

С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Г.Н. Шабанова, Н.К. Вернигора,  
Д.А. Бражник, В.В. Макаренко, Н.С. Цапко

## Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах

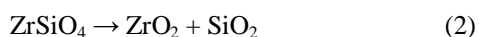
*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, тел/факс 8(057)707-60-51, [venata@yandex.ru](mailto:venata@yandex.ru)*

З фундаментальних позицій рівноважної термодинаміки розглядаються перспективи синтезу гетерофазних тугоплавких матеріалів на основі двух- та трьох-компонентних оксидних систем. Наведено, що оборотні твердофазні реакції поблизу температури оборотності забезпечують наноструктуризацію матеріалу за рахунок зникнення одних і синтезу інших фаз. Наголошується підвищена технологічна значущість оборотних твердофазних реакцій обмінного типу, що обумовлена можливостями їх сполучення при температурах, що відповідають стаціонарним станам – локальним термодинамічним рівновагам між окремими реакціями. Принципи наноструктуризації та высокотемпературного зміцнення матеріалів базуються на встановленні температур оборотності твердофазних реакцій, аналізі схеми їх сполучення і визначенні температур стаціонарних станів, що дозволяє управляти термічною еволюцією фазового складу і реалізувати ефекти: деформаційного високотемпературного зміцнення за рахунок об'ємних реакційних змін; підвищення фізико-механічних характеристик за рахунок наноструктуризації при температурах оборотності і сполучення; впливи новоутворень на властивості кінцевої гетерофазної комбінації в матеріалі, що синтезується; пониження температури синтезу цільової фази за рахунок «обходу» термодинамічної рівноваги; високотемпературного зміцнення за рахунок ендотаксії – пружній компенсації неузгодженості параметрів кристалічних решіток фаз, що утворюються при спінодальному фазовому розпаді твердих розчинів; підвищення термостійкості за рахунок самоорганізації фаз і створення дисипативної структури при періодичному характері сполучення твердофазних реакцій обмінного типу. Представлені приклади реалізації відмічених ефектів при синтезі матеріалів в системах  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  і  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

*Стаття постуила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.06.2010.*

### Введение

Твердофазные реакции с участием огнеупорных оксидов не являются исключением из общих правил химических взаимодействий, хотя и проявляют определенную специфику. В технологии тугоплавких неметаллических материалов успешно реализуются физико-химические процессы, в том числе и эффекты твердофазных реакций. Однако, до недавнего времени используемые реакции относились лишь к классу простых – синтеза или диспропорционирования, которые протекают в бинарных оксидных системах. В технологической практике активно применяют, например, химические реакции синтеза алюмомагнезиальной шпинели (1) и диспропорционирования циркона (2):



Подобные реакции позволяют обеспечить эффект

деформационного упрочнения материала за счет объемных изменений, эффект повышения физико-механических характеристик за счет наноструктурирования при новообразовании фаз и эффект влияния новообразований на свойства конечной гетерофазной комбинации в синтезируемом материале (на теплопроводность, теплоемкость, термический коэффициент линейного расширения, твердость, огнеупорность и т. п.).

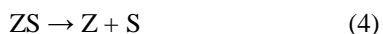
Обменные твердофазные химические реакции, в т. ч. и обратимые, протекающие в многокомпонентных системах, наиболее сложны. Наряду с повышенным уровнем сложности обменных взаимодействий от их реализации можно прогнозировать большее количество эффектов, способных формировать уникальный комплекс целевых свойств материалов. Поэтому исследования закономерностей и особенностей развития твердофазных реакций обменного типа актуальны и составляют фундаментальные основы направленного формирования в материалах заранее заданного фазового состава, структуры и свойств.

