кодисперсных добавок твердых отходов промышленного производства на прочность известково-песчаных изделий, изготовленных при сокращенном режиме автоклавной обработки сделан вывод, что более высокую прочность показывают образцы, имеющие в своем составе отвальный шлак или пыль – унос; наиболее эффективна частичная замена извести в вяжущем этими добавками (известь – 5 масс. %, шлак отвальный или пыль-унос 6 масс. %). При режиме автоклавной обработки 6 часов – 6 атмосфер прочность на сжатие силикатных образцов с добавкой шлака отвального – 300 кг/см^2, образцов с добавкой пыли-уноса – 362 кг/см^2.

Список литературы: 1. *Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович.* Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Гос. издат. литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, – 1961, 230с. **2.** Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе / *под редакцией д.т.н. проф. П.И. Боженова*. – Л.: Госстройиздат – 1963. – 200с.

Поступила в редколлегию 15.10.06

УДК 544.015.5, 544.3.032

С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук; ***Н.К. ВЕРНИГОРА***, аспирант,
НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

Розглянуто релаксаційні процеси в матеріалах системи $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$, які здійснюються за рахунок сполучення твердофазних оборотних реакцій. Показано гнучку пристосованість фазового складу та структури таких матеріалів в умовах дії високих температур та змінних термічних навантажень. Проаналізовано відомості про термодинамічно нерівноважні системи, що хімічно взаємодіють та само організуються, в яких проходять процеси зі зниженням ентропії за рахунок сполучення термодинамічно вигідних реакцій з термодинамічно невигідними. Зазначено характерні особливості отримання вогнетривких матеріалів нового типу, які відрізняються підвищеною корозійною та термічною стійкістю та зростанням міцності у певному високотемпературному інтервалі експлуатації.

Relaxational processes in materials of the $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ system are considered. These processes are carried out due to the interface of solid-phase convertible reactions. Flexible adaptability of phase composition and structure of such materials during the influence of high temperatures and variable thermal loadings is shown. Information about the not thermodynamic equilibrium, chemically interactive, self-organizing systems is analyzed. In such systems processes with lowering of entropy due to the interface of reactions, which are thermodynamically profitable with reactions, which are thermodynamically unprofitable, flow. It is specified on the characteristics of receiving of heat-resistant materials of a new type, different by the heightened corrosive and thermal firmness and growth of strength properties in the certain high temperature interval of exploitation.

Материалы системы $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ охватывают основные классы оксидных огнеупоров, технической керамики и ситаллов. Главным предназначением изделий из них является эксплуатационная пригодность в условиях воздействия высоких температур и переменных термических нагрузок. Твердофазные процессы в поликристаллических гетерофазных материалах в условиях воздействия внешнего переменного теплового потока описываются в терминах неравновесной химической термодинамики закрытых систем. Реальные процессы зависят от многих факторов, определяющих способность каждой из фаз материала (с учетом их локализации в элементах структуры) к диссипации энергии теплового потока. В качестве таких факторов существенное значение имеют теплоемкость, теплопроводность, термический коэффициент линейного расширения, диффузионная подвижность элементов реальной структуры материала, типы кристаллических решеток соединений и способность их к политипизму или полиморфизму, твердофазная растворимость, реакционноспособность и др. В соответствии с обобщенным правилом Ле-Шателье любая система стремится противодействовать оказываемому на нее внешнему воздействию с целью сохранения автономного существования и целостности. Этому правилу в поликристаллических гетерофазных материалах подчинены процессы рекристаллизации, коалесценции порового пространства, полиморфных превращений, образования и фазового распада твердых растворов, протекания химических твердофазных реакций. Каждый из этих процессов направлен на уменьшение внутренней энергии системы, объединяющей все фазы и элементы структуры материала, являясь ответной мерой на рост потребления тепловой энергии из внешней среды сверх определенного предела структурно-фазовой устойчивости. Максимальной способностью сохранять свою целостность обладают, так называемые, диссипативные системы, в которых элементы структуры и состав слагающих их фаз адаптируются к внешним воздействиям и согласованно изменяются за счёт протекания сопряжённых химических

реакций. К диссипативным системам относится система M – A – S (здесь и далее приняты сокращения: M – MgO, A – Al_2O_3, S – SiO_2), что было впервые установлено для систем из тугоплавких оксидов в исследованиях [1 – 4].

