереноса твердофазных обменных реакций.....	94
2.3. Сравнительный анализ расчетных характеристик эвтектик и огнеупорности экспериментальных материалов	110
2.4. Электронномикроскопические исследования промежуточных продуктов твердофазных взаимодействий	116
2.5. Установление периодического характера сопряжения твердофазных обменных реакций термогравиметрическим анализом.....	119
2.6. Исследование материалов с различной предысторией методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа.....	131
Раздел 3. Управление развитием твердофазных обменных реакций в технологии тугоплавких неметаллических материалов.....	164
3.1. Технологические особенности получения проницаемой технической керамики	164
3.2. Термостойкий вагонеточный огнеприпас с повышенной высокотемпературной прочностью	177
3.3. Специальные цементы, неформованные огнеупорные материалы и коррозионостойкие керамические изделия	181
Заключение.....	222
Список использованной литература.....	224

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Логвінков Сергій Михайлович

ТВЕРДОФАЗНІ РЕАКЦІЇ ОБМІНУ В ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ

Монографія

(рос. мовою)

Відповідальний за випуск **Логвінков С. М.**

Відповідальний редактор **Сєдова Л. М.**

Редактор **Пушкар І. П.**

Коректор **Мартовицька-Максимова В. А.**

Розглянуто питання застосування твердофазних реакцій обмінного типу для спрямованого регулювання фазового складу, структури та властивостей гетерофазних оксидних матеріалів за рахунок управління розвитком реакційної взаємодії.

Рекомендовано для наукових співробітників, аспірантів та студентів, які спеціалізуються в галузі тугоплавких неметалевих матеріалів.

План 2013 р. Поз. № 108-Н.

Підп. до друку

Формат 60×90 1/16. Папір MultiCopy. Друк Riso.

Ум.-друк. арк. 15,5. Обл.-вид. арк. 19,38. Тираж

прим. Зам. №

Видавець і виготівник – видавництво ХНЕУ, 61166, м. Харків, пр. Леніна, 9а

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів видавничої справи

Дк № 481 від 13.06.2001 р.