Цель работы – обобщение закономерностей протекания твердофазных химических реакций в бинарных и тройных оксидных системах и анализ особенностей протекания обратимых твердофазных реакций с реализацией позитивных эффектов в синтезируемых материалах на основе систем  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  и  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

## I. Твердофазные реакции в бинарных системах

Любое химическое взаимодействие осуществляется при одновременном соблюдении минимум трех условий: термодинамических, кинетических и стерических. Стерические условия предполагают отсутствие препятствий для обеспечения непосредственного контакта реагентов. Кинетическими условиями предусматривается, что скорости массообменных процессов обеспечивают протекание взаимодействия реагентов за время эксперимента. Термодинамические условия соблюдаются, если изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для химической реакции имеет отрицательное значение. Термодинамическая вероятность взаимодействия тем выше, чем больше модуль отрицательной величины  $\Delta G$ , что определено его причинно-следственной взаимосвязью с квантово-механическим строением реагентов и продуктов реакции. Термодинамический анализ химических реакций является основным критерием и единственным теоретическим методом прогнозирования твердофазных взаимодействий обменного типа. В этой работе рассматриваются только термодинамические условия взаимодействий при нормальном давлении и без участия в реакциях газовой фазы и расплава.

Функциональная зависимость  $\Delta G$  от температуры ( $T$ ) не имеет разрывов и скачков, но может менять степень кривизны, например, при наличии фазовых переходов у компонентов реакционной системы. Как правило, для твердофазных реакций между тугоплавкими оксидами отмечается незначительная кривизна зависимости  $\Delta G = f(T)$  в технологически значимом интервале температур, что обусловило их аппроксимацию прямыми в дальнейшем анализе. С учетом вышеуказанного, аналитическая запись реакций (1) и (2) представляется в форме (здесь и далее приняты сокращения:  $A - Al_2O_3$ ,  $S - SiO_2$ ,  $M - MgO$ ,  $Z - ZrO_2$ ):



Геометрическая интерпретация термодинамических условий протекания реакций (3) и (4) представлена на рис. 1 и 2, соответственно. На рис. 1 и 2 над соответствующими ветвями зависимостей  $\Delta G = f(T)$  указаны фазы, стабильные в интервалах температур согласно реакциям (3) и (4).

Для удобства определения стабильности фаз на рис. 1 и 2 пунктиром проведены зеркально отображенные от оси  $T$  положительные участки зависимостей  $\Delta G = f(T)$ , что отвечает протеканию соответствующей реакции в обратном направлении в данном интервале температур (обозначена штрих-линией).

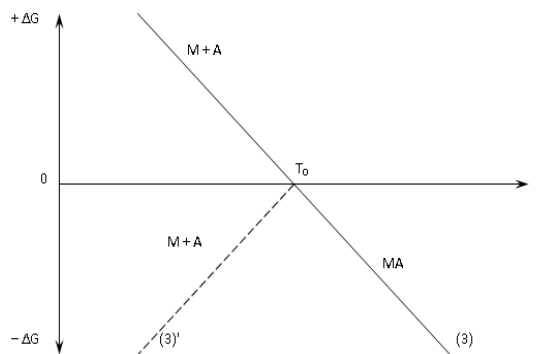


Рис. 1. Зависимость  $\Delta G = f(T)$  для реакции синтеза (3).

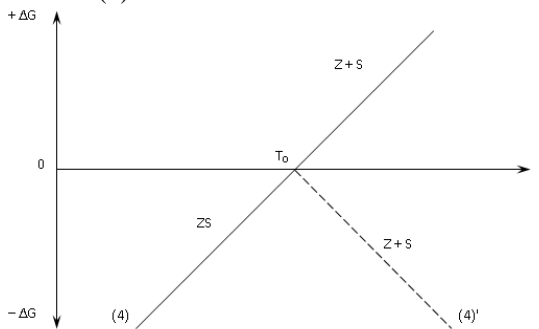
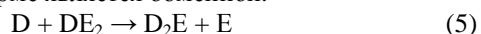


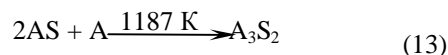
Рис. 2. Зависимость  $\Delta G = f(T)$  для реакции разложения (4).

Целесообразность такого построения возрастает при анализе нескольких реакционных взаимодействий в системе, так как самые низко расположенные отрезки зависимостей непосредственно укажут на наиболее термодинамически стабильные комбинации фаз в конкретных температурных интервалах. Рис. 1 и 2 геометрически подобны и фактически отображают обратимость процессов синтеза – разложения.

