

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**Логвінков Сергій Михайлович**

УДК 666.76 : 666.9.015

**ТУГОПЛАВКІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ  
КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ (CaO, ZrO<sub>2</sub>) – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Семченко Галина Дмитрівна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків  
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Пащенко Євгеній Олександрович,**  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В.М.Бакуля НАН України, м. Київ  
завідувач лабораторії

доктор технічних наук, доцент  
**Геворкян Едвін Спартакович,**  
Українська державна академія  
залізничного транспорту, м. Харків  
професор кафедри «Матеріали та технологія  
виготовлення виробів транспортного призначення»

доктор технічних наук, доцент  
**Салей Аркадій Аркадійович,**  
ДВНЗ «Український державний хіміко –  
технологічний університет», м. Дніпропетровськ  
завідувач кафедри «Хімічна технологія  
в’язучих матеріалів»

Захист відбудеться 29.04.2010 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий 24.03.2010 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Інтенсифікація сучасних промислових процесів обумовлює необхідність розробки нових видів тугоплавких матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, що вимагає розвитку методів керування взаємозв'язком “склад-структура-властивості” при одержанні таких матеріалів, як: сухі суміші для вогнетривких бетонів і торкрет-мас, що за рахунок високої стійкості до агресивних розплавів затребувані при комплексній футеровці проміжних ковшів конверторного виробництва сталі та при виготовленні складнопрофільних безвипальних виробів в електромагнітній металургії; термостійких матеріалів з підвищеною високотемпературною міцністю для ефективних виробів етажерок печей випалу санітарно-технічної кераміки; проникної конструкційної кераміки у вигляді багатоканальних виробів із стільниковою структурою (гонікомби) та регульованою пористістю для носіїв каталізаторів у високотемпературних процесах нафтоорганічного синтезу; мікро- та ультрафільтруючих керамічних елементів, які термічно регенеруються, для селективного розділення сумішей різного типу в об'єктах нової техніки. Вказані поліфункціональні матеріали поєднують приналежність до окремих підсистем багатокомпонентної системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що обумовлює певну загальність методів розробки та їх конкурентну привабливість в різних галузях промисловості.

В арсеналі методів сучасного матеріалознавства вогнетривів і технічної кераміки активно використовується метод спрямованого регулювання фазового складу матеріалів за допомогою твердофазних реакцій синтезу і диспропорціонування складних оксидів. Обмінні твердофазні реакції не використовуються через їх більш складний механізм, що вимагає додаткових теоретичних та експериментальних досліджень через відсутність способів їх прогнозування і стандартних термодинамічних даних для великої кількості сполук багатокомпонентних оксидних систем.

Наукова проблема полягає в необхідності створення концепції, що поєднує методологічні принципи прогнозування фазового складу тугоплавких неметалічних матеріалів у багатокомпонентних оксидних системах з комплексом теоретичних і експериментальних досліджень механізму фазо- та структуроутворення, закономірностей і особливостей перебігу обмінних твердофазних реакцій в системі  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які є основою для одержання поліфункціональних матеріалів з нетрадиційним поєднанням сполук у фазовому складі з заданою структурою та новими властивостями, які забезпечать розширений діапазон експлуатаційної придатності, що й визначає актуальність напрямку дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “Харківський політехнічний інститут”. Здобувач як науковий керівник очолював виконання госпдоговірних науково-дослідних робіт (АК «Контакт», м. Харків; ТПК «Примекс», м. Запоріжжя та інш.) у 1997 –

2009 р. Здобувач був відповідальним виконавцем держбюджетних НДР МОН України: “Розробка теоретичних основ гель-синтезу керамічних поліфункціональних прекурсорів конструкційних композиційних матеріалів системи  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2-MeO-Me_2O_3$ ” (Д.Р. № 0106U005159), “Розробка теоретичних аспектів синтезу нанометричних новоутворень золь-гель методом і при модифікуванні ультрадисперсних порошків тугоплавких сполук елементарноорганічними речовинами в технології конструкційних і композиційних матеріалів” (Д.Р. № 0197U0019113), “Розробка теоретичних основ одержання конструкційних матеріалів і технічної кераміки системи  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  заданої структури і властивостей при об’єднанні принципів нетрадиційних методів синтезу, у тому числі золь-гель методу, з механохімією” (Д.Р. № 0100U001078), “Розробка теоретичних основ самоорганізації структур і синтезу нанорозмірних новоутворень у матеріалах системи  $Al_2O_3-MgO-SiO_2-ZrO_2-Y_2O_3-NiO-SiC-Si_3N_4-B_4C-BN$ ” (Д.Р. № 0103U001529), “Розробка концептуальних положень отримання поліфункціональних в’язучих матеріалів з регульованим фазовим складом” (Д.Р. № 0106U001508), “Розробка теоретичних основ синтезу нанорозмірних новоутворень в композиційних матеріалах із заданою структурою композицій  $Al_2O_3-MgO-SiO_2-ZrO_2-C-SiC-Si_3N_4$ ” (Д.Р. № 01060001506), “Розробка основ синтезу наночастинок в керамічних матрицях для дисипативного зміцнення композиційних матеріалів нанорозмірними новоутвореннями” (Д.Р. № 0109U002413).

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розробка наукових основ створення тугоплавких поліфункціональних матеріалів із прогнозованим фазовим складом, мікроструктурою та фізико-механічними властивостями на підставі розвитку уявлень про закономірності перебігу обмінних твердофазних реакцій в системі  $(CaO, ZrO_2)-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні завдання:

- виконати термодинамічний аналіз твердофазних хімічних реакцій між стехіометричними сполуками, що входять до складу системи  $(CaO, ZrO_2)-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ;

- розрахувати склади та температури евтектік у підсистемах досліджуваної системи та побудувати неізотермічні псевдобінарні перетини в системі  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ;

- проаналізувати термодинамічну стабільність багатофазних комбінацій та субсолідусної будови три- і чотирикомпонентних підсистем системи  $(CaO, ZrO_2)-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ;

- визначити механізми катіонного масообміну у твердофазних зворотних реакціях системи  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  та при синтезі потрійних оксидних сполук – кордієриту, сапфірину;

- встановити геометро-топологічні характеристики досліджуваних оксидних систем та дослідити термодинамічну перевагу реакцій для керованого синтезу заданих комбінацій фаз із талькокаолінітоглиноземних композицій;

– встановити закономірності і особливості спряження твердофазних реакцій при термічній еволюції матеріалів системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , у тому числі з урахуванням утворення твердих розчинів;

- встановити взаємозв'язок фазового складу, мікроструктури і технологічних характеристик розроблених сухих сумішей та спеціального цементу для вогнетривких бетонів, торкрет-мас, а також матеріалів для технічної кераміки і вогнетривів;

- визначити раціональні речовинний та фазовий склади, гранулометрію і умови одержання розроблених матеріалів поліфункціонального призначення;

- випробувати розроблені матеріали і вироби з них в умовах експлуатації та впровадити результати розробок у виробництво.

**Об'єкт дослідження** – процеси спрямованого формування фазового складу та структури тугоплавких поліфункціональних матеріалів з комплексом заданих властивостей у системі  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

**Предмет дослідження** – закономірності й особливості синтезу матеріалів з гетерофазних композицій системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  у концентраційних областях, де встановлено наявність обмінних твердофазних реакцій.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань застосовувалася комплекс взаємодоповнюючих методів досліджень. Дослідження будови багатокомпонентних систем проводили із залученням фундаментальних законів рівноважної термодинаміки, геометро-топологічних побудов, статистичних розрахунків і сучасних методів фізико-хімічного аналізу. Фазовий склад матеріалів ідентифікувався методами інфрачервоної спектроскопії (спектрофотометр “Specord M-80”), термогравіметрії (дериватограф ОД-103), рентгенівської дифракції (ДРОН-2 та ДРОН-3М) і петрографічними дослідженнями (поляризаційний мікроскоп МІН-8 та універсальний дослідницький мікроскоп NY-2E). Дифракцією електронів вилученої ділянки зразку визначався склад проміжної зони реакційних взаємодій (електронний мікроскоп ЭМВ-100 ЛМ). Методом дилатометрії (дилатометр ДКВ-5А) визначався ТКЛР матеріалів. Хімічний аналіз матеріалів проводився згідно стандартних методик, у тому числі з визначенням елементного складу на лазерному енергомасаналізаторі ЕМАЛ-2. Для аналізу мікроструктури матеріалів застосовано електронно-мікроскопічні (растрові електронні мікроскопи TESLA BS-300 і EM-106U) та ртутно-порометричні методи дослідження (порозіметр “Carlo Erba”). Експериментальні дослідження властивостей розроблених матеріалів виконані відповідно до діючих стандартів. Застосовувалися активні методи математичного планування експериментів і статистичної обробки даних з використанням пакета програм Microsoft Office Excel.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Створено наукову основу отримання тугоплавких матеріалів на основі композицій системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , на підставі концепції, яка узагальнює закономірності та особливості перебігу обмінних твердофазних реакцій з процесами спрямованого фазоутворення і формування структури, що забезпечують не-

обхідні фізико-механічні властивості й широкий діапазон експлуатаційних характеристик.

Вперше:

- визначено термодинамічно імовірні реакції обмінного типу в субсолідусній області систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  і в локальній концентраційній області системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що встановлює всі термодинамічно стабільні дво-, три- і чотирифазні комбінації сполук досліджених оксидних систем;

- обґрунтовано субсолідусну будову у варіанті діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , яка визначається механізмом зворотної перитектоїдної реакції між мулітом, силіманітом та їх твердими розчинами;

- встановлено періодичний характер спряження твердофазних обмінних реакцій у системі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , виділено «елементарні» реакції та визначено температури зворотності й температури стаціонарних станів. Відзначено тотожність характеру масообмінних процесів у механізмах синтезу кордієриту, сапфірину та спряження твердофазних обмінних реакцій цієї системи з урахуванням участі в них твердих розчинів. Розроблено та проаналізовано схему структурно-фазової релаксації кордієритових і сапфіринових твердих розчинів при термічних навантаженнях;

- визначено можливість зниження до 1448 К температури початку синтезу комбінації фаз муліт – діоксид цирконію при твердофазній обмінній взаємодії корунду із цирконом у присутності силіманіту, що склало основу цілеспрямованого синтезу;

- обґрунтовано і реалізовано методологію одержання тугоплавких матеріалів з фазовим складом, що зворотно змінюється в циклах «нагрівання – охолодження» та сприяє підвищенню термостійкості. З урахуванням виявлених закономірностей та особливостей протікання твердофазних реакцій обміну сформульовано принципи концепції спрямованого регулювання взаємозв'язку «склад-структура-властивості»;

- визначено сукупність реакцій, що перебігають в процесі гідратації модифікованого глиноземистого цементу, вплив на них добавок-модифікаторів різного типу, а також процеси термічної еволюції фазового складу і мікроструктури матеріалів у спрогнозованих концентраційних областях багатокomпонентних систем.

**Практичне значення отриманих результатів.** Одержано закономірності та особливості реалізації твердофазних реакцій обміну в багатокomпонентній оксидній системі, які є основою отримання поліфункціональних матеріалів і виробів на їх основі за розробленою гнучкою технологічною схемою. Технологія використана на ВАТ «Електрофарфор» для отримання складнопрофільних, у тому числі великогабаритних виробів різного асортименту та призначення: носіїв каталізаторів для високотемпературних процесів нафто-органічного синтезу у хімічній галузі; керамічних мікрофільтрів і конструкційних елементів з мембранним шаром для селективного розділення сумішей різної природи на ультрадисперсному рівні розмірів у харчовій промисловос-

ті та новітніх технічних пристроях; термостійкої фурнітури з кордієритвміщуючих матеріалів з підвищеною високотемпературною міцністю для етажерок на вагонетки печей випалу санітарно-технічної кераміки.

Розроблено на основі вітчизняної сировини речовинний і гранулометричний склади 7 різновидів сухих сумішей для вогнетривких бетонів і торкретмас поліфункціонального призначення та впроваджено у виробництво на ВАТ «Кіндратівський вогнетривкий завод» (м. Олексієво-Дружківка, Донецька обл.).

Отримано модифіковане в'язуче для виробництва бетонів, стійких до агресивних середовищ електромагнієвої металургії. Сухі суміші використовують для комплексної футеровки проміжного ковша розливу сталі у конвертерному виробництві Маріупольського металургійного комбінату ім. Ілліча (м. Маріуполь, Донецька обл.)

На отримані матеріали, вироби і неформовані маси розроблено нормативно-технологічну документацію, а їх спрогнозована ефективність і розширений діапазон експлуатаційної здатності підтверджені успішними випробуваннями на стендових установках, дослідних зразках промислового обладнання та впровадженням у реальні умови виробництва. Технічна новизна розробок захищена 5 патентами України.

Теоретичні, технологічні й методологічні розробки дисертації використовуються в навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при викладанні дисциплін “Основи технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Хімічна технологія тонкої кераміки”, “Хімічна технологія вогнетривів”, “Контроль якості в технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”.

