

Таким образом, в работе рассмотрен современный метод определения теплоизоляционных свойств стеклопакетов, изготовленных по TPS-технологии с применением различных видов стекол. Произведены экспериментальные измерения сопротивления теплопередаче стеклопакетов с повышенными теплоизоляционными характеристиками. Проведена обработка результатов испытаний, из анализа которых была установлена зависимость сопротивления теплопередаче от вида стекол и количества камер в стеклопакете.

**Список литературы:** 1. Николаева И.Л. Кризис как новый этап. Оценка и прогноз развития ситуации / И.Л. Николаева, Н.Л. Гаврилов-Кремичев. // Окна и двери. – 2009. – № 1 – 2 (136 – 137). – С. 34 – 36. 2. Харламов Д.А. Температурный режим стеклопакетов в краевых зонах / Д.А. Харламов. // Окна и двери. – 2008. – № 2 (128). – С. 21 – 23. 3. Здания и сооружения. Метод определения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций : ГОСТ 26254-84. – [Действителен от 1985-01-01]. – [переиздан]. – М.: , 1994. – 21 с. – (Национальные стандарты России).

*Поступила в редколлегию 30.09.09*

УДК 544.344

**С.М. ЛОГВИНКОВ**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Розглянута доцільність синтезу окремих сполук у нанодисперсному стані в умовах отримання гетерофазних оксидних матеріалів. На прикладах дво- та трикомпонентних оксидних систем проаналізовані закономірності протікання твердофазних обмінних реакцій та відмічені особливості застосування таких реакцій в якості методів синтезу фаз, що ново утворюються в ультра дисперсному стані.

The feasibility of individual compounds synthesis in nanodispersed state in terms of heterophase oxide materials obtaining were considered. On the examples of two- and three-component oxide systems regularities of solid-phase exchange reactions were analyzed and features of the use of such reactions as methods of synthesis of newly formed phases in the ultrafine state were noted.

Современное материаловедение преодолевает очередной рубеж на пути прогресса – познание веществ на наноразмерном уровне. Переход от микро- к наноуровню познания подготовлен достижениями материаловедов в разви-

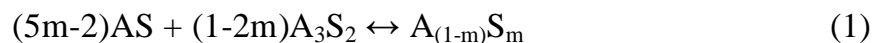
тии методов синтеза различных веществ, нанотехнологий для получения материалов соответствующего размерного диапазона и изделий на их основе, а также развитием необходимого приборно-исследовательского обеспечения. В настоящее время основная информация в литературных источниках затрагивает методы синтеза нанопорошков индивидуальных химических элементов и отдельных соединений различного типа. Вместе с тем, нанодисперсные порошки имеют ограниченную потребительскую ценность из-за малого количества областей их самостоятельной эксплуатации именно в виде порошков. Более широкие возможности применения имеют материалы с использованием нанодисперсных порошков и изделия на их основе. Однако, в процессе получения таких материалов и изделий из них, нанодисперсные порошки подвергаются различным технологическим воздействиям – смешению с другими ингредиентами, компактированию, обработке химическими реагентами, термическим, механическим и др. видам нагрузок. В результате может возникнуть коллизия целесообразности применения именно нанодисперсных прекурсоров, т.к. они не сохраняют свой размерный уровень в конечном материале. Для керамических конструкционных материалов может оказаться выгоднее, с технико-экономических позиций, организация ультрадисперсных размеров фаз непосредственно при их синтезе. Некоторые методы синтеза новообразований и сохранения их размерного уровня в технологии тугоплавких неметаллических материалов разработаны и успешно применяются. В частности, в мезо- и микроразмерной области для упрочнения гетерофазных оксидных материалов широко используют синтез муллита, которым армируется матричная фаза благодаря увеличению объема и морфологическим особенностям роста игольчатых кристаллов. Высокотемпературную прочность огнеупорных бетонов обеспечивают за счет синтеза из компонентов в условиях эксплуатации алюмомагнезиальной шпинели. Традиционно используют малые добавки оксида магния в составах корундовой конструкционной керамики, способствующие образованию наночастиц шпинели на границах зерен корунда и тормозящие их рост. Образование ультрадисперсных частиц обеспечивают и за счет диспропорционирования сложных оксидов (например, циркона – до получения кремнезема и диоксида циркония выше 1580 °С).