Цель работы состояла в консолидации и анализе сведений о релаксационных процессах в материалах, состав которых принадлежит концентрационной области MA – A_3S_2 – A системы M – A – S, осуществляющихся за счёт сопряжения твердофазных обратимых реакций.

Исследования диссипативных систем привели к формированию междисциплинарной науки – синергетики, объектами которой являются термодинамически неравновесные, химически взаимодействующие, самоорганизующиеся системы. Термин самоорганизация предполагает наличие процессов, приводящих к понижению энтропии в таких системах путём сопряжения термодинамически выгодных реакций с термодинамически невыгодными. До недавнего времени полагали, что способностью понижать энтропию обладают лишь разумные существа, затрачивающие свою энергию на целенаправленное упорядочение окружающей обстановки. Из-за такого функционального сходства диссипативные системы считают предбиологической стадией природной эволюции, а материалы к ним относящиеся – «умными» [5 – 6]. К таким материалам относятся и рассматриваемые нами, в которых по мере роста внешнего теплового потока до определённых значений температуры, протекают термодинамически выгодные твердофазные реакции, а при превышении критических температур – начинают развиваться в термодинамически невыгодном направлении другие твердофазные реакции, имеющие общие стадии массообменных процессов с ранее протекающими взаимодействиями. На развитие сопряженных твердофазных реакций в термодинамически невыгодном направлении затрачивается избыточная часть энергии внешнего теплового потока и материал сохраняет свою целостность до более высоких температур. Способные работать на таком принципе материалы системы M – A – S были спрогнозированы и изучаются после публикации [7]. Характерной особенностью таких огнеупорных материалов нового типа является то, что в их составе содержится более 10 мас. % неогнеупорной фазы, в частности, кордиерит с температурой инконгруэнтного плавления 1465 ºС. По классическим воззрениям их неправомерно относить к огнеупорным материалам, в которых при 1580 ºС содержание расплава не должно составлять более 10 %. Однако, в процессе нагрева таких материалов их исходный фазовый состав не остаётся неизменным, а за

счет протекания сопряженных твердофазных обратимых химических реакций неогнеупорная фаза полностью рас-ходуется еще до температуры своего плавления на образование огнеупорной комбинации фаз, существенно расширяя температурный диапазон эксплуатационной пригодности (фактически выше температуры 1791 ºС, которая отвечает температуре тройной эвтектики шпинель – муллит – корунд). При охлаждении таких материалов их фазовый состав также претерпевает изменения, направленные на восстановление исходной комбинации фаз и возможные из-за обратимого характера твердофазных реакций. Полная обратимость реакций в реальных условиях невозможна и количество вновь образующегося кордиерита существенно зависит от скорости охлаждения. Однако, при термоударах 1500 – 20 ºС (воздух) в образцах-цилиндрах (диаметр 36 мм, высота 50 мм) фиксируется кордиерит в количестве 55 – 65 % от исходного. Это важное обстоятельство, так как за счет низкого значения термического коэффициента линейного расширения кордиерит выполняет демпфирующую роль в компенсации упругих напряжений (в частности, корунда), обеспечивая высокую термостойкость огнеупорных материалов нового типа. Муллит и шпинель в таких материалах обеспечивают повышенную коррозионную стойкость и повышенные прочностные характеристики, в т.ч. высокотемпературную прочность, – за счет морфологических особенностей их кристаллов (муллит – в форме игл, новообразования шпинели – дендритовидные сростки) и эффекта объемно-деформационного упрочнения.

Основой характерных особенностей релаксации структуры и фазового состава исследуемых материалов системы M – A – S являются самоорганизующиеся твердофазные реакции с участием стехиометрических соединений и их твердых растворов. Механизм этих реакций представляется тремя «элементарными» стадиями:

$$A_{(3+x)}S_{2(1-x)} + 2M_2S = 3A + 4[MS_{(1-0,5x)}\cdot 0,25xA]; \quad (1)$$

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

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

$$= 8M_2S + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)} + 4xA; \quad (3)$$

Где $A_{(3+x)}S_{2(1-x)}$, MA_y, $MS_{(1-0,5x)}\cdot 0,25xA$, $M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}$, $M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)}$ – твердые растворы на основе муллита, шпинели, клиноэнстатита (так называемый «алюминиевый энстатит», относящийся к твердым растворам внедрения и