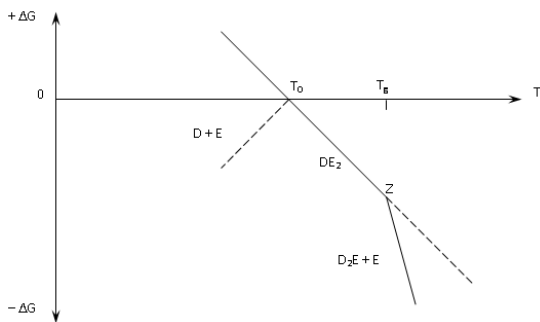
Для двухкомпонентных систем твердофазные реакции обменного типа нехарактерны и рассмотренные выше реакции вида (3) и (4) являются наиболее типичными. При наличии в бинарной оксидной системе двух соединений ( $DE_2$  и  $D_2E$ , например) можно представить реакцию (5), которая по своей форме является обменной:



Учитывая правило фаз Гиббса, в двухкомпонентной системе могут сосуществовать три фазы, чему противоречит уравнение (5). Простейший тип сопряжения двух и более элементарных взаимодействий необменного типа в двухкомпонентной системе может наблюдаться при стабильности соединения  $DE_2$  в определенном интервале температур (от  $T_0$  до  $T_g$  на рис. 3):

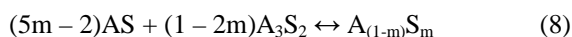


Алгебраическое суммирование уравнений реакций (6) и (7), формально обеспечивающее взаимодействие (5), производить нельзя из-за различных температурных интервалов их протекания. На рис. 3 отмечена точка пересечения Z зависимостей (6) и (7), отвечающая стационарному состоянию и сопряженности соответствующих процессов при температуре  $T_g$ .



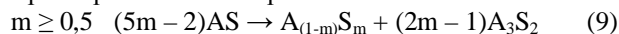
**Рис. 3.** Сопряженность реакций (6) и (7) в двухкомпонентной системе и установление стационарного состояния фаз при температуре  $T_g$ .

Твердофазные реакции обменного типа, в т. ч. обратимые, в бинарных оксидных системах возможны лишь с участием твердых растворов – это перитектоидные взаимодействия, в которых одна из фаз для реакции вида (3) или (4) является не стехиометрическим соединением, а твердым раствором. Примером такого взаимодействия является обнаруженная в наших исследованиях [1 – 4] перитектоидная взаимосвязь муллита ( $A_3S_2$ ), силлиманита (AS) и твердого раствора замещения (в записи общего вида  $A_{(1-m)}S_m$ ):

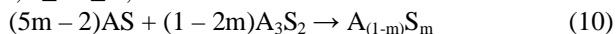


где  $m$  – параметр нестехиометрии твердого раствора, строго взаимосвязанный со стехиометрическими коэффициентами реагентов и изменяющий значение от 0 до 1.

Знак обратимости реакции (8) определяется не только конкретной температурой, но и значением параметра нестехиометрии  $m$ :



$$0,4 \leq m \leq 0,5$$



$$m \leq 0,4$$



Постулированное в работе [1] перитектоидное взаимодействие (8) однозначно следовало из анализа термодинамических расчетов для реакций с участием стехиометрических соединений:

Развитием перитектоидного взаимодействия (рис. 4) детерминируется строение субсолидусной области диаграммы состояния  $Al_2O_3 - SiO_2$  [2], которая снимает дискуссионность характера плавления муллита, образования областей лабильных твердых растворов в кремнеземистой и глиноземистой областях системы. Данная система проверялась экспериментальными исследованиями на адекватность [3, 4].

Отметим, что полученные закономерности развития твердофазной обратимой перитектоидной реакции (8) представляют не только фундаментальное значение, но и дают технологам важные практические сведения о температурных режимах, позволяющих обеспечить повышенную степень муллитизации материала и реализовать высокотемпературное деформационное упрочнение, в т. ч. за счет наноструктурирования при температурах обратимости перитектоидной реакции (8).

В работе [4] даны теоретические прогнозы по повышению муллитизации каолинита при специальных режимах термообработки, предусматривающих изотермическую выдержку вблизи  $914^\circ\text{C}$  или ступенчатый режим обжига с изотермическими выдержками при  $1100^\circ\text{C}$  и  $1250^\circ\text{C}$  и последующим подъемом температуры до окончательного значения – температуры  $1390^\circ\text{C}$ .