Таким образом, любой акт химического взаимодействия в оксидных системах обеспечивает синтез новообразований, имеющих наноразмерный уровень, а технологическая задача сводится к сохранению размерных параметров всех или отдельных компонентов материала в условиях его эксплуа-

тации. Реакционные методы спекания, получения ситаллов, глушения глазурей и эмалей, упрочнения конструкционной керамики и огнеупоров, – разработаны недостаточно, особенно методы, базирующиеся на твердофазных взаимодействиях обменного типа. Твердофазные обменные реакции (ТОР) имеют более сложный механизм взаимодействия в отличие от реакций синтеза или диспропорционирования, что определяет и более расширенный диапазон формирующихся наноразмерных гетерофазных структур материалов с уникальным комплексом свойств. В связи с этим механизм формирования новообразований наноразмерного уровня в условиях протекания ТОР имеет перспективы и актуален.

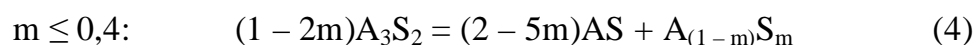
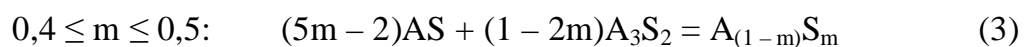
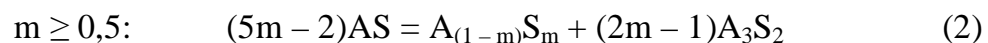
В работе целесообразно проанализировать закономерности и отметить особенности методов наноструктурирования гетерофазных материалов в процессе их синтеза путем проведения ТОР.

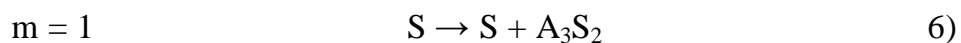
В многокомпонентных оксидных системах ТОР (рассматриваются реакции без участия жидкой и газовой фаз) могут протекать в бинарных системах в единственном варианте – при перитектоидном взаимодействии, т.е. с участием твердых растворов. Примером такого взаимодействия может служить перитектоидная взаимосвязь муллита ( $A_3S_2$ ), силлиманита ( $AS$ ) и твердого раствора замещения (в записи общего вида  $A_{(1-m)}S_m$ ) [1 – 4]:



где  $A$ ,  $S$  – сокращенная форма записи оксидов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ;  $m$  – параметр нестехиометрии твердого раствора, который определяет и соотношение исходных ингредиентов при изменении значения в пределах от 0 до 1.

Наноструктурирование при перитектоидных реакциях реализуется при начале взаимодействия, т.е. фактически определено температурой обратимости реакции. Однако, в реакциях типа (1) есть дополнительные резервы получения новообразований наноразмерного уровня дисперсности, т.к. механизм их взаимодействия меняется при изменении значения параметра  $m$ :





Развитие перитектоидной реакции (1) можно отобразить при построении условной векторной диаграммы (рис. 1), на которой направление векторов – от исходных ингредиентов к продуктам взаимодействия.

Из рис. 1 следует, что для организации наноструктурирования фаз необходимо знать температуры горизонталей, содержащих узловые точки и отвечающих началу химических взаимодействий.

Развитием реакционных взаимодействий (1) – (6) детерминируется строение субсолидусной области диаграммы состояния  $Al_2O_3 - SiO_2$  [2].