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, що викладено в дисертації та винесено на захист, отримано особисто здобувачем. Серед них: аналіз стану проблеми; наукове обґрунтування й формування мети, завдань, основних напрямків дисертаційних досліджень; проведення експериментальних і теоретичних досліджень; розробка методології та принципів концепції; аналіз та інтерпретація наукових результатів; узагальнення інформації і формулювання висновків; участь у розробці та дослідженні властивостей експериментальних і дослідно-промислових складів матеріалів, складанні технологічних схем, уточненні й оптимізації технологічних параметрів для впровадження у виробництво на промислових підприємствах.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: Українських конференціях з неорганічної хімії (XIV – м. Київ, 1996 р.; XV – м. Київ, 1999 р.; XVI – м. Ужгород, 2004 р.; XVII – м. Львів, 2008 р.), Міжнародних науково-технічних конференціях: “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 1997, 1998, 2004-2009 р.), “Розробка і впровадження прогресивних ресурсозберігаючих технологій і устаткування в харчову й переробну промисловість” (м. Київ, 1997 р.); “Розвиток технічної хімії в Україні” (м. Харків, 1997 р.); “Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених м. Харкова”

(м. Харків, 1997 р.); “Високотемпературна хімія силікатів і оксидів” (м. Санкт-Петербург, Росія, 1998 р.); “Sulikatu technologija Tarptautinės konferencijos pranešimais medžiaga” (м. Каунас, Латвія, 1998 р.); “Конструкції й технології одержання виробів з неметалічних матеріалів” (м. Обнинськ, Росія, 1998 р.); “Рішення наукових і практичних проблем у технології вогнетривів” (м. Харків, 1998, 1999 р.); “Ефективні вогнетриви на рубежі ХХІ сторіччя” (м. Харків, 2000 р.); “Передова кераміка – третьму тисячоріччю” (“Ceram – 2001”) (м. Київ, 2001 р.); Всеросійському симпозиумі ХІФПІ-02 “Хімія: фундаментальні та прикладні дослідження, освіта” (м. Хабаровськ, Росія, 2002 р.); ІV Всеукраїнській науково-методичній конференції з міжнародною участю “Екологія та інженерія, стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій” (м. Дніпродзержинськ, 2002 р.); Міжнародних конференціях “Інтегровані технології та енергозбереження” (м. Харків, 2003 р.); “Новітні технології в порошковій металургії та кераміці” (м. Київ, 2003 р.); Міжнародному конгресі “Сучасні технології в промисловості будівельних матеріалів і будіндустрії” (м. Белгород, Росія, 2003 р.); Науково-технічних конференціях “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2003 р.); “Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості” (м. Харків, 2004-2009 р.); “Композиційні матеріали” (м. Київ, 2004 р.); ХVІ Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (м. Алушта, 2004 р.); V семінарі СО РАН УрО РАН “Термодинаміка й матеріалознавство” (м. Новосибірськ, Росія, 2005 р.); Міжнародній конференції MMS – 2005 “Сучасне матеріалознавство: досягнення та проблеми” (м. Київ, 2005 р.); “Наука та технологія будівельних матеріалів: стан і перспективи розвитку” (г. Мінськ, Білорусія, 2005 р.); ІІІ Міжнародній конференції “Співробітництво для вирішення проблем відходів” (м. Харків, 2006 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (м. Вінниця, 2006, 2009 р.); Українській науково-технічній конференції “Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); Міжнародному Симпозиумі (Треті Самсоновські читання) “Принципи та процеси створення неорганічних матеріалів” (м. Хабаровськ, Росія, 2006 р.); Міжнародній конференції “Мезоскопічні явища в твердих тілах” (м. Донецьк, 2007 р.); Міжнародній науковій конференції “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур” (м. Харків, 2007 р.); ХХ Всеросійській нараді з температуростійких функціональних покриттів (до 60-річчя Інституту Хімії силікатів) (м. Санкт-Петербург, Росія, 2007 р.).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 90 наукових працях, серед них 43 статті у наукових фахових виданнях ВАК України, 5 патентів України.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Повний обсяг дисертації становить 453 сторінки; 55 рисунків по тексту; 61 рисунок на 50 окремих сторінках; 28 таблиць по тексту; 13 таблиць на 10 окремих сторінках; 7 дода-



тків на 58 сторінках; список використаних літературних джерел з 347 найменувань на 40 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми та її зв'язок з науковими програмами. Сформульовано мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, надано загальну характеристику роботи.

**У першому розділі** узагальнено сучасні відомості про будову системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що широко застосовується в технології тугоплавких неметалічних матеріалів. Простежено прогресивні тенденції у використанні твердофазних реакцій в технології кераміки і вогнетривів, які пов'язані з ефективним застосуванням твердофазних реакцій синтезу і диспропорціювання складних оксидів у технології нових матеріалів з комплексом заданих властивостей і експлуатаційних характеристик. Відзначається перспективність більш складного типу твердофазних взаємодій – твердофазних обмінних реакцій (ТОР) для регулювання фазового складу, структури і властивостей синтезованих тугоплавких матеріалів з відтвореними характеристиками й розширеним діапазоном експлуатаційного застосування. Аналізується перевага дисипативної структури в матеріалі, що виникає за рахунок періодичного характеру спряження ТОР, яка відрізняється найвищою адаптацією до змінних термічних навантажень.

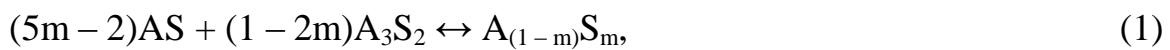
Встановлено, що дво- і трикомпонентні системи, які є складовими чотирикомпонентних систем  $(\text{CaO}$  або  $\text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , вивчені матеріалознавцями недостатньо, що створює певні труднощі при розробці концепції одержання тугоплавких матеріалів із заданими властивостями в концентраційних областях, у яких відзначаються твердофазні реакції обміну.

**У другому розділі** представлено характеристики вихідних матеріалів і методів дослідження. У роботі застосовувалися стандартні та спеціальні методи досліджень. Термогравіметричні аналізи проводили на дериватографі ОД-103 системи Ф. Паулик, Й. Паулик і Л. Эрдей при нагріванні проб до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  у повітряному середовищі. Дослідження фазового складу матеріалів проводили на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-2 і ДРОН-3М, автоматичному двокільцевому спектрофотометрі "Specord M-80". Для петрографічних досліджень застосовувалися біокулярний мікроскоп МБС-1, поляризаційний мікроскоп МІН-8 та універсальний дослідницький мікроскоп NY-2E. Структура матеріалів вивчалася із застосуванням растрових електронних мікроскопів TESLA BS-300 і EM-106U та ртутного порозіметру "Carlo Erba". Реакційна зона твердофазних взаємодій досліджувалася на просвітчастому електронному мікроскопі ЭМВ-100 ЛМ із застосуванням методу мікродифракції електронів від виділеної ділянки зразка та наступного розрахунку міжплощинних відстаней для ідентифікації фаз. Кількісне визначення елементного складу матеріалів проводилося на лазерному енергомасоаналізаторі ЕМАЛ-2. Зміни термічного коефіцієнту лінійного розширення виконувалися

на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А. Температурні залежності теплоємності й теплопровідності визначалися на вимірниках ІТ-С-400 та ІТ-λ-400. Фізико-механічні властивості та технічні характеристики матеріалів визначали відповідно до ДСТУ та європейських стандартів ISO.

У третьому розділі наведено результати теоретичних досліджень субсолідусної будови системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Розрахунками зміни енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) встановлено термодинамічну стабільність муліту в комбінації із кремнеземом стосовно силіманіту, муліту стосовно силіманіту в комбінації з корундом. За результатами розрахунків складена схема твердофазних взаємодій у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  і визначено безальтернативний взаємозв'язок муліту, силіманіту і твердих розчинів у реакції перитектоїдної взаємодії:



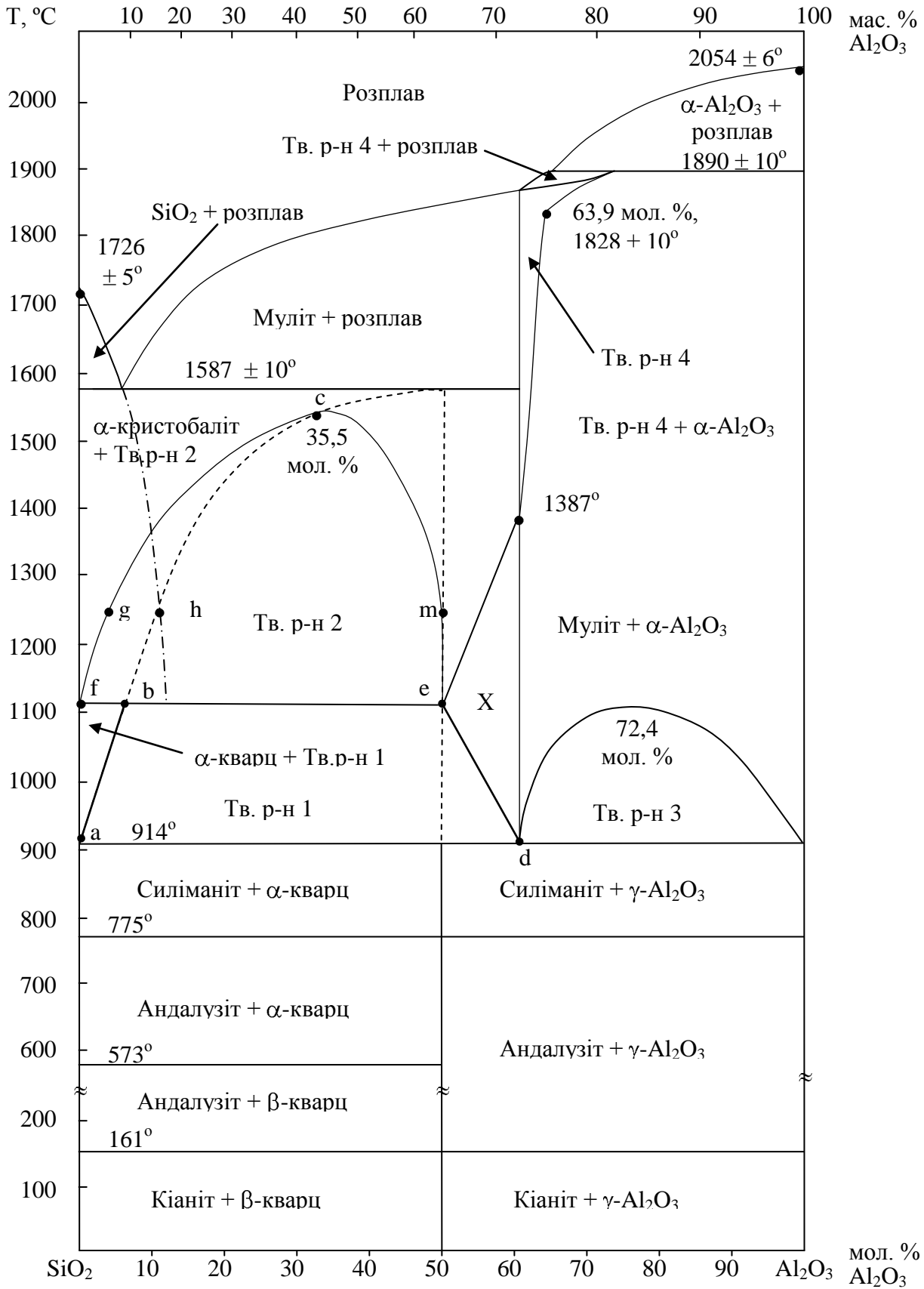
де  $m$  – коефіцієнт співвідношення вихідних оксидів (мольні частки від 0 до 1) і параметр нестехіометрії твердого розчину  $A_{(1-m)}S_m$ .

Перитектоїдна реакція 1 відповідальна за формування та фазовий розпад твердих розчинів у субсолідусі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  і обумовлює наявність характерної області X на представленому варіанті діаграми стану (рис. 1).

В продовження розвитку наукової школи А.С. Бережного та його послідовників здобувачем відзначено концентраційну область складів, які перспективні для розробки вогнетривів нового типу. Такі вогнетриви доцільно одержувати при низькотемпературному режимі випалу традиційної кордієритвмісної кераміки. При цьому фазовий склад матеріалу до 1659 К буде прагнути до рівноважної комбінації муліт-корунд-кордієрит з максимальним розрахунковим вмістом останнього – 43,5 мас. %. Умова знаходження складу матеріалу в концентраційній області системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що обмежена точками складів корунду, муліту та точкою перетину коннод  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , – забезпечує вогнетривкість матеріалу, незважаючи на високий вміст невогнетривкого кордієриту (температура початку інконгруентного топлення 1738 К). Відзначена умова визначає повне засвоєння кордієриту в ході TOP ще до початку його топлення з формуванням вище 1733 К рівноважної комбінації вогнетривких фаз корунд-муліт-шпінель.