По результатам экспериментальной проверки на образцах из огнеупорной глины марки ДН-0 эти положения подтверждены. Анализировались дифрактограммы образцов материала из глины, обожженных по режиму с монотонной скоростью подъема температуры до  $1100 - 1390^\circ\text{C}$  и изотермическими выдержками от 1-го до 3-х ч, а также обожженных по вышеуказанным режимам при аналогичной скорости подъема температуры и длительности изотермических выдержек в течение одного часа на каждой ступени. Специальный режим с выдержкой при  $910^\circ\text{C}$  эффективнее обеспечивает муллитизацию при температурах обжига до  $1250^\circ\text{C}$  с формированием значительного количества крипстокристаллической фазы и очень малым содержанием свободного кварца. Режим ступенчатого обжига обеспечивает образование максимального количества муллита в материале образцов по сравнению с монотонным режимом даже при 3-х ч изотермической выдержки (94 отн. %). Следует отметить, что при ступенчатом режиме образцы находятся в зоне высоких температур меньшее время, т.е. ступенчатый режим энергосберегающий и обеспечивает при окончательной температуре обжига  $1390^\circ\text{C}$  и выдержке 1 ч коэффициент кристалличности муллита 1,25 по сравнению со значением этого коэффициента 1,23 и 1,32 при выдержках 1 и 3 ч при монотонном режиме с аналогичной температурой обжига.

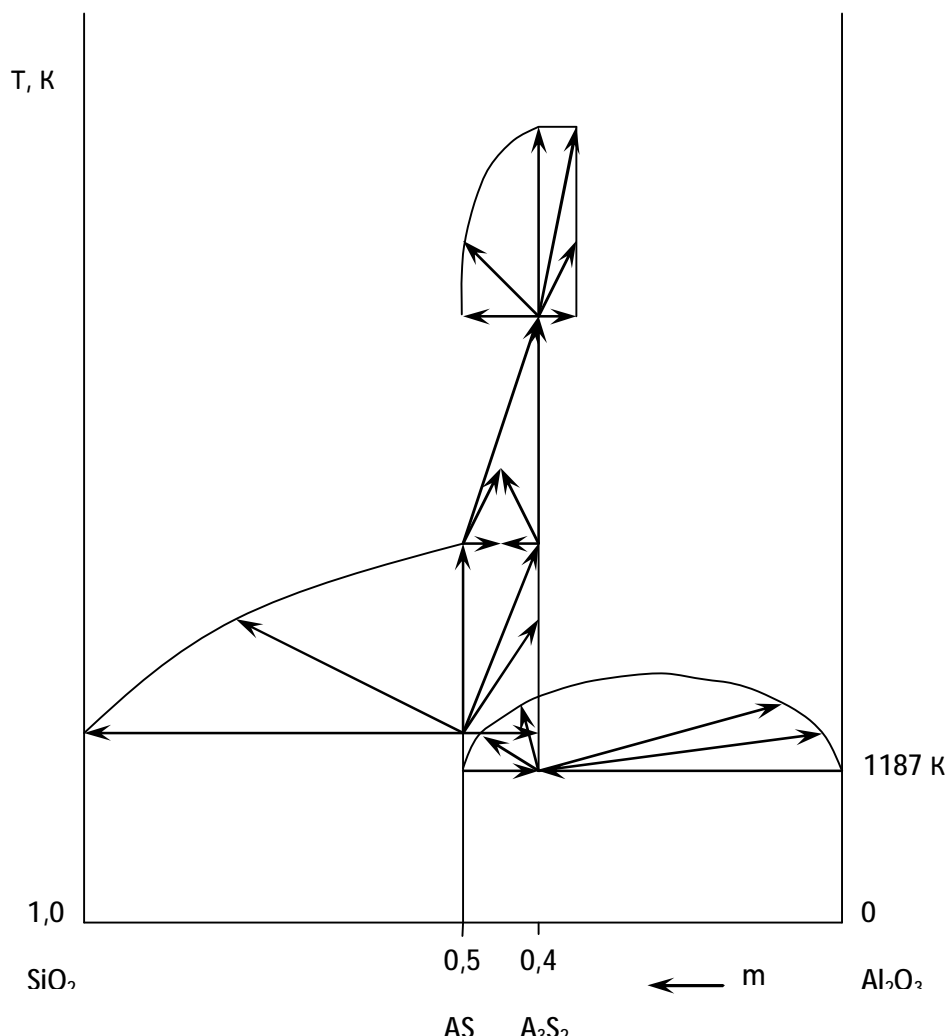
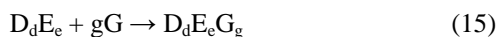