записываемый в форме активного комплекса), сапфирина и кордиерита, соответственно. Стадия (2) термодинамически выгодна во всем технологически значимом интервале температур, стадии (1) и (3) обратимы при температурах 1228 и 1316 ºС. Причем, стадия (1) термодинамически выгодна в низкотемпературном интервале (до температуры обратимости), а стадия (3) – в высокотемпературном интервале. Эти особенности «элементарных» стадий обуславливают специфику их сопряжения в различных комбинациях, а также характер формирующихся сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов с наличием у них концентрационных областей лабильных составов. Любая комбинация фаз, находящихся в левых частях уравнений (1) – (3), реакционноспособна за счет термодинамической выгодности сопряженных реакций:

$$(4) = (2) + (3),\ (5) = (1) + (2),\ (6) = 4(1) + (3)$$

и суммарной реакции:

$$(7) = (5) + (6) = 5(1) + (4) = 5(1) + (2) + (3),$$

что обеспечивает образование и сосуществование до 1386 ^{0}C кордиерита и корунда:

$$4MA_y + 20MS_{(1-0,5x)}\cdot 0,25xA = 10M_2S + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)} + 4xA; \qquad (4)$$

$$4MA_y + A_{(3+x)}S_{2(1-x)} = 3A + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)}; \qquad (5)$$

$$4A_{(3+x)}S_{2(1-x)} + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{2(1-x)} = 12A + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)} + 4xA; \qquad (6)$$

$$5A_{(3+x)}S_{2(1-x)} + 4MA_y = 15A + M_4A_{4(y+0,25x)}S_{10(1-x)} + 4xA; \qquad (7)$$

В представленных уравнениях (1) – (7) учтено, что параметр нестехиометрии твердых растворов на основе муллита и клиноэнстатита может изменяться в пределах: $0 \le x \le 1$, а параметр не стехиометрии твердых растворов на основе шпинели: $0,6 \le y \le 1,25$, чем определены изменчивости состав ов кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов. Резюмируя представленный анализ релаксационных процессов и обобщая результаты исследований [3, 4, 7, 8], приведем поясняющую схему структурно-фазовых изменений кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов (см. рис.). В соответствии с представленной схемой основу механизма адаптации материалов системы M – A – S к термическим нагрузкам закладывают особенности образования, насыщения