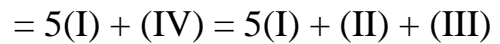
Ця комбінація фаз представлена сполуками, що топляться конгруентно, точки складів яких організують елементарний трикутник у субсолідусній будові системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , що з необхідністю обумовлює наявність потрійної евтектики в концентраційній області цього елементарного трикутника. Визначено характеристики потрійної евтектики та побудовано неізотермічні перетини шпінель-кордієрит та шпінель-муліт.

У технологічній практиці рекомендується приймати температуру евтектики корунд-муліт-шпінель 2064 К, при цьому вміст компонентів (мас. %): 38,11; 57,77 і 4,12, відповідно.

Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 

Висока адаптація фазового складу кордієритвмісних вогнетривів до змінних термічних навантажень визначена також періодичним характером

розвитку твердофазної взаємодії в результаті спряження TOP у різних комбінаціях і температурних інтервалах:



де: M-MgO, A-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S-SiO<sub>2</sub>.

Встановлено термодинамічну нестабільність стехіометричних сапфірину та кордієриту, що дозволило розглядати ці сполуки як крайні члени ряду відповідних твердих розчинів, схильних до диспропорціонування. Враховуючи відомі експериментальні дані про концентраційні межі мулітових твердих розчинів (A<sub>(3+x)</sub>S<sub>2(1-x)</sub>), де параметр нестехіометрії “x” може змінюватися від 0 до 1), шпінельних твердих розчинів (MA<sub>y</sub>, де параметр нестехіометрії “y” може змінюватися від 0,6 до 4,7) та твердих розчинів «алюмінієвого енстатиту» (MS·xA, де параметр нестехіометрії “x” може змінюватися від 0 до 0,25) побудована і проаналізована схема фазових взаємодій в субсолідусі системи MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (рис. 2).

На представленій схемі (рис. 2) x та y – відповідні параметри нестехіометрії, q – показник, що визначає відповідно до правила важеля кількісне співвідношення між стехіометричними сполуками (сапфірин, кордієрит) та співіснуючими з ними метастабільними твердими розчинами (Mg<sub>4</sub>Al<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>23</sub>, Mg<sub>4</sub>Al<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>39</sub>, відповідно) у концентраційній області фазового розпаду твердих розчинів за спінодальним механізмом 1 < (y+0,25x) < 1,25. Показник q є взаємозалежним від x та y: q=4[(y+0,25x)-1] і змінюється від 0 до 1. На схемі пунктиром відзначено можливість взаємодії продуктів диспропорціонування, за рахунок чого компенсується збіднення кремнієвих підґраток метастабільних твердих розчинів.

Складено схему структурно-фазової релаксації до термічних навантажень кордієритових та сапфіринових твердих розчинів з урахуванням змін у їх кристалічних ґратках (рис. 3).

Визначається особлива роль можливості гнучкого насичення алюмінієвих підґраток цих твердих розчинів, яка веде до перебудови типу кристалічних структур при фазовому розпаді їх лабільних складів за спінодальним механізмом, що додатково супроводжується диспропорціонуванням строго стехіометричних кордієриту та сапфірину. Остання обставина розширює температурний інтервал насичення твердих розчинів і може бути реалізована для додаткового зміцнення за рахунок ефекту ендотаксії – виникнення пружних



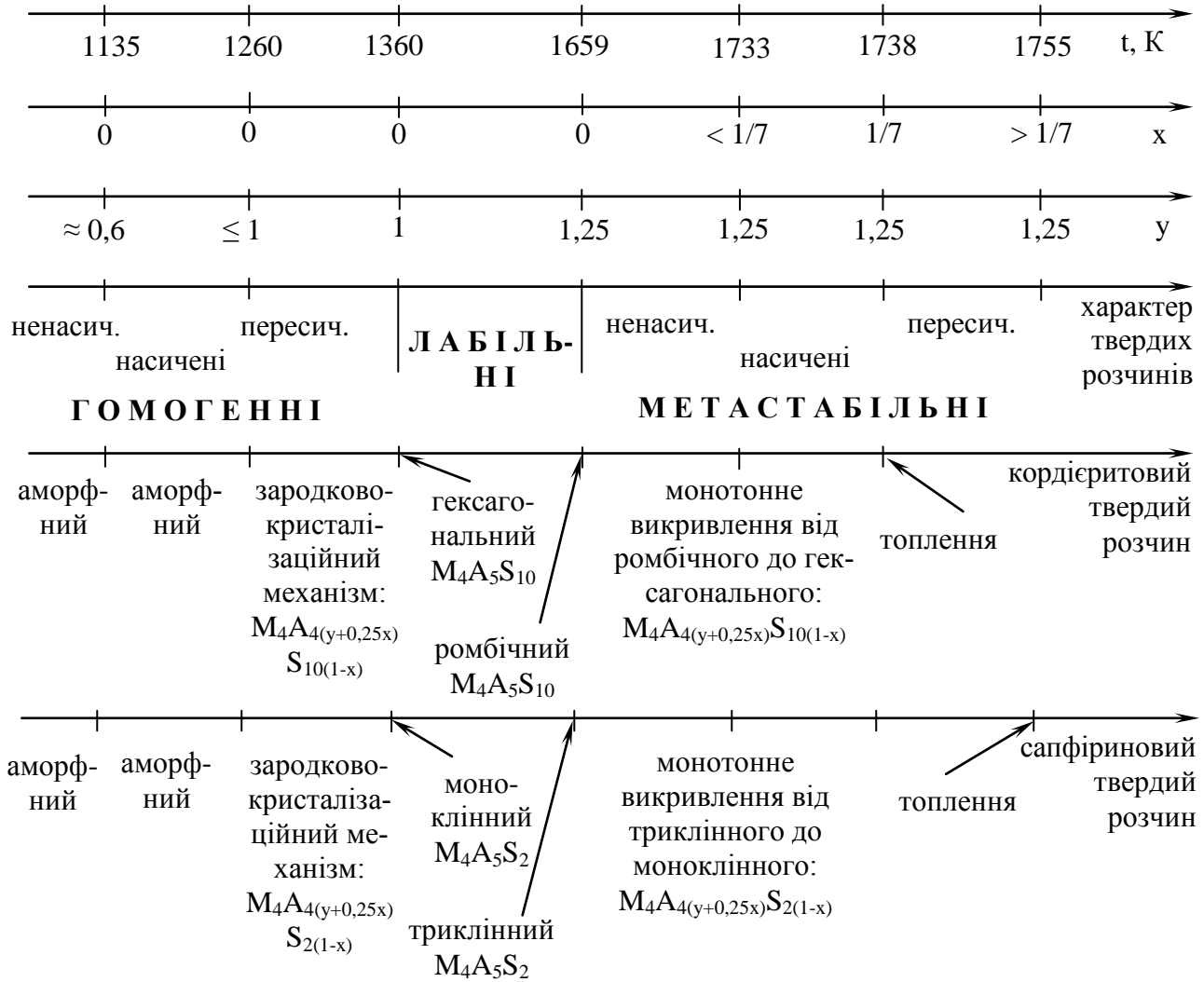
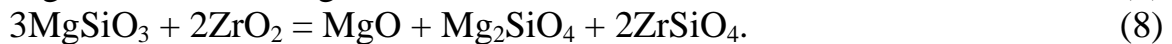
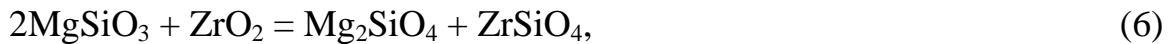


Рис. 3. Схема структурно-фазової релаксації кордієритових та сапфіринових твердих розчинів до термічних навантажень

Встановлено, що форстерит та циркон не співіснують за результатами аналізу змін енергії Гіббса для TOP:



Незважаючи на те, що протікання реакції 6 у прямому напрямку термодинамічно можливо ( $\Delta G_{1000K} = -3,291$ , а  $\Delta G_{1700K} = -3,088$  кДж/моль), однак співіснування кліноенстатиту та діоксиду цирконію за реакцією 7 більш термодинамічно вигідно ( $\Delta G_{1000K} = 19,591$ , а  $\Delta G_{1700K} = 22,022$  кДж/моль). Відповідно, сумарна (стосовно реакцій 6 і 7) реакція 8 має тенденцію до протікання у зворотному напрямку і форстерит у комбінації із цирконом не співіснує.

У системі  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  відзначено три TOP, що мають позитивні значення  $\Delta G_T$  до температур зворотності 985 К, 1558 К и 1297 К:

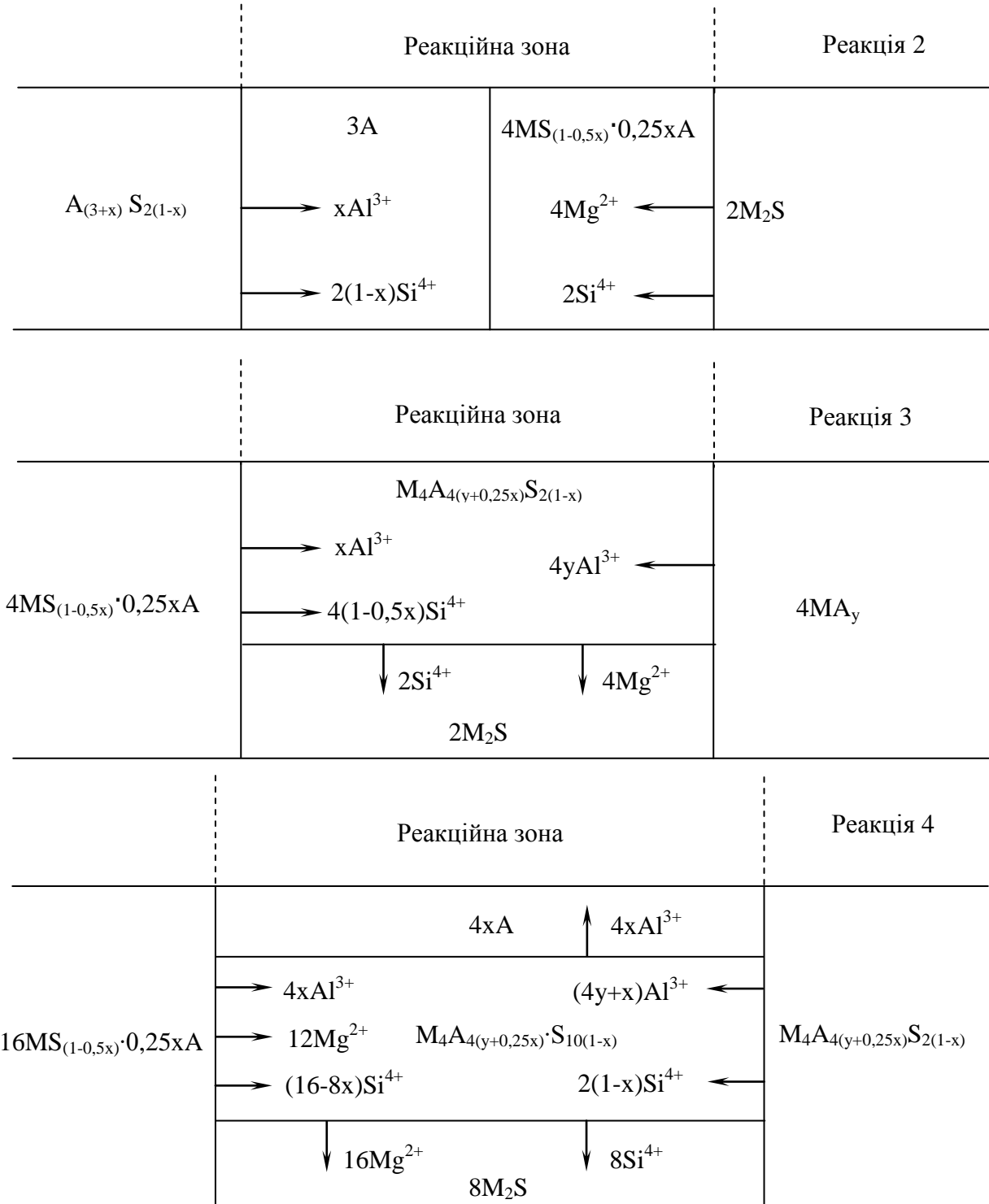
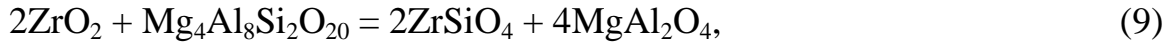
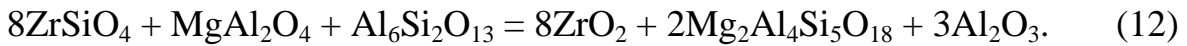


Рис. 4. Схема механізму дифузійного масообміну в твердофазних реакціях 2-4

Трифазна комбінація діоксид цирконію-кордієрит-корунд термодинамічно стабільна до 1200 К, що встановлює зворотність ТОР:



Система  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  тетраедрована в чотирьох температурних інтервалах з урахуванням зворотності та спряження TOP: до 1200 К; 1200-1615 К; 1615-1659 К та 1659-1733 К. Встановлено всі термодинамічно стабільні дво-, три- і чотирифазні комбінації, розраховано геометро-топологічні і статистичні характеристики субсолідусної будови цієї системи в кожному температурному інтервалі. Відзначено високий ступінь асиметрії й малий об'єм деяких елементарних тетраєдрів системи, що вимагає високої точності дозування вихідних компонентів для синтезу матеріалів із заданим фазовим складом.