Рис. 4. Условная векторная диаграмма развития перитектоидного взаимодействия (8) в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

## II. Твердофазные реакции в тройных системах

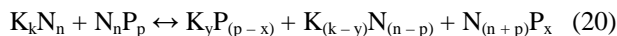
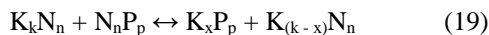
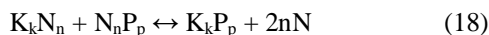
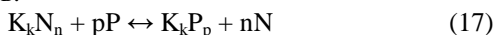
С увеличением числа компонентов в реакционной системе увеличивается число степеней свободы в количестве вариантов твердофазных реакций. Например, синтез тройных оксидов можно представить реакциями:



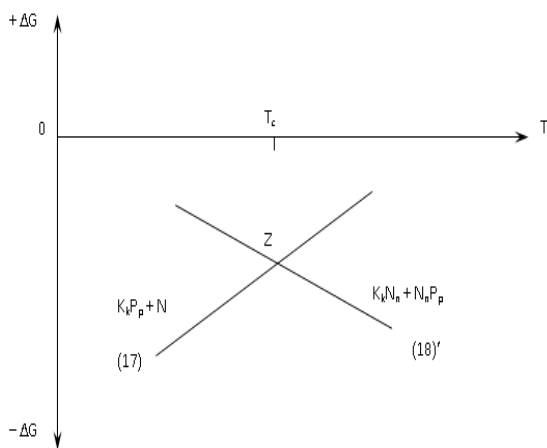
В реальных системах статистическая вероятность протекания взаимодействия по механизму (14) чрезвычайно мала и лишь незначительно возрастает для механизма (15), несколько больше – для (16). На практике синтез тройных оксидов осуществляется по более сложным механизмам, которые часто начинаются с предварительного образования на

основе двойного оксида твердого раствора внедрения (с простым оксидом, не участвующим в образовании бинарного соединения). В последующем взаимодействии такой твердый раствор внедрения реагирует с другим двойным соединением и образует сложный, тройной твердый раствор. В процессе дальнейшего взаимодействия он проходит стадии образования гомогенного твердого раствора, насыщение его по отдельным кристаллическим подрешеткам, достижение предела растворимости и фазовый распад с образованием тройного стехиометрического соединения в комбинации с более простыми оксидными соединениями. Такой механизм характерен для образования сапфирина и кордиерита в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [5 - 8], в установлении которого важную роль имели результаты анализа твердофазных реакций обменного типа между стехиометрическими оксидами. Такие реакции для трехкомпонентных оксидных систем характерны в системах  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  [9],  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [10],  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [11],  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [12]. Разнообразие обменных реакций в тройных системах, в т. ч. обратимых, диктуется возможностями реализации

механизмов:



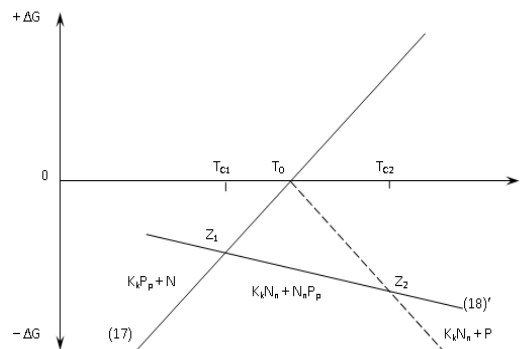
При этом важно, что возрастает вероятность сопряжения твердофазных реакций за счет возможности их одновременного параллельного протекания между соединениями разных подсистем тройной системы. Возрастает и количество типов возможного сопряжения, следовательно, суммарный процесс взаимодействия будет отображаться на графической зависимости  $\Delta G = f(T)$  ломаной кривой из наиболее низко расположенных участков зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для параллельно развивающихся реакций. Этим определяется наиболее термодинамически выгодный путь эволюции фазового состава системы. Точки излома соответствуют стационарным состояниям, где при соответствующих температурах фазовый состав системы изменяется и реализуется наноструктурирование синтезируемого материала за счет исчезновения одних соединений и образования других. В качестве примера на рис. 5 представлен вариант сопряжения только двух твердофазных