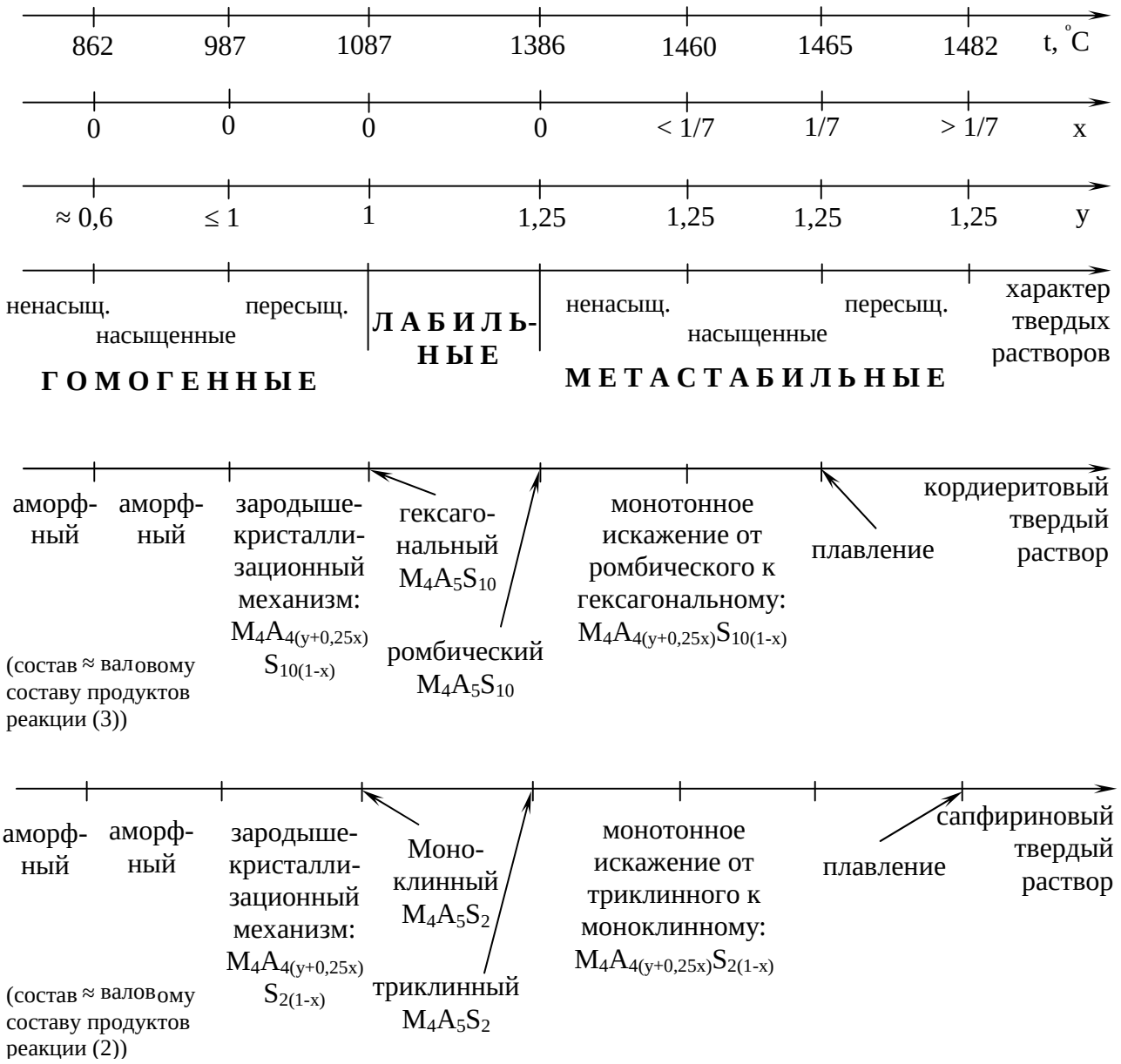

Рисунок – Схема структурно-фазовой релаксации кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов к термическим нагрузкам.

ния и фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов. Особая роль в формировании таких твердых растворов принадлежит «гибкой» возможности насыщения их алюминиевых подрешеток, ведущей к перестройке типа кристаллических решеток при фазовом распаде их лабильных составов по спинодальному механизму, дополнительно сопровождаемому диспропорцио-нированием строго стехиометрических кордиерита и сапфирина. Последнееобстоятельство расширяет температурный интервал насыщения твердых растворов и вносит вклад в упрочнение материала за счет эффекта эндо-

таксии при упругом сопряжении разнотипных кристаллических решеток нанометрических новообразований:

$$M_4A_4S_2 \rightarrow 4MA + 2S \quad \text{при } 1087 - 1386\ ^oC;$$

$$M_4A_4S_{10} \rightarrow 4MA + 10S \quad \text{при } 1087 - 1217\ ^oC$$

и

$$M_4A_4S_{10} \rightarrow M_4A_4S_2 + 8S \quad \text{при } 1217 - 1386\ ^oC.$$

Список литературы: 1. *Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А.* О механизмах твердофазных химических реакций в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика, 1998, № 8. – С. 29-34. **2.** *Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А.* Сопряженные процессы в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава // Огнеупоры и техническая керамика, 1999, № 4. – С. 6-13. **3.** *Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И.* Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика, 2001, № 12. – С. 9-15. **4.** *Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Вернигора Н.К.* Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита // Огнеупоры и техническая керамика, 2005, № 2. – С. 2-7. **5.***Пригожин И.* От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985. – 327с. **6.** *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512с. **7.** *Логвінков С.М., Семченко Г.Д., Кобизєва Д.А.* Керамічні «трансформери» - матеріали регульованого фазового складу за рахунок твердофазних хімічних реакцій у системі MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // Тез. доп. XIV Української конф. з неорган. хімії. – Київ: УкрНГІ, 1996. – С. 198. **8.** *Логвинков С.М.* Закономерности фазовых равновесий в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 в решении проблем синтеза, стабильности и применения кордиерита // Вісник НТУ «ХПІ» / Збірн. наук. праць. Тем. вип. «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2004, № 33. – С. 127-135.

Поступила в редколегію 20.10.06