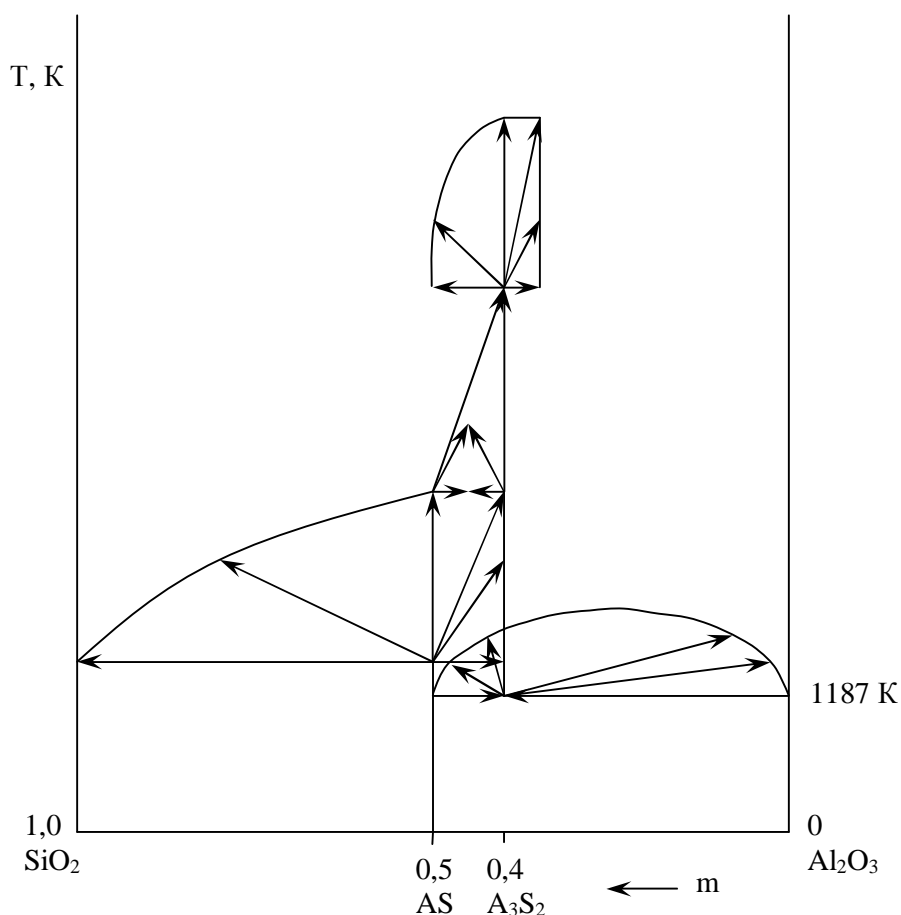


Рис. 1. Условная векторная диаграмма развития перитектоидного взаимодействия (1) в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$

В двухкомпонентных системах может реализовываться сопряжение твердофазных реакций в единственном случае, когда образовавшееся бинар-

ное соединение оказывается термодинамически нестабильно выше определенной температуры, при которой оно диспропорционирует.

На рис. 2 отображены зависимости изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от температуры ( $T$ ) для реакций синтеза (7) условного оксида  $DE_2$  и его диспропорционирования выше температуры  $T_g$ :



Из рис. 2 следует, что по реакции (7) до температуры ее обратимости термодинамически стабильны исходные оксиды (части зависимостей  $\Delta G = f(T)$ , лежащие в области положительных значений  $\Delta G$  целесообразно зеркально по отношению к оси  $T$  отображать в область отрицательных значений  $\Delta G$  для удобства анализа). От температуры  $T_0$  до  $T_g$  стабильно бинарное соединение  $DE_2$ , а выше температуры  $T_g$  соединение  $DE_2$  диспропорционирует по реакции (8).

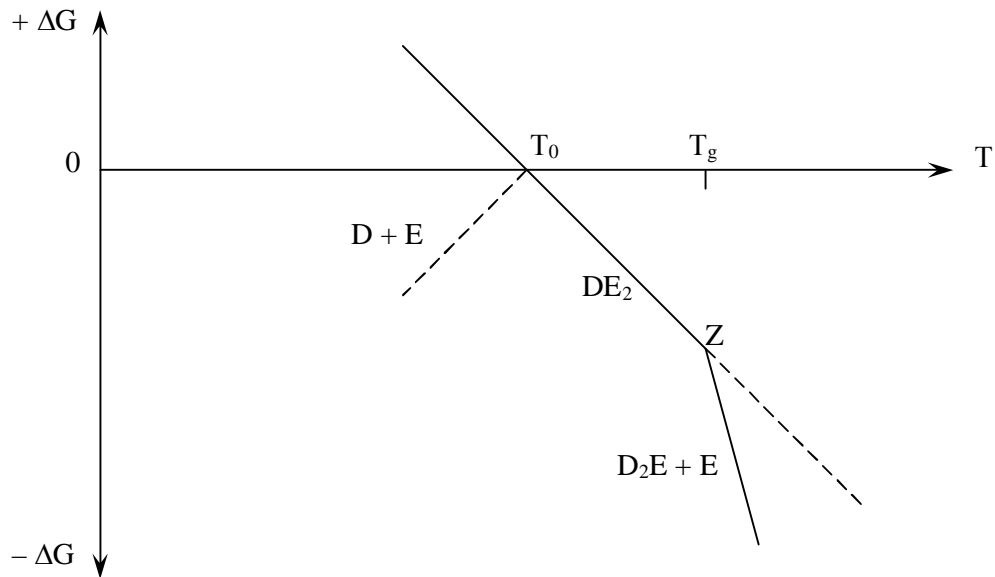


Рис. 2. Сопряженность реакций (7) и (8) в двухкомпонентной системе и установление стационарного состояния фаз при температуре  $T_g$