**Рис. 5.** Сопряжение при температуре  $T_c$  реакции (17) в прямом направлении протекания и реакции (18) – в обратном

реакций обменного типа (17) и (18).

Из рис. 5 видно, что обе анализируемые реакции в технологически значимом интервале температур (определяется на рисунках температурами начала и окончания графических зависимостей  $\Delta G = f(T)$ ) необратимы, а при температуре  $T_c$  (определяется координатой точки Z – пересечение зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для этих реакций) сопрягаются, что обуславливает наноструктурные изменения в системе из-за изменения комбинации фаз  $K_k P_p + N$  на термодинамически более выгодную  $K_k N_n + N_n P_p$ . При обратимости одной из реакций (например, (17)) на пути термодинамической эволюции реакционной

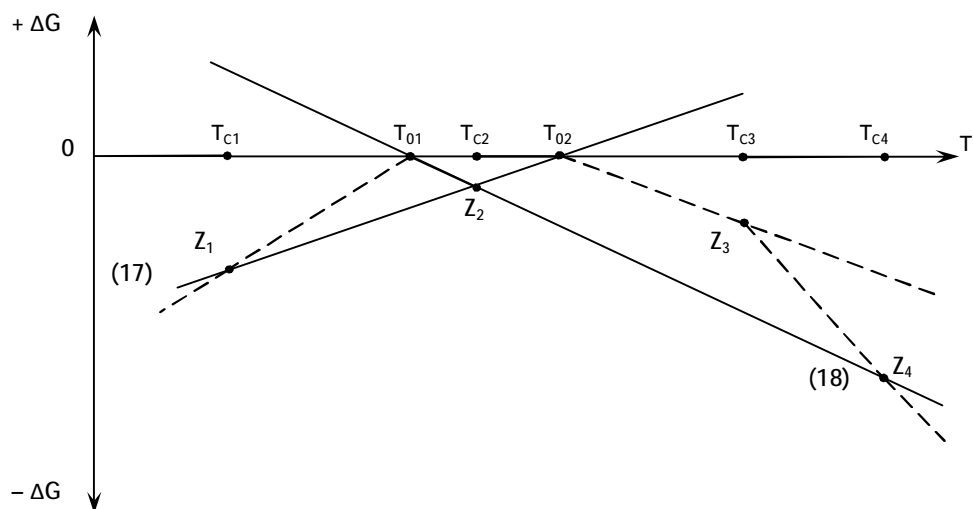


**Рис. 6.** Сопряжение двух реакций при двух температурах.

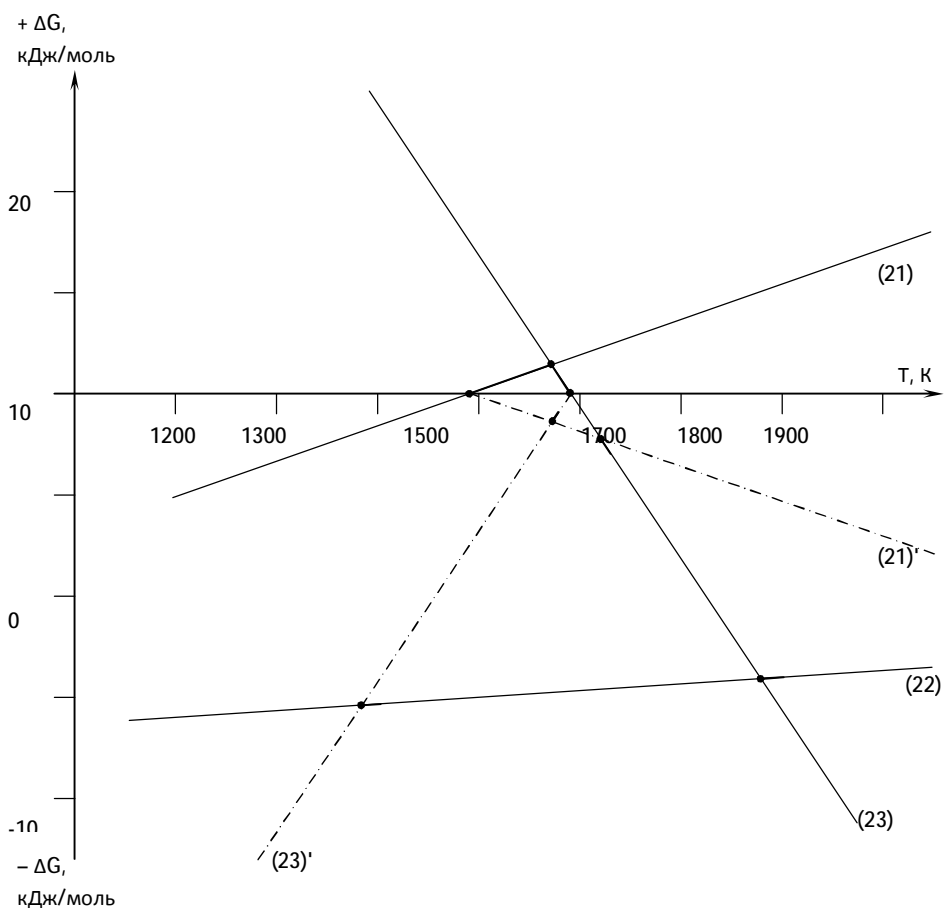
системы могут отмечаться уже две точки стационарного состояния (рис. 6):  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ .

Из рис. 6 видно, что изменение стабильных комбинаций фаз в технологически значимом интервале температур реализуется дважды – в соответствующих точках сопряжения  $Z_1$  и  $Z_2$ . Но в данной ситуации важнее отметить, что если в синтезируемом материале целевым является соединение  $K_k N_n$  – продукт реакции (17), то его образование можно обеспечить не при температуре ее обратимости  $T_0$ , а при более низкой температуре  $T_{c1}$  с помощью введения в исходную реакционную смесь дополнительного компонента (в частности,  $N_n P_p$ ), обуславливающего параллельное развитие обменного