В системі  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  визначено можливість взаємодії вище 1660 К по TOP:



Розрахункове збільшення об'єму при протіканні TOP 13 становить 6,5 %, що важливо враховувати в технології периклазофорстеритових набивних мас і вогнетривких бетонів для можливості підвищення їх високотемпературної міцності за рахунок об'ємно-деформаційного ефекту.

У системі  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  виконано аналіз фазових взаємин у локальній концентраційній області, що обмежена точками складів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , яка важлива при розробці складів сухих сумішей для вогнетривких бетонів. Змодельована та термодинамічними розрахунками підтверджена позитивна тенденція у зміні процесів фазоутворення у вогнетривких бетонах на основі корундового або мулітокорундового заповнювача на глиноземистому цементі при наявності у вихідному складі алюмомагнезійної шпінелі.

Особливу роль при цьому відведено послідовній зворотності TOP 14 при 1563 К та 15 при 1718 К з залученням корунду, як основного компонента бетонів, у реакційну взаємодію і формування міцних конгломератів фаз:



Визначено максимальну термодинамічну ймовірність протікання реакції між вихідними компонентами (тальк, каолінит, глинозем) з утворенням продуктів взаємодії в співвідношенні  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} : \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} = 45 : 74 : 6$ .

Узагальнено раціональні етапи методології при теоретичному проробленні питань технології отримання тугоплавких матеріалів на основі систем, субсолідусна будова яких ускладнена перебудовою коннод за рахунок перебігу й спряження TOP.

У четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень, що підтверджують основні теоретичні положення й висновки про



закономірності та особливості протікання ТОР у субсолідусній області системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

В результаті експериментальних досліджень по вивченню та ідентифікації кристалічної фази, що утворюється проміжно, у реакційній зоні при синтезі кордієриту підтверджені умови спряження і закономірності масообмінних процесів ТОР у системі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Аналіз електронограм різних ділянок реакційної зони дозволив встановити міжплощинні відстані кристалічних ґраток та ідентифікувати проміжний продукт твердофазної взаємодії – високотемпературний кліноенстатит триклінної симетрії (параметри кристалічної ґратки  $a_0 = 1,000$ ,  $b_0 = 0,8934$  і  $c_0 = 0,5170$  нм,  $\alpha = 88,27^\circ$ ,  $\beta = 70,03^\circ$ ,  $\gamma = 91,09^\circ$ ) з незначною перекрученістю ґратки, віднесеної за рахунок утворення твердого розчину – «алюмінієвого» енстатиту. В результаті досліджень всіх можливих варіантів масообмінних процесів за участю «алюмінієвого» енстатиту безальтернативним є механізм взаємодії, що засновано на спряженні ТОР I-VII.

Підтвердження періодичного характеру спряження ТОР у системі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  отримано при термогравіметричних дослідженнях талькоглиноземних композицій. На кривих диференційно-термічного аналізу (ДТА) зафіксовані локальні екстремуми, що характеризують конкурентність внесків у сумарний тепловий ефект від ТОР, що спрягаються. У високотемпературній області криві диференціотермогравіметричного та термогравіметричного аналізу пологі й не мають екстремумів, що вказує на топомічний характер твердофазних процесів без участі газової фази. Температури ендо- та екзоефектів на кривих ДТА корелюють із температурами спряження ТОР і відповідають результатам термодинамічних досліджень, а також аналізу процесів фазоутворення.

Підтверджено зворотню трансформацію фазового складу при аналізі фазових змін у зразках матеріалу (елементний склад, мас. %: O – 43,568; Na – 0,089; K – 0,160; Ca – 0,031; Ti – 0,084; Fe – 0,326; Mg – 0,945; Al – 36,761; Si – 18,036), випалених при 1400, 1450 і 1500 °C (витримка 2 години) та загартованих у воді або охолоджених з піччю. За результатами петрографічного аналізу у всіх зразках при фазовій трансформації встигає синтезуватися кордієрит (25-50 об. %) у вигляді дрібних зерен (1-2 мкм і менш). При цьому вміст муліту варіюється від 15 до 25 об. % (подовжені зерна до 6-8 мкм), корунд становить 35-40 об. % (ізометричні зерна до 60 мкм і агрегати більш дрібних зерен 4-20 мкм).

Показано, що зміною у вихідних складах співвідношення проміжних продуктів ТОР направлено регулюється черговість спряження ТОР і ступінь розвитку окремих реакцій. Підтверджено немонотонні залежності вмісту кристалічних фаз і фізико-механічних властивостей матеріалів від температури випалу зразків і співвідношення: обпалений тальк/сирий тальк у вихідній композиції тальк-глина-глинозем, склад якої розраховано на склад стехіометричного кордієриту. Наявність у вихідних складах зразків різної кількості заздалегідь синтезованого кліноенстатиту змінює черговість розвитку ТОР,

що обумовлює наявність екстремумів на відповідних залежностях. Для матеріалів всіх складів характерна наявність у фазовому складі кордієритових зростків з міжкристалічними границями двійникового типу, що підтверджує вплив на синтез кордієриту фазового розпаду твердих розчинів за спінодальним механізмом.

Підтверджено теоретично спрогнозовану будову високоглиноземної області системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  і показана кореляція високотемпературних характеристик досліджених матеріалів (табл. 1) з розрахунковими температурами границь субсолідуса.

Таблиця 1

**Хімічний склад (%) досліджуваних композицій  
і їх локалізація на діаграмі стану  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

№	Індекс складу	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Місце локалізації точки складу на діаграмі стану
1	КД	6,01	71,77	22,22	Точка перетинання коннод $A - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ та $\text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$
2	Е	7,03	71,72	21,25	Склад псевдобінарної евтектики $\text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$
3	ГТ	6,08	72,00	21,92	Сукупна область трикутників $A - \text{A}_3\text{S}_2 - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ та $A - \text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$ , поблизу складу потрійної евтектики $\text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2 - A$
4	С	9,14	71,97	18,89	Коннода $\text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$ , ближче до $\text{MA}$ в елементарному трикутнику $A - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 - \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$
5	Л	2,77	71,76	25,47	Коннода $\text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$ , близько до точки складу $\text{A}_3\text{S}_2$
6	К	2,85	86,48	10,67	Сукупна область трикутників $A - \text{MA} - \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$ та $A - \text{MA} - \text{A}_3\text{S}_2$ , поблизу конноди $A - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$
7	КЛ	6,70	52,00	41,30	Близько до конноди $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 - \text{A}_3\text{S}_2$ в елементарному трикутнику $A - \text{A}_3\text{S}_2 - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$
8	КМ	8,10	57,20	34,70	Коннода $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 - A$ , ближче до $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$
9	Е1	4,00	82,50	13,50	Коннода $A - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ , ближче до $A$

Дослідження проводили на талькоглиноглиноземних композиціях, порошкові суміші (< 0,063 мм) яких при вологості 6 % пресували під тиском 50 МПа та випалювали з 2-х годинною витримкою при 1643 К (охладження з піччю). Високотемпературні властивості матеріалів наведено в табл. 2.

Для матеріалів складів КМ і ГТ у порівнянні із шамотом і кордієритвмісним матеріалом марки К-2 (ЗАТ «Електрофарфор», м. Бендери, ПМР) визначено теплоємність (при 400 °С для: КМ – 1,00, ГТ – 1,05, шамоту – 1,8 кДж/кг·К), теплопровідність (при 400 °С для: КМ – 2,0, ГТ – 1,5, шамоту – 1,1 Вт/м·К), ТКЛР (в інтервалі 20-400 °С ( $\cdot 10^6$  град<sup>-1</sup>): КМ – 2,22, ГТ – 3,01, К-2 – 2,23). За теплофізичними показниками склади КМ та ГТ можуть бути використані для фурнітури вагонеток печей випалу.

Доведено керований розвиток ТОР у формуванні заданого фазового складу (корунд, муліт, кордієрит) при випалі за режимом № 4 (рис. 5) екструдованих талькоглиноглиноземних зразків (хімічний склад, мас. %: 6,27 MgO; 74,69 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19,04 SiO<sub>2</sub>), а також прогнозований фазовий розпад кордієрито-

вих твердих розчинів за спінодальним механізмом, наслідком чого є ідентифікація у фазовому складі метастабільної шпінелі (рис. 6).

Таблиця 2

**Високотемпературні властивості досліджуваних складів матеріалів та характерні розрахункові температури в системі  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$**

№	Індекс складу	Вогнетривкість, °C	Характерні температури, °C	Температура деформації під навантаженням, °C			Інтервал розм'якшення, °C
				1 %	4 %	40 %	
1	КД	1600	Псевдобінарна евтектика (1810)	–	–	–	–
2	Е	1620	–	1480	1550	1580	100
3	ГТ	1863	–	1510	1550	1700	190
4	С	1590	–	–	–	–	–
5	Л	> 1700	–	–	–	–	–
6	К	> 1700	Потрійна евтектика $MA - A_3S_2 - A$ (1791)	–	–	–	–
7	КЛ	не вогнетривкий	–	1410	1430	1500	90
8	КМ	не вогнетривкий	–	1410	1440	1520	110
9	Е1	1853	Потрійна евтектика $MA - A_3S_2 - A$ (1791)	–	–	–	–

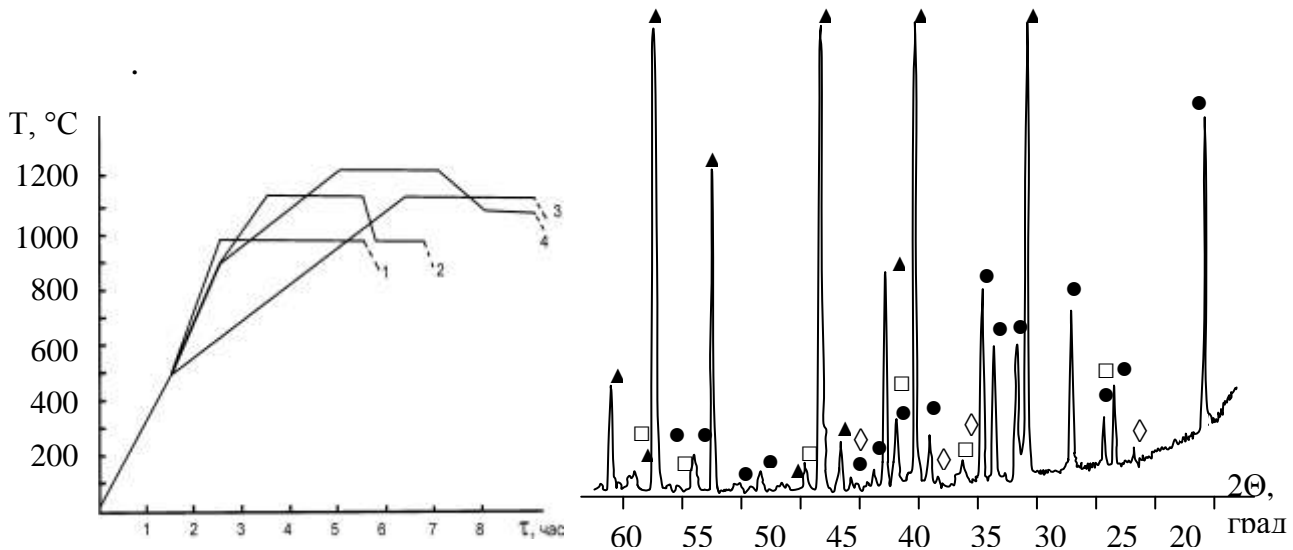


Рис. 5. Режими випалу досліджуваних зразків (охолодження – з піччю)

Рис. 6. Дифрактограма матеріалу (випал за режимом № 4): ▲ – корунд, ● – кордієрит, □ – шпінель, ◇ – муліт

Структурна стійкість шпінелі поза концентраційною областю її термодинамічної стабільності в системі  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  забезпечена можливістю утворення твердого розчину з корундом за рахунок гетеровалентного ізоморфізму  $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$  з виникненням катіонної вакансії й відповідним під-

вищенням ступенів свободи структурних елементів при охолодженні матеріалу.

Матеріали, що одержано за режимами випалу № 2, № 3 і, особливо, за № 4, рекомендовано для проникної технічної кераміки через унікальний комплекс властивостей: при порівняно високій відкритій поруватості (39,9 – 41,6 %) мають досить високу міцність (97,2 – 111,9 МПа), яка забезпечується короткочасним і низькотемпературним випалом.

Експериментально підтверджений теоретично спрогнозований ефект низькотемпературного синтезу мулітодіоксидцирконієвої комбінації фаз із глинозему та циркону в присутності дістенсиліманіту. Застосування електроплавненого корунду у вихідних складах (серія «К») інгібує ТОР до більш високої температури. Досліджені матеріали мають вогнетривкість понад 1700 °С і можуть експлуатуватися без деформації до 1400 і 1450 °С (для серій «Г» – із глиноземом у вихідному складі та «К», відповідно). Зразки обох серій мають досить високу міцність на фоні високої відкритої поруватості та низької щільності (табл. 3).