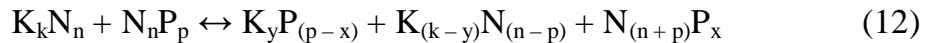
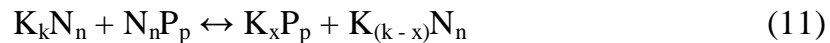
Сопряжению реакций (7) и (8) на рис. 2 отвечает точка установления стационарного состояния ( $Z$ ) при температуре  $T_g$ . Алгебраическое суммирование уравнений реакций (7) и (8) (формально обеспечивающее форму записи обменного взаимодействия  $D + 2E \rightarrow 0,5D_2E + 1,5E$ ) производить нельзя

из-за различных температурных интервалов их протекания и, соответственно, будет нарушено правило фаз Гиббса для бинарных систем.

Фактически, в перитектоидном взаимодействии (1) также реализуется сопряжение реакций (2) – (6).

Для целей наноструктурирования в бинарных оксидных системах технологически важно установить температуры: обратимости возможных твердофазных реакций, их сопряжения, диспропорционирования соединений и концентрационных границ лабильных областей фазового распада твердых растворов по спинодальному механизму.

В трехкомпонентных системах возможности обеспечить наноструктурирование за счет ТОР возрастают за счет увеличения разнообразия вида ТОР, количества вариантов их сопряжения и участия во взаимодействии не только простых и бинарных, но и тройных соединений, а также их твердых растворов. Разнообразие ТОР в тройных системах диктуется возможностями реализации механизмов:



где K, N, P – условные оксиды, а прописными подстрочными буквами обозначены стехиометрические коэффициенты соединений или твердых растворов.

Вероятность сопряжения ТОР возрастает за счет возможности одновременного протекания процессов с участием соединений и твердых растворов разных подсистем тройной системы.

Суммарный процесс будет отображать изменение термодинамической стабильности комбинаций фаз в различных температурных интервалах, которым на графике зависимостей  $\Delta G = f(T)$  будут соответствовать наиболее низко расположенные участки ломаной кривой для сопрягающихся ТОР.

Анализ возможных стационарных состояний должен включать проверку всех особых точек (точек обратимости ТОР, отвечающих пересечению зависимости  $\Delta G = f(T)$  с осью температур, а также точек вероятного сопряжения,

отвечающих пересечениям между собой зависимостей  $\Delta G = f(T)$ , в т.ч. для обратных реакций).

На рис. 3 приведен условный пример для зависимостей реакции (9) и реакции (10) в обратном направлении.

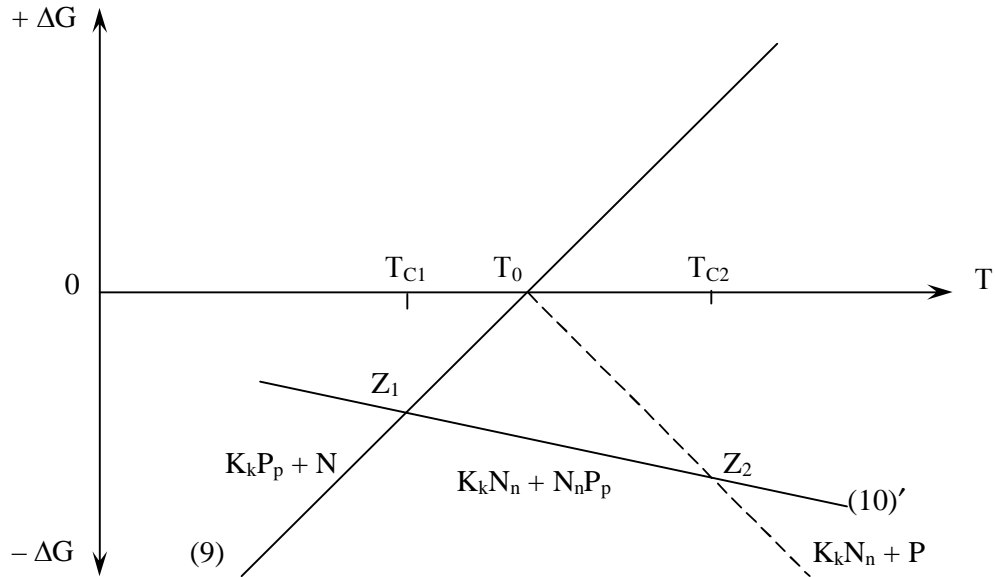


Рис. 3. Сопряжение двух реакций при двух температурах

Зависимости  $\Delta G = f(T)$  имеют незначительную кривизну и при их аппроксимировании прямыми – максимально возможное количество особых точек ( $j$ ) при протекании ТОР в количестве  $R$  определяется формулой:

$$j = 0,5R(R + 1) \quad (13)$$

Ветвление пути термической эволюции фазового состава за счет установления множества стационарных состояний важно при создании термостойких материалов из-за возможности периодического сопряжения ТОР в различных температурных интервалах [5 – 7].