взаимодействия, сопряженного с основной реакцией. Такой эффект реализован в системе  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  для низкотемпературного синтеза муллита в муллито-циркониевых материалах из цирконокорундовых смесей в присутствии дополнительного компонента – силлиманита [11]. При этом образование целевой комбинации фаз фиксировалось не при 1615 К, а при 1448 К. Это важный эффект, отвечающий «обходу» термодинамического равновесия и он в бинарных оксидных системах не прогнозируется. Отмеченное обстоятельство подтверждает необходимость знания температур сопряжения реакций и возможности их обратимости. Если в рассматривавшемся случае обе реакции (17) и (18) обратимы, то появляется еще одна дополнительная возможность их сопряжения в технологически значимом интервале температур (рис. 7).

В случае параллельного развития в тройной оксидной системе трех реакций количество вариантов их сопряжений значительно возрастает. К вышеуказанным вариантам (рис. 5 – 7) следует добавить производные от них, полученные произвольным размещением еще одного отрезка прямой с соответствующим возможным зеркальным отражением от оси T (зависимость  $\Delta G = f(T)$  для третьей реакции). Соответственно, увеличивается количество стационарных состояний, которое может еще возрасти при наличии в системе диспропорционирующих стехиометрических соединений. Наличие в реакционной системе



**Рис. 7.** Вариант сопряжения двух обратимых реакций в тройной системе при четырех температурах ( $T_{C1} - T_{C4}$ ), в т. ч. за счет диспропорционирования какого-либо соединения или фазовых переходов при  $T_{C3}$  (или реальной кривизны зависимостей  $\Delta G = f(T)$ ).