Таблиця 3

### Результати випробувань

Номер і серія зразка	Температура випалу, °С	Лінійна усадка, %	Уявна щільність, ( $\gamma$ , г/см <sup>3</sup> )	Відкрита поруватість, (П, %)	Межа міцності ( $\sigma_{ст}$ , МПа)	Температура (°С) деформації під навантаженням		Вогнетривкість, °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	–

У всіх зразках ідентифікується залишковий діоксид цирконію (рис. 7): для серії «К» – тільки моноклінної модифікації, для серії «Г» – у моноклінній і тетрагональній модифікації.

Сформовані рівномірнорозподілені пори в матеріалі зразків істотно не усуваються навіть після деформування зразків під навантаженням 0,2 МПа при високих температурах до 1480 °С (№ 4К, 4Г), що обумовлено об'ємними змінами в результаті ТОР і неповною зворотністю реакції між корундом та цирконом до отримання муліту та діоксиду цирконію через структурну стійкість муліту.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено закономірності розвитку ТОР і їх особливості, що визначають субсолідусну будову та важливі для технологічної реалізації ефекти у взаємозв'язку «склад-

структура-властивості» при синтезі нових матеріалів системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

В узагальненому вигляді ефекти від ТОР становлять принципи концепції спрямованого регулювання фазового складу та структури матеріалів з комплексом заданих властивостей:

1. Принцип об'ємно-деформаційного зміцнення за рахунок об'ємних змін при ТОР, у тому числі без розвитку критичних механічних напруг за рахунок утворення твердих розчинів, а при зворотності ТОР – з релаксацією напруг при термоциклюванні матеріалу.

2. Принцип підвищення корозійної стійкості гетерофазних матеріалів за рахунок утворення твердих розчинів, що мають підвищене негативне значення  $\Delta G$  у порівнянні з вихідними сполуками через додатковий внесок теплоти розчинення.

3. Принцип наноструктурування за рахунок зникнення вихідних сполук і новоутворення фаз – продуктів ТОР, які проходять нанорозмірний рівень при температурах зворотності або при температурах спряження ТОР.

4. Принцип «обходу» термодинамічної рівноваги зі зниженням температури синтезу заданої комбінації фаз у присутності додаткової сполуки, що організує спряження ТОР.

Рис. 7. Поверхня зерен циркону в матеріалі зразків ЗГ. Збільшення 10000

5. Принцип максимальної адаптації до зовнішніх теплових навантажень за рахунок самоорганізації фазового складу та створення дисипативної структури матеріалів при періодичному характері спряження ТОР.

6. Принцип ендотаксіального високотемпературного зміцнення за рахунок спінодального фазового розпаду твердих розчинів, здатного підсилюватися об'ємним ефектом при диспропорціюванні стехіометрических сполук, що є термодинамічно нестабільними крайніми членами ряду твердих розчинів.

7. Принцип впливу новоутворень на властивості кінцевої гетерофазної комбінації й збільшення кількості фаз у матеріалі.

8. Принцип зворотної трансформації фазового складу та створення нових вогнетривів з високою термостійкістю за рахунок вмісту в їх вихідному

складі невогнетривкого компоненту, що бере участь у ТОР і до початку топлення повністю витрачається на утворення вогнетривкої комбінації фаз.

У п'ятому розділі представлено технологічні рішення по керуванню розвитком ТОР для одержання керамічних матеріалів і виробів з них із заданими фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками. З метою імпортозаміни розроблено склади матеріалів і технологію (рис. 8) носіїв каталізаторів для першого ступеня парокисневої конверсії метану і окисної конверсії метанолу у формальдегід, які відповідають необхідним характеристикам і впроваджені у виробництво.

На відміну від імпортних носіїв на основі таблитчастого корунду розроблений носій (склади № 0-3) має корундомулітокордієритовий фазовий склад, матеріал виготовлено на основі доступної і менш дорогої сировини при низькотемпературному випалі (режим № 4 рис. 5), що запобігає небажаному формуванню кремнезему і організує тримодальний розподіл пор за розміром. Найбільш кількісно представлена мода з радіусом пор 1100 – 1200 нм визначає істотне зниження середнього радіуса пор (800-1200 нм) у порівнянні з імпортними аналогами (табл. 4).

Таблиця 4

#### Характеристики порової структури носіїв каталізатору

Маркування складу	Питома поверхня пор, м <sup>2</sup> /г		Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Інтервал значень радіусу пор, нм	Середній радіус пор, нм
	метод БЕТ	метод адсорбції азоту			
К-905	0,28	0,2	0,203	500-5000	5000
«Dycat-607»	2,80	2,0	0,383	80-6000	1800
«Dypor-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

Розроблено гнучку технологічну схему (рис. 8), яка апробована на ЗАТ «Електрофарфор» (м. Бендери, ПМР) для випуску фільтруючих виробів різного призначення – конструктивних елементів для мікрофільтрації та ультрафільтруючих елементів різних габаритів і конфігурації із селективним мембранним шаром, які виготовляють на основі складів «КМ» і «ГТ» з варіюваним вмістом пороутворювача – гідролізованого крохмалю. Випал мікрофільтрів та підкладок для ультрафільтрів здійснювали при 1370 °С.

Закріплення селективного мембранного шару передбачало реалізацію ТОР корунду, у фазовому складі корундомулітокордієритової підкладки, із кремній- і цирконійвмісними компонентами золь-гель композиції відповідно до закономірностей субсолідусної будови системи  $ZrO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .

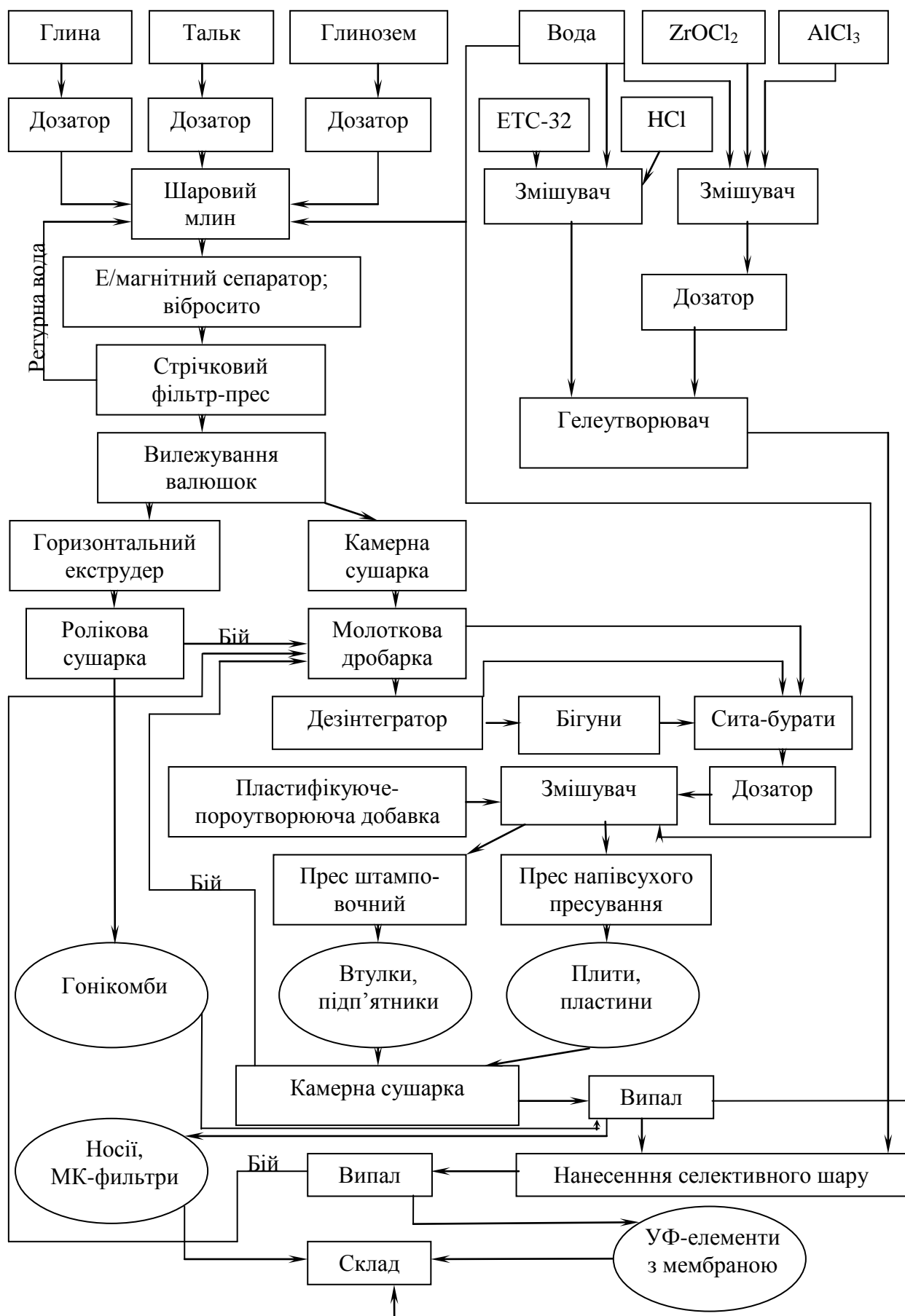


Рис. 8. Загальна схема гнучкої технології виробів поліфункціонального призначення

Ультрафільтруючі елементи також мають тримодальний розподіл пор за розміром: мода при значенні радіуса пор 4 мкм характеризує великі пори, близькі до поверхневих шарів граней зразка без мембранного шару; мода при 0,4 мкм характеризує пори підкладки, а пори з радіусом від 3 до 7 нм і модою при 3,5 нм мають вузький розподіл пор за розміром (понад 85 % об'єму пор мембрани припадає на пори 3-5 нм) – характеризують селективний мембранний шар (рис. 9).

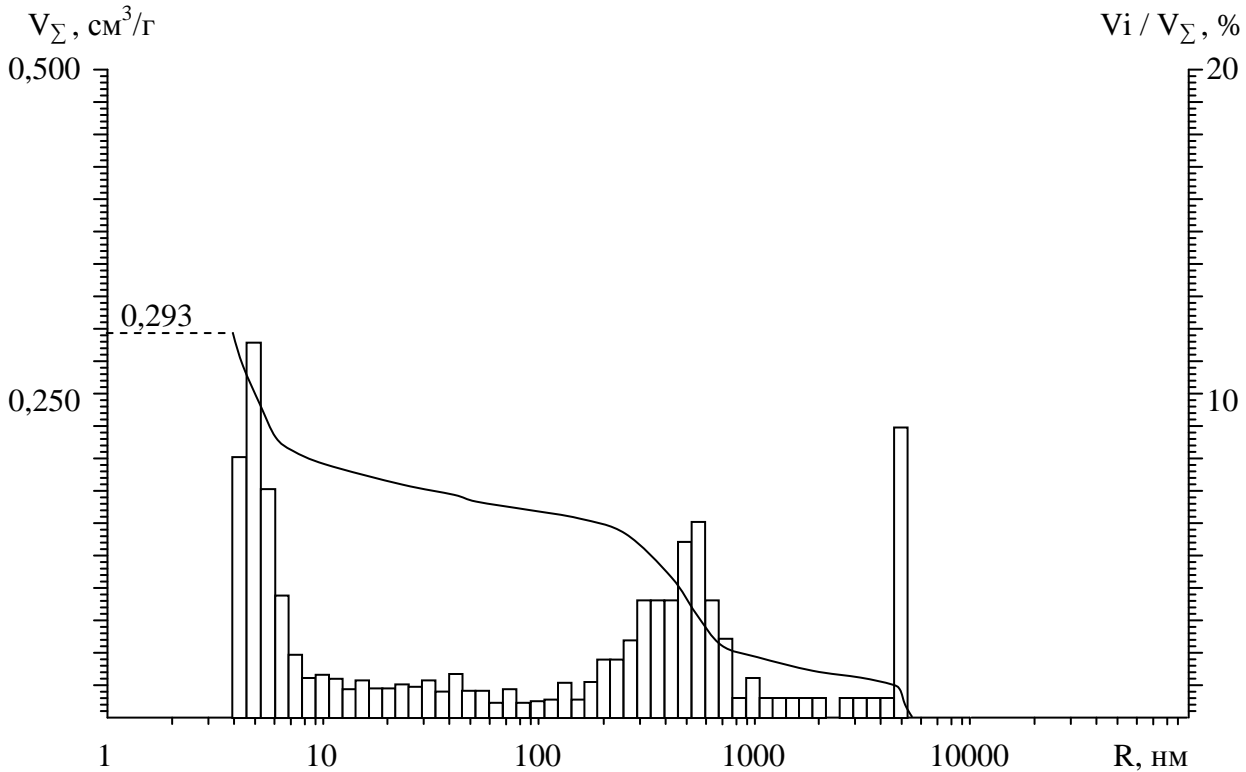


Рис. 9. Результати ртутної порометрії зразка матеріалу з мембранним шаром для ультрафільтрації

Мікроструктура проникних матеріалів представлена на рис. 10, а вироби на їх основі знайшли застосування в установках типу М8-УМК-30 і ДО8-УФМ для мікрофільтрації виноматеріалу та передстерилізаційної ультрафільтрації тихих вин із продуктивністю 6,3 м³/ч і 2,0 м³/ч.