Периодическое развитие трех ТОР возможно в четырех возможных комбинациях и обеспечивает суммарному процессу термодинамическую выгоду даже при наличии отдельных процессов, запрещенных по термодинамическим причинам.

В частности, если в реакционной системе возможны ТОР:



$$E + F = H \quad (15)$$

и  $\Delta G_{(15)} < 0$ , а  $|\Delta G_{(14)}| < |\Delta G_{(15)}|$ , то суммарный процесс за счет сопряжения всегда термодинамически выгоден ( $\Delta G < 0$ ) и в прямом направлении будет протекать ТОР:

$$B + C + F = D + H \quad (16)$$

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

Подобное развитие процессов направлено на гибкую структурно-фазовую адаптацию к внешним тепловым нагрузкам, обеспечивая целостность материала. Такие материалы относят к «умным», а их структуру называют диссипативной.

В четырех и более многокомпонентных системах принципиально новых типов ТОР нет, они лишь допускают участие большего числа реагентов во взаимодействии в соответствии с правилом фаз Гиббса. Однако, следует учитывать существенное сокращение концентрационных областей, где реализация ТОР в многокомпонентных системах из тугоплавких оксидов возможна без участия расплава. В то же время в таких системах возрастает вероятность образования многокомпонентных твердых растворов, которые могут иметь лабильные концентрационные области, где обеспечивается их фазовый распад по спинодальному механизму. Продукты спинодального фазового распада имеют нанометрический уровень размеров, что дает дополнительные перспективы в технологической практике [8].

Таким образом, проанализированы основные закономерности и отмечены особенности методов наноструктурирования при синтезе гетерофазных материалов в многокомпонентных оксидных системах, которые перспективны для технологического формирования комплекса требуемых свойств и эксплуатационных характеристик огнеупоров и технической керамики.

**Список литературы:** 1. Логвинков С.М. Термодинамические аспекты фазообразования в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  / [С.М. Логвинков, В.В. Макаренко, Н.С. Попенко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2003. – № 14. – С. 52 – 55. 2. Логвинков С.М. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидного строения системы  $Al_2O_3 - SiO_2$  / С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 6. – С. 7 – 15 (с поправками № 8. – С. 52). 3. Логвинков С.М. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, М.М. Шабанова и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 34 – 40. 4. Логвинков С.М. Тестирование диаграммы состояния  $Al_2O_3 - SiO_2$  согласно экспериментальным данным термической эволю-



ции каолинита / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.] // Вісник НТУ «ХПИ». – 2007. – № 8. – С. 161 – 172. **5.** Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. **6.** Логвинков С.М. Структурно-фазовая релаксация в материалах системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  при термических нагрузках / С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора // Вісник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 44. – С. 129 – 136. **7.** Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. **8.** Логвинков С.М. Перспективи технологичного використання спінодального фазового розпаду сапфірінових і кордієритових твердих розчинів / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева Д.А. та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2 – С. 341 – 345.

*Поступила в редколлегию 5.10.09*

УДК 338.45: 662.276

**Л.М. УЛЬЕВ**, докт. техн. наук, **С.А. БОЛДЫРЕВ**, канд. техн. наук,  
**Е.В. ПОЛИВОДА**, студент, НТУ «ХПИ»

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА РАЗДЕЛЕНИЯ ШФЛУ НА ЦЕНТРАЛЬНОЙ ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКЕ**

У роботі виконана пинч-діагностика центральної газофракціонуючої установки, на якій відбувається розділення широкої фракції легких вуглеводнів (ШФЛВ). За допомогою побудови кривих показано, що існує можливість збільшити потужність рекуперації теплової енергії в процесі розділення ШФЛВ біліше, ніж у два рази, а потенціал енергозбереження установки дорівнює ~ 2 МВт.

Pinch-diagnostics of the process by hydrocarbon wide spread separation at the central gas-fractionation plant was made. The energy saving potential was found with the help of the composite curves building. It was shown possibility of recuperation capacity mote then two times with energy saving potential of unit equal 2 MW.

**Введение.** Сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов в промышленности сопряжено с широкомасштабной реализацией современных энергосберегающих технологий, созданием высокоэффективных энерго-