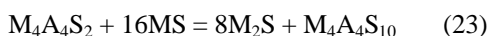
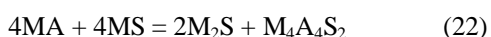
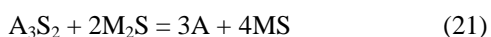


**Рис. 8.** Схематические зависимости  $\Delta G = f(T)$  для реакций (21) – (23).

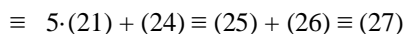
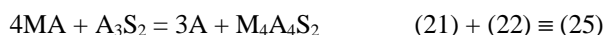
множества возможных путей термической эволюции фазового состава позволяет материалу адаптироваться к изменениям температуры без изменения структурной целостности. Эффект ветвления пути термической эволюции фазового состава за счет множества точек стационарных

состояний важен для создания термостойких керамических материалов. Еще более важным оказывается возможность периодического сопряжения трех твердофазных обратимых реакций в четырех возможных вариантах: I + II, II + III, III + I, I + II + III. На примере реакций в системе  $MgO - Al_2O_3$

– SiO<sub>2</sub> ниже показано, что термодинамически невыгодная до определенной температуры комбинация фаз стабильна за счет развития сопряжения твердофазных обратимых реакций в одном из четырех отмеченных вариантов. Подобный тип развития твердофазных реакций фактически означает «умное» приспособление фазового состава реакционной системы без нарушения ее целостности, с когерентным и взаимосогласованным поведением всех ее структурных элементов. Температурные изменения при нагреве материала частично компенсируются в таком случае расходом тепловой энергии на протекание суммарного взаимодействия в термодинамически невыгодном направлении – «в гору», через реализацию периодического сопряжения «элементарных» реакций в различных комбинациях. Структуру материалов, формирующихся в условиях термодинамического и массообменного сопряжения фаз, называют диссипативной. Для систем из огнеупорных оксидов именно такой характер периодического, осциллирующего, самоорганизующегося сопряжения твердофазных реакций нами впервые обнаружен в системе MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> [13 – 15]. В этой системе отмечается [15] возможность протекания трех твердофазных реакций обменного типа, две из которых (21, 23) обратимы в технологически значимом интервале температур:



Представленные реакции, в которых стехиометрические сапфирин и кордиерит отвечают формульным записям M<sub>4</sub>A<sub>4</sub>S<sub>2</sub> и M<sub>4</sub>A<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, соответственно, могут сопрягаться четырьмя допустимыми комбинациями (указаны знаком тождества):



Анализ графических зависимостей ΔG = f(T) (рис. 8) для «элементарных» реакций (21) – (23) приводит к выводу о термодинамической стабильности кордиерита лишь выше 1589 К по реакции (23).

Анализ соответствующих зависимостей для всех твердофазных реакций обменного типа (21) – (27) более сложен (рис. 9) и показывает многоуровневый механизм адаптации фазового состава материалов рассматриваемой системы к температуре. Не вдаваясь в подробный анализ [15], отметим

возникающую способность к термодинамической стабильности кордиерита в низкотемпературном интервале до 1489 К по реакции (27), затем – по реакции (24).

Более низко лежащие ветви графических зависимостей для реакций (23)', (25) и (22) не опровергают этот вывод, т.к. образующийся в продуктах их взаимодействия стехиометрический сапфирин термодинамически нестабилен до 1489 К и диспропорционирует до шпинели и кремнезема (на рис. 9 для упрощения зависимости ΔG = f(T) реакции диспропорционирования стехиометрических сапфирина и кордиерита не приводятся). На рис. 9 имеются характерные температуры обратимости твердофазных реакций и множество точек стационарных состояний, в том числе точка Q для четырех реакций.

Температура 1489 К является чрезвычайно значимой для термической эволюции фазового состава материалов системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, так как при этой температуре отмечается: наличие множества стационарных состояний, в том числе отвечающих точке Q (рис. 9); обратимость твердофазной реакции обменного типа (21); термодинамическая невыгодность диспропорционирования стехиометрического сапфирина; изменение механизма диспропорционирования стехиометрического кордиерита на шпинель и кремнезем до 1489 К и на сапфирин и кремнезем при более высокой температуре.

Определяемые при графическом анализе зависимостей ΔG = f(T) точки стационарных состояний, в которых осуществляется ветвление пути