Дослідні партії виробів зі складною геометрією та транслопною симетрією (гонікомби) з розроблених матеріалів відповідали технічним вимогам замовників і забезпечували технічний, соціальний і економічний ефекти, у т.ч. на установці «Стік» (ТОВ «Кермет-У», м. Харків), очищаюче-калібруючій машині «ОКМФ» (АК «Контакт», м. Харків).

Промислова партія фурнітури вагонеточних етажерок тунельних печей випалу великогабаритних фарфоро-фаянсових виробів пройшла повний цикл експлуатаційних випробувань на Старо-Оскольському металургійному комбінаті. Асортимент вогнеприпасу представлено 5-ю видами виробів, що виготовлені за гнучкою технологічною схемою (рис. 8) за різними методами формування: екструзія – стояки кільцевого й прямокутного перетинів, пластичне штампування – підп'ятники під стояки, напівсухе пресування – плити



(411×286×18 мм). У складах для формування використовували напівфабрикат ЗАТ «Електрофарфор», що коректували глиною Ч-1 і глиноземом «ГК» (склади КМ і ГТ).

Рис. 10. Характер поруватості мікрофільтруючої пластини (а – поверхня, б – злом) та гонікомбу (в – злом, г – поверхня мембрани на гонікомбі)

У зразках матеріалу стояків вміст основних кристалічних фаз складає, мас. %: 54 і 36 кордіериту, 25 і 13 муліту, 19 і 47 корунду, 2 і 4 шпінелі для складів КМ і ГТ, відповідно. Зразки відрізняються підвищеною високотемпературною міцністю (табл. 5) у порівнянні із традиційним кордіеритвмісним матеріалом К-2 (ЗАТ «Електрофарфор»). За результатами експлуатаційних випробувань термін служби розробленого вогнеприпасу перевищує італійський аналог у 1,4 – 2,2 рази.

Розроблено склад високоглиноземного цементу, основні кристалічні фази цементу –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , водоцементне співвідношення – 0,29, терміни тужавіння: початок – 45 хв., закінчення – 2 год., марочність 600.

В умовах виробництва ДП «Харківський дослідний цементний завод» виготовлено експериментальну промислову партію (1,4 т) клінкеру спеціального цементу, що модифікували розробленою добавкою при помелі.

Таблиця 5

## Властивості матеріалів для фурнітури

№	Властивості	Склади		
		КМ	ГТ	К-2
1	$\sigma_{ст.}$ , МПа	163 ± 2,5	140 ± 5,0	117 ± 8,0
2	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	1,97 ÷ 1,98	2,02 ÷ 2,08	2,2 ÷ 2,25
3	$P_{відкр.}$ , %	14,5 ÷ 15,1	24,2 ÷ 30,8	12,1 ÷ 15,5
4	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$ , град <sup>-1</sup> (в інтервалі 25-600 °С)	3,13	2,47	2,23
5	Модуль пружності, ГПа (25-600 °С)	76,7	55,6	47,8
6	Теплопровідність, Вт/мК (25-600 °С)	2,40	1,50	1,29
7	$\sigma_{пр.}$ , МПа (25-600 °С)	62,0	51,3	50,0
8	$\sigma_{пр.}$ , МПа при 1300 °С	68,0	62,0	27,0
9	Критерій термостійкості, °С (25-600 °С)	258	371	412
10	Температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа, °С	1420	1480	–

Добавка в складі модифікованого в'язучого блокувала підвищену гідратаційну активність клінкерних фаз, сприяла більш повному протіканню гідратації з утворенням десятиводного кристалогідрату моноалюмінату кальцію.

Визначено раціональний гранулометричний склад шамотного заповнювача для бетонів на модифікованому в'язучому, проведені випробування бетонів в особливо агресивних середовищах магнієвих електролізерів і підтверджено, що за експлуатаційними характеристиками і корозійною стійкістю вони не поступаються кращим імпорнтним аналогам.

Розроблені бетони впроваджені для виготовлення корозійностійких тиглів і великогабаритних складнопрофільних елементів у футеровці експериментального магнієвого електролізера на КП «Запорізький титаномагнієвий комбінат». Ефективність дії розробленої добавки «ГМ» перевірена в порівнянні з добавками фірми «Поліпласт» (Росія): поліфункціональним модифікатором «ПФМ-НЛК» та суперпластифікатором «СП-1». Розроблена добавка є ефективною в усі строки тужавіння і до 28 доби призводить не до зниження міцності (для «ПФМ-НЛК» та «СП-1» – 12 та 7 % відповідно), а підвищує її до 133 МПа на відміну від імпорнтних добавок, які забезпечують підвищення міцності цементного каменя лише у початкові строки.

Освоєно виробництво 7 видів сухих сумішей для вогнетривких бетонів і торкретмас на «Кіндратівському вогнетривкому заводі» (Донецька обл.).

У технології виробництва в основному використовується вітчизняна сировина, суміші збалансовані за гранулометричним та фазовим складом відповідно до закономірностей субсолідусної будови вивчених підсистем системи (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> і по фізико-механічних властивостях не поступаються імпорнтним аналогам (табл. 6).

Таблиця 6

## Основні фізико-механічні властивості зразків із сухих сумішей

№	Розроблені				Імпортні				
	Т <sub>вип.</sub> , °С	П, %	γ, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>міц.</sub> , МПа	Марка	Т <sub>вип.</sub> , °С	П, %	γ, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>ст.</sub> , МПа
1	1550	17,4	2,72	90,0	Basacast LC 60-800 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 82 %, SiO <sub>2</sub> ≥ 10 % (щільний вогнетривкий бетон)	1550	21,7	2,69	36,0
2	1600	33,0	2,43	52,0	Licofest 40-2SP-PF Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 88 % (ремонтний склад)	1600	33,0	2,42	17,0
3	1550	4,3	2,63	115,0	Linax Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 49 %, SiO <sub>2</sub> ≥ 45 % (вогнетривкий бетон)	1550	18,2	2,02	36,0
4	1200	30,1	1,95	12,0	Basagun ISO 15-125 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 34 %, SiO <sub>2</sub> ≥ 45 % (ізоляційний торкрет-бетон)	1200	37,8	1,62	17,0
5	1750	19,5	2,84	92,5	Basatix SP 1700 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 90 % (наливна маса)	1600	14,4	3,31	28,0
	1600	20,1	2,85	74,0					
6	1550	14,0	2,46	92,0	Basagun 60-500 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 57 % (торкрет-бетон)	1600	5,5	2,50	51,0
7	1600	32,0	2,33	12,0	Kermag LTD-75 MgO ≥ 85 %, SiO <sub>2</sub> ≥ 5 % (токрет-маса)	1570	46,4	1,85	4,9
	1630	20,9	2,65	16,1					

Розроблені сухі суміші випробувано для футеровки різних зон проміжних ковшів конвертерного виробництва сталі на «ММК ім. Ілліча» (м. Маріуполь). Сухі суміші для вогнетривких бетонів і торкрет-мас впроваджені на «Кіндратівському вогнетривкому заводі» з економічним ефектом більш 800 тис. грн./рік.

Суха суміш для низькоцементного вогнетривкого бетону № 5 на основі спеченого з ZrO<sub>2</sub> корунду (табл. 6) успішно випробувана на ВАТ НПО «Спецкераміка» (м. Сєвєродонецьк) у різних областях техніки: для ремонту футеровки човникової печі; димоходу, скрубєру та льотки печі утилізації; виготовлення армованих брусів радіаційної печі у виробництві водню; безвипалювальних горілочних каменів для печі плавки базальту; футеровки циклонів реакторів регенерації каталізаторів органічного синтезу й виготовлення складнопрофільних зносостійких виробів – вставок ежекторів для регенераційних установок хімоводоочищення. Економічний ефект від поліфункціонального застосування сухої суміші для вогнетривкого бетону № 5 склав 22 тис. грн./1 т.

Розроблені технічні рішення підтверджені 5-ю патентами України. Области застосування розроблених матеріалів узагальнені в табл. 7.

Таблиця 7

**Застосування поліфункціональних матеріалів на основі  
твердофазних обмінних реакцій в системі (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Система:	№ TOP:	Продукція:	Застосування:	Підприємство:
A – S	(1)	носії «волокнистого» Ag	конверсія метанол - формальдегід	ЗАТ «Севродонецьке об'єднання Азот»
M – A – S	(2)–(4)	носії Ni	I ступень конверсії метану	ЗАТ «Севродонецьке об'єднання Азот»
		пластини, гонікомби	микрофільтрація	ЗАТ «Електрофарфор»
		етажерочний вогнеприпас	печі випалу	АТ «Аліментармаш», Старооскольський металургійний комбінат
Z – M – A – S	(5)–(12)	вироби з селективною мембраною	ультрафільтрація	АК «Контакт» ТОВ «Кермет-У»
C – M – A	–	модифіковане неорганічне в'язуче	спеціальні бетони	ДП «ХДЦЗ» ТОВ ІВФ «Спецтехстрой» ДНВЦ «Акор-07» ТПК «Прімекс» Інститут Титана КП «ЗТМК»
C – Z – M – A – S	(13)–(15)	сухі суміші порошків	теплоізоляційні і вогнетривкі бетони, вироби із них	ВАТ «КВЗ» ММК ім. Ілліча ТОВ НПО «Спецкераміка» ТОВ «Севродонецький завод теплоізоляційних виробів» ВАТ «ЛиНОС»

У додатках наведені акти випуску експериментальних, дослідно-промислових партій керамічних носіїв каталізаторів, конструктивних виробів для мікро- і ультрафільтрації, виробів фурнітури, модифікованого в'язучого, корозійностійких бетонів і виробів із них, сухих сумішей для вогнетривких бетонів і торкрет-мас, а також технічні вимоги і технологічні інструкції на їх виробництво, акти випробувань і впровадження.

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі вирішена науково-практична проблема створення фізико-хімічних основ отримання тугоплавких неметалевих матеріалів з прогнозованим фазовим складом, структурою та властивостями, які регулюються технологічними параметрами синтезу на базі запропонованої концепції, що поєднує методологічні принципи прогнозування фазового складу тугоплавких матеріалів у багатокомпонентних оксидних системах з комплексом теоретичних

та експериментальних досліджень закономірностей і особливостей перебігу обмінних твердофазних реакцій в системі  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

1. Визначено за результатами термодинамічного аналізу найбільш ймовірні обмінні реакції за участю стехіометричних сполук у системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  та у локальній концентраційній області системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які надають можливості синтезу необхідних комбінацій фаз в матеріалах та дозволяють покращити адаптацію матеріалів до термічних навантажень за рахунок зворотності та спряження окремих реакцій.

2. Розраховано склад та температуру (2064 K) евтектики в системі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , яка локалізується в елементарному трикутнику корунд-муліт-шпінель за рахунок перебудови конод вище 1733 K, що з урахуванням побудованих псевдобінарних неізотермічних перетинів шпінель-муліт та шпінель-кордієрит, складає підґрунтя вибору раціональних складів для одержання тугоплавких матеріалів.

3. Встановлено субсолідусну будову у потрійних і чотирикомпонентних підсистемах системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  з урахуванням зворотності твердофазних обмінних реакцій, що дозволило досягти необхідного складу комбінацій фаз в матеріалах при різних температурах синтезу.

4. Обґрунтовано тотожність характеру масообмінних процесів у межах запропонованих механізмів синтезу кордієриту, сапфірину та спряження твердофазних обмінних реакцій, що враховують участь во взаємодії твердих розчинів системи  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

5. Визначено геометро-топологічні та статистичні характеристики субсолідусної будови чотирикомпонентної системи  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : довжини конод, об'єми елементарних тетрадрів, ступінь їх асиметрії, ймовірності існування фаз та топологічні графи зв'язку співіснуючих чотирифазних комбінацій, зміни яких обумовлені зворотністю та спряженням обмінних реакцій в температурних інтервалах: до 1200 K, від 1200 до 1615 K, від 1615 до 1659 K та від 1659 до 1733 K.

6. Експериментальними дослідженнями підтверджено теоретичні результати з перебудови коннод у субсолідусній будові підсистем системи  $(\text{CaO}, \text{ZrO}_2)\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Досліджено реакційну зону твердофазної взаємодії при синтезі кордієриту та доведено наявність проміжного продукту – високотемпературного кліноенстатиту триклінної симетрії, параметри кристалічної ґратки якого перевернуті в наближенні до значень моноклінної модифікації за рахунок утворення твердого розчину з корундом – “алюмінієвого” енстатиту  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ , що підтверджує схему спряженості, запропоновано механізм масообміну у твердофазних реакціях. Зафіксовано осцилюючий характер диференціотермічних кривих, який обумовлено періодичним спряженням твердофазних реакцій у системі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , а температури екстремумів на кривій відповідають розрахунковим температурам зворотності й установаження стаціонарних станів у процесі протікання окремих твердофазних реакцій. Підтверджено трансформування фазового складу

корундомулітокордієритових матеріалів у ході нагрівання до утворення теоретично спрогнозованої вогнетривкої комбінації фаз корунд-муліт-шпінель і відзначено особливість – уповільнення зворотності твердофазних реакцій у ході охолодження, що обумовлюється структурною стійкістю метастабільних твердих розчинів корунду в шпінелі через утворення катіонних вакансій при гетеровалентному ізоморфізмі  $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ .

7. Досліджено фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості синтезованих проникних керамічних матеріалів: носіїв нікелевих катализаторів першого ступеню паро-кисневої конверсії метану, мікро- і ультрафільтрів із селективним мембранним шаром. Реалізація принципів розробленої концепції забезпечує формування необхідної комбінації фаз у матеріалі та заданих властивостей, а проникна структура регулюється на нанорозмірному рівні: радіус пор керамічної підкладки для мембрани – у діапазоні 0,1-1,0 мкм (мода 0,4 мкм), радіус пор селективного шару 3-7 нм (мода 3,5 нм) і вузький розподіл його пор за розміром (пори від 3 до 5 нм складають більш 85 % усього об'єму пор мембрани). Розроблено та досліджено корундомулітокордієритові матеріали, фазовий склад яких змінюється вище 1460 °С до вогнетривкої комбінації фаз корунд-муліт-шпінель і забезпечує границю міцності при вигині при 1300 °С до 75 МПа, температуру початку деформації під навантаженням 0,2 МПа – 1480 °С. Синтезовано модифікований високоглиноземний цемент, що відноситься до вогнетривких, гідравлічно твердіючих в'язучих матеріалів, є швидкосхоплюючимися (терміни тужавлення: початок – 45 хв., закінчення – 2 год.) і високоміцним цементом (границя міцності при стиску через 28 діб відповідає марці 600). Ідентифіковано продукти гідратації та встановлено процеси формування кристалогідратних фаз у вогнетривких бетонах із заповнювачами та модифікуючими добавками різного типу. Визначено технологічні параметри одержання складнопрофільних і великогабаритних виробів технічної кераміки й вогнетривів залежно від необхідних експлуатаційних характеристик і обраного способу формування сирцю.

8. Отримано регресійні математичні моделі, які застосовували в технологічній практиці визначення раціональних вихідних сировинних складів та гранулометрії компонентів для забезпечення відтворюваності фазового складу та властивостей розроблених матеріалів на рівні кращих світових аналогів.

9. Результати роботи успішно пройшли дослідно-промислово апробацію та впроваджені у виробництво згідно розробленої гнучкої технологічної схеми і нормативно-технічної документації на: ВАТ “Кіндратівський вогнетривкий завод”, ДП «ХДЦЗ», ЗАТ “Електрофарфор”, ММК ім. Ілліча, ТОВ НПО “Спецкераміка” тощо. Технічна новизна розробок захищена 5 патентами України.

## **СПИСОК ОСНОВНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Логвинков С.М. Перестройка коннод диаграммы состояния системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и ее технологические перспективы / С.М. Логвинков,

Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1996. – № 11. – С. 4-8.

*Здобувачем виконано аналіз фазових змін при ТОР.*

2. Логвинков С.М. Изменение фазового состава корундомуллитокордиеритовых огнеупоров при термообработке / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1997. – № 10. – С. 15-20.

*Здобувачем вивчено та проаналізовано закономірності зміни фазового складу.*

3. Логвинков С.М. Расчет характеристик предполагаемой эвтектики псевдосистемы корунд-шпинель-муллит / Д.А. Кобызева, Г.Д. Семченко, С.М. Логвинков // Сб. научн. трудов ХГПУ "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 6. – Ч. 3. – С. 100-103.

*Здобувачем поставлено завдання та проаналізовано результати розрахунків різними методами.*

4. Логвинков С.М. Термодинамические аспекты синтеза огнеупоров из талькокаолиноглиноземистых композиций / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1998. – № 4. – С. 22-26.

*Здобувачем виконано аналіз залежностей від температури процесів фазоутворення з співвідношенням вихідних інгредієнтів, що варіюється.*

5. Логвинков С.М. О механизмах твердофазных химических реакций в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1998. – № 8. – С. 29-34.

*Здобувачем запропоновано метод аналізу та побудовано схеми механізму масообміну.*

6. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 1999. – № 4. – С. 6-13.

*Здобувачем встановлено та проаналізовано характер спряження ТОР, що самоорганізуються.*

7. Логвинков С.М. Периодические процессы фазообразования в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и твердые растворы сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Сб. научн. трудов ОАО "УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного". – Харьков: Каравелла, 1999. – № 99. – С. 72-79.

*Здобувачем досліджено процеси термічної еволюції твердих розчинів.*

8. Логвинков С.М. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и их анализ с позиций теории графов / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Колесниченко, Л.В. Руденко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2001. – № 3. – С. 2-7.

*Здобувачем визначено умови експерименту і проаналізовано результати.*

9. Логвинков С.М. Влияние периодических реакций в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  на фазовый состав и свойства кордиеритсодержащих материалов / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.С. Толстой, К.П. Вернигора, Е.С. Саруа // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2001. – № 6. – С. 16-23.

*Здобувачем виконано аналіз результатів РФА, ДТА та петрографії.*

10. Логвинков С.М. Кинетическое моделирование твердофазных реакций в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / Д.А. Кобызева, С.М. Логвинков // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". - Харків: НТУ "ХПІ", 2001. – Вип. 19. – С. 42-44.

*Здобувачем поставлено завдання і запропоновано метод моделювання.*

11. Логвинков С.М. Механизм фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов / С.М. Логвинков // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2001. – Вип. 20. – С. 102-106.

12. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.И. Бабушкин // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2001. – № 12. – С. 9-15.

*Здобувачем виконано термодинамічний аналіз і зроблено висновки.*

13. Логвинков С.М. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордиеритових твердих розчинів / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Гуренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 341-345.

*Здобувачем встановлено вплив способів наноструктурування на підвищення міцності матеріалу.*

14. Логвинков С.М. Оптимизация составов этилсиликатных связок для получения огнеупорных материалов / Л.П. Гуренко, С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, М.С. Гуренко // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2003. – № 2. – С. 80-84.

*Здобувачем проаналізовано результати оптимізації складів.*

15. Логвинков С.М. Характеристики субсолидусного строения системы  $NiO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / С.М. Логвинков, Д.А. Кобызева, Г.Д. Семченко, Д.С. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2003. – № 6. – С. 6-11.

*Здобувачем тетраэдрована система і вивчено її субсолидусну будову.*

16. Логвинков С.М. Термодинамические аспекты фазообразования в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  / С.М. Логвинков, В.В. Макаренко, Н.С. Чопенко, Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, В.Н. Сидоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – Вип. 14. – С. 52-55.

*Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки та встановлено схему твердофазних взаємодій.*

17. Логвинков С.М. Характеристики эвтектик в системе  $NiO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / Д.А. Бражник, С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – № 5. – С. 16-18.



*Здобувачем поставлено завдання, обрано методи розрахунків і визначено характеристики евтектик.*

18. Логвинков С.М. Специфика организации структуры фильтрующего типа в кордиеритсодержащих материалах / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, Л.П. Гуренко // Новые огнеупоры. – М., 2004. – № 6. – С. 35-38.

*Здобувачем показано особливості організації бімодального розподілу пор за розміром.*

19. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в системе  $ZrO_2$ -MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков, О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – № 7. – С. 2-5.

*Здобувачем встановлено всі стабільні комбінації фаз у системі.*

20. Логвинков С.М. Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе  $ZrO_2$ -MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков, И.В. Городничева, О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – Вип. 32. – С. 82-85.

*Здобувачем встановлено залежності змін енергії Гіббса від температури для всіх ТОР у системі.*

21. Логвинков С.М. Закономерности фазовых равновесий в системе MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> в решении проблем синтеза, стабильности и применения кордиерита / С.М. Логвинков // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – № 33. – С. 127-135.

22. Логвинков С.М. Фазовые равновесия в субсолидусе системы  $ZrO_2$ -MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2004. – № 9. – С. 9-17.

*Здобувачем тетраэдрована система та визначено характеристики її субсолидусної будови.*

23. Логвинков С.М. Возможности спекания  $ZrO_2$  с добавками в системе  $ZrO_2$ -MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> с позиций термодинамики / С.М. Логвинков, О.Б. Скородумова, И.В. Городничева, Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник // Зб. наук, праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравелла, 2004. – № 104. – С. 114-119.

*Здобувачем досліджено процеси спрямованого фазоутворення при ТОР.*

24. Логвинков С.М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2005. – № 2. – С. 2-7.

*Здобувачем складено та проаналізовано схеми дифузійного масообміну при синтезі кордієриту та сапфірину.*

25. Логвинков С.М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидусного строения системы  $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2005. – № 6. – С. 7-15.

26. Логвинков С.М. Влияние модифицирующей добавки на основные свойства огнеупорных цементов / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, А.Н. Коро-

годская, В.П. Шаповалов, Н.К. Вернигора // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2005. – Вип. 14. – С. 121-126.

*Здобувачем встановлений синергізм інгредієнтів комплексної добавки до вогнетривких цементів.*

27. Логвинков С.М. Моделирование границы муллитовых твердых растворов в высокоглиноземистой области системы  $Al_2O_3-SiO_2$  / С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, Н.К. Вернигора, В.В. Макаренко, В.П. Шаповалов, Н.С. Цапко // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2005. – Вип. 52. – С. 143-147.

*Здобувачем визначено математичні моделі, реперні температури і складу твердих розчинів, проаналізовано отримані результати.*

28. Логвинков С.М. Огнеупорные массы для коррозионностойких тиглей / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.К. Вернигора, В.П. Шаповалов // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравелла, 2005. – № 105. – С. 129-136.

*Здобувачем організовано дослідження, проаналізовані результати визначення основних властивостей вогнетривких мас.*

29. Логвинков С.М. Термодинамический анализ фазовых равновесий и триангуляция системы  $CaO-MgO-SiO_2$  / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Д.А. Бражник, Г.Н. Шабанова, В.П. Шаповалов // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2005. – № 12. – С. 8-13.

*Здобувачем проаналізовано фазові взаємовідносини в системі з урахуванням ТОР.*

30. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы  $CaO-MgO-Al_2O_3$  / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, Д.А. Бражник, В.П. Шаповалов // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2006. – № 2. – С. 2-6.

*Здобувачем триангульована система та побудовано топологічні графи.*

31. Изменение фазового состава муллитоциркониевой керамики при термо-циклировании / О.Б. Скородумова, С.М. Логвинков, И.В. Городничева, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2006. – № 5. – С. 2-10.

*Здобувачем проаналізовано вплив ТОР на фазові зміни.*

32. Эффективность добавок-модификаторов в процессах гидратационного твердения высокоглиноземистого цемента / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.П. Шаповалов, А.Н. Корогодская, В.Н. Сидоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. – Вип. 13. – С. 16-24.

*Здобувачем поставлено експерименти в порівнянні ефективності добавок різних виробників, зроблено аналіз і висновки.*

33. Анализ фракционного состава огнеупорных бетонов на шамотном заполнителе / Н.К. Вернигора, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравелла, 2006. – № 106. – С. 71-77.

*Здобувачем задано мету дослідження, встановлено раціональні межі варіювання вмісту заповнювача.*

34. 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, С.З. Зеленцов, С.В. Тищенко // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2006. – № 12. – С. 4-10.

*Здобувачем встановлено та досліджено ефект низькотемпературної реалізації ТОР: корунд + циркон = муліт + діоксид цирконію в присутності силіманіту.*

35. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Н.К. Вернигора, Н.С. Цапко, В.Б. Дистанов, В.П. Шаповалов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. – Вип. 43. – С. 143-153.

*Здобувачем запропоновано склад добавки для синтезу, поставлено експерименти по визначенню її ефективності.*

36. 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 Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. – Вип. 44. – С. 129-135.

*Здобувачем встановлено процеси термічної релаксації розроблених матеріалів з дисипативною структурою.*

37. Вернигора Н.К. Специфика организации фазового состава шамота / Н.К. Вернигора, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2007. – № 1. – С. 46.

*Здобувачем виконано візуально-політермічний аналіз шляху топлення каолініту.*

38. Экспериментальная проверка стабильности тройного соединения  $Ca_3MgAl_4O_{10}$  и триангуляция системы  $CaO-MgO-Al_2O_3$  / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.П. Шаповалов // Огнеупоры и техническая керамика. – М., 2007. – № 3. – С. 14-18.

*Здобувачем обґрунтовано необхідність перевірки стабільності, запропоновано умови експерименту, проаналізовано результати.*

39. Тестирование диаграммы состояния  $Al_2O_3-SiO_2$  согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко, В.П. Шаповалов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – Вип. 8. – С. 161-172.

*Здобувачем перевірено адекватність відображення фазового складу відповідно до розробленої системи  $Al_2O_3-SiO_2$ .*

40. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 34-40.

*Здобувачем узагальнено особливості фазоутворення шамоту залежно від температури та складу шамоту.*

41. Определение термомеханических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – Вип. 31. – С. 118-123.

*Здобувачем досліджено експлуатаційну застосовність неформованих вогнетривів у сталерозливних ковшах.*

42. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезиальной шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, В.П. Шаповалов // Новые огнеупоры. – М., 2008. – № 2. – С. 56-60.

*Здобувачем досліджено розходження в процесах фазоутворення у низкоцементних вогнетривких бетонах без і в присутності шпинелі.*

43. Влияние режимов обжига на степень муллитизации огнеупорной глины ДН-0 / Н.К. Вернигора, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко // Зб. наук, праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Харків: Каравела, 2008. – Вип. 108. – С. 180-189.

*Здобувачем проаналізовано результати РФА зразків з випаленої глини ДН-0.*

44. Пат. 28866 А Україна, МПК<sup>7</sup> С 04 В 33/22 Шихта для виготовлення вогнеприпасу / Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобизева Д.А., Тищенко С.В.; заявник і власник Харківський державний політехнічний університет. – № 97105103; заявл. 20.10.97; опубл. 16.10.00, Бюл. № 5-11.

*Здобувачем обґрунтовано раціональне співвідношення компонентів.*

45. Пат. 29694 А Україна, МПК<sup>6</sup> С 08 G 77/02 Спосіб одержання етилсилікатного зв'язуючого / Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Тищенко С.В.; заявник і власник Харківський державний політехнічний університет. – № 961224518; заявл. 03.12.96; опубл. 15.11.00, Бюл. № 6-11.

*Здобувачем запропоновано черговість і тривалість етапів при одержанні зв'язуючого.*

46. Пат. 43448 Україна, МПК<sup>7</sup> С 04 В 28/00, 28/04 Гідроізоляційна композиція / Логвинков С.М., Тарасенко В.М., Духовний О.Р.; заявники і власники автори. – № 98126820; заявл. 23.12.98; опубл. 17.12.01, Бюл. № 11.

*Здобувачем запропоновано комплексну добавку і її кількість у композиції.*

47. Пат. 38516А Україна, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/10 Шихта для виготовлення футеровки / Логвинков С.М., Шляхов С.О., Бакулін С.М., Кармазін В.І.; заявники і власники автори. – № 2000074257; заявл. 17.07.2000; опубл. 15.05.01, Бюл. № 4.

*Здобувачем обґрунтовано раціональний склад шихти.*

48. Пат. 80369 Україна, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/66, 35/18 Вогнетривка маса / Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Тищенко С.В., Цапко Н.С., Корогодська А.М., Шаповалов В.П.; заявник і власник – Національний технічний уні-

верситет "Харківський політехнічний інститут". – а 200605903; заявл. 29.05.06; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.

*Здобувачем обґрунтовано раціональні кількості інгредієнтів і співвідношення компонентів добавки.*

49. Логвинков С.М. Твердофазные обменные взаимодействия сложных оксидов циркония, магния, алюминия и кремния / С.М. Логвинков О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, И.В. Городничева // Тез. доповідей XVI Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. – Ужгород, 20-24 вересня 2004 р. – Київ: Вид.-поліграф. центр "Київський університет", 2004. – С. 133-134.

*Здобувачем проаналізовано найбільш вірогідні обмінні взаємодії.*

50. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых равновесий системы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в решении проблем керамического материаловедения / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, В.П. Шаповалов, Н.П. Бурак // Тез. докладов V семинара СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение". – Новосибирск, 26-28 сентября 2005 г. – Новосибирск: ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, 2005. – С. 41.

*Здобувачем показано участь та позитивний вплив шпінелі на фазоутворення.*

51. Логвинков С.М. Адаптация фазового состава и структуры материалов системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> к термическим нагрузкам / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. "Структурна релаксація у твердих тілах". – Вінниця, 23-25 травня 2006 р. – Вінниця: ТОВ фірма "Планер", 2006. – С. 257-258.

*Здобувачем складено та проаналізовано схему адаптації кордієритових та сапфіринових твердих розчинів до термічних навантажень.*

52. Логвинков С.М. Концепция реализации твердофазных реакций в технологии тугоплавких неметаллических материалов / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Матер. Междунар. симпозиума (Третьи Самсоновские чтения) "Принципы и процессы создания неорганических материалов". – Хабаровск, 27-28 ноября 2007 г. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. унив., 2006. – С. 55.

*Здобувачем проаналізовано принципи запропонованої концепції.*

53. Логвинков С.М. Особенности термической эволюции каолинита и реакционной диффузии при синтезе муллита / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.К. Вернигора, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко // Тез. Междунар. конф. "Мезоскопические явления в твердых телах". – Донецк, 26 февраля-1 марта 2007 г. – Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2007. – С. 37.

*Здобувачем протестовано адекватність запропонованого варіанту діаграми стану Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.*

54. Логвинков С.М. Формирование диссипативных структур при протекании периодических твердофазных реакций в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора // Зб. наук. праць Міжнар. наук. конф. "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро-та наноструктур". – Ха-

рків, 10-12 жовтня 2007 р. – Харків: НФТЦ МОН та НАН України, 2007. – С. 70-72.

*Здобувачем відмічено формування дисипативних структур при спряженні TOP.*

55. Логвинков С.М. Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при твердофазных обратимых реакциях / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.В. Макаренко, Н.С. Цапко // Тез. докл. XX Всесоюзн. совещ. по температуроустойчивым функциональным покрытиям (к 60-летию Института химии силикатов). – Санкт-Петербург: ООО "Издательство "Лема", 2007. – С. 55-56.

*Здобувачем проаналізовано ефекти від особливостей перебігу TOP.*

56. Логвинков С.М. Эффекты твердофазных обменных реакций при формировании диссипативной структуры гетерофазных оксидных материалов / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.К. Вернигора, Н.С. Цапко // Тез. доп. XVII Укр. конф. з неорг. хімії. – Львів, 15-19 вересня 2008 р. – Львів: Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. – С. 230.

*Здобувачем показано позитивний вплив оборотності та спряження TOP при фазо- та структуроутворенні.*

57. Логвинков С.М. Концепция управления твердофазными обменными реакциями при получении гетерофазных оксидных материалов / С.М. Логвинков // Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности". Харьков, 28-29 апреля 2009 г. – Харьков: Каравелла, 2009. – С. 30-31.

## АНОТАЦІЇ

**Логвінков С.М. Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи  $(CaO, ZrO_2)-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

Дисертація присвячена розробці концепції одержання тугоплавких поліфункціональних матеріалів у системі  $(CaO, ZrO_2)-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  із заданим фазовим складом, структурою та властивостями, які регулюються за рахунок технологічного керування розвитком твердофазних обмінних реакцій у відповідних концентраційних областях системи.

Встановлено можливість протікання твердофазних обмінних реакцій, якими детермінується субсолідусна будова систем  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $ZrO_2-MgO-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$ ,  $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  і  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Встановлено закономірності субсолідусної будови систем  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $ZrO_2-MgO-SiO_2$  та  $ZrO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  з урахуванням утворення твердих розчинів. Визначено всі термодинамічно стабільні дво-, три- та чотири-

фазні комбінації в різних інтервалах температур, що обумовлені зворотністю твердофазних обмінних реакцій. Сформульовано принципи концепції спрямованого регулювання взаємозв'язку «склад-структура-властивості» у синтезованих тугоплавких матеріалах, що базуються на встановлених ефектах від протікання твердофазних обмінних реакцій і не характерні для інших типів твердофазних взаємодій.

Розроблено технологічні схеми та склади тугоплавких матеріалів, які реалізують основні ефекти твердофазних обмінних реакцій і мають поліфункціональне застосування: керамічні носії каталізаторів, конструкційні проникні матеріали для мікро- і ультрафільтрації, фурнітура з підвищеною термостійкістю та високотемпературною міцністю, спеціальний цемент, сухі суміші для вогнетривких бетонів і торкрет-мас різного фазового складу та призначення.

**Ключові слова:** тугоплавкі поліфункціональні матеріали, твердофазні обмінні реакції, фазові рівноваги, субсолідусна будова, гетерогенні силікатні системи, структуроутворення, термодинаміка, процеси фазоутворення.

**Логвинков С.М. Тугоплавкие полифункциональные материалы на основе композиций системы (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

Диссертация посвящена разработке концепции получения тугоплавких полифункциональных материалов в системе (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с заданным фазовым составом, структурой и свойствами, которые регулируются за счет технологического управления развитием твердофазных обменных реакций в соответствующих концентрационных областях системы.

Установлена возможность протекания твердофазных обменных реакций, которыми детерминируется субсолідусное строение систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Построен и протестирован на соответствие известным экспериментальным данным вариант диаграммы состояния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, в котором муллит и силлиманит взаимосвязаны через твердый раствор в обратимой перитектоидной реакции.

Установлены три «элементарные» твердофазные обменные реакции в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, сопрягающиеся в 4-х комбинациях и определяющие периодический, самоорганизующийся характер фазовых взаимоотношений в различных температурных интервалах. Обосновано единство характера массообменных процессов в механизмах синтеза сапфирина, кордиерита и сопряжения твердофазных обменных реакций в этой системе. Разработана схема структурно-фазовой релаксации к термическим нагрузкам кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов, взаимосвязывающая численные

значения параметров нестехиометрии алюминиевой и кремниевой их кристаллических подрешеток, изменение состава и типа кристаллической структуры с температурными изменениями. Установлены характеристики тройной эвтектики, локализуемой в элементарном треугольнике корунд-муллит-шпинель за счет перестройки коннод выше 1733 К. Построены псевдобинарные сечения шпинель-муллит, шпинель-кордиерит и уточнено ликвидусное строение высокоглиноземистой области системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Установлена низкотемпературная возможность (выше 1448 К) взаимодействия корунда с цирконом в присутствии силлиманита до образования муллита в комбинации с диоксидом циркония.

Определены фазовые взаимоотношения в системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , меняющиеся в 4-х температурных интервалах: до 953 К, от 953 до 1313 К, от 1313 до 1660 К и выше 1660 К.

Установлена позитивная роль алюмомагнезиальной шпинели или ее прекурсоров в составах корундовых и муллитокорундовых огнеупорных бетонов на глиноземистых цементах за счет изменения приоритета развития твердофазных обменных реакций и протекания процессов фазообразования с ее участием в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Установлены закономерности субсолидусного строения систем  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с учетом образования твердых растворов. Определены все термодинамически стабильные двух-, трех- и четырехфазные комбинации в различных интервалах температур, обусловленных обратимостью твердофазных обменных реакций. Сформулированы принципы концепции направленного регулирования взаимосвязи «состав-структура-свойства» у синтезируемых тугоплавких материалов, базирующиеся на установленных эффектах от протекания твердофазных обменных реакций и не характерных для других типов твердофазных взаимодействий.

Разработаны технологические схемы и составы тугоплавких материалов, которые реализуют основные эффекты твердофазных обменных реакций и имеют полифункциональное применение: керамические носители катализаторов, конструкционные проницаемые материалы для микро- и ультрафильтрации, изделия огнеприпаса с повышенной термостойкостью и высокотемпературной прочностью, специальный цемент, сухие смеси для огнеупорных бетонов и торкретмасс различного фазового состава и назначения.

**Ключевые слова:** тугоплавкие полифункциональные материалы, твердофазные обменные реакции, фазовые равновесия, субсолидусное строение, гетерогенные силикатные системы, структурообразование, термодинамика, процессы фазообразования.



**Logvinkov S.M. – The high-melting polyfunctional materials on the base of the compositions of the (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. - The manuscript.**

The thesis for doctor of technical science degree on the speciality 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials. – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2010.

The thesis is devoted to developing the concept of obtaining high-melting poly-functional materials in the (CaO, ZrO<sub>2</sub>)-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system with a specified phase composition, structure and properties, which are regulated by the technological management of the development of solid-phase exchange reactions in the respective areas of concentration.

A possibility of solid-phase exchange reactions, which determine the subsolidus structure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems was established.

Regularities of subsolidus structure of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems taking into account the formation of solid solutions were established. All the thermodynamically stable two-, three- and four phase combinations in different temperature range due to reversibility of the solid-phase exchange reactions were identified. The principles of line management relationship «composition-structure-properties» of the synthesized high-melting materials which are based on the established effects of the solid-phase exchange reactions and are not characteristic for other types of the solid-phase interactions were formulated.

Technological schemes and compositions of refractory materials, which realize the basic effects of solid-phase exchange reactions and have polyfunctional application, were developed. These are ceramic catalysts, porous structural material for micro- and ultrafiltration, the fire-store products with high temperature resistant and high temperature strength, special cement, dry mixes for refractory concrete and torkret-masses with different phase compositions and purpose.

**Keywords:** high-melting polyfunctional materials, solid-phase exchange reactions, phase equilibria, subsolidus structure, heterogeneous silicate systems, structure-formation, thermodynamic, phase-formation processes.

Підписано до друку 23.03.2010 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 1,9

Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 177

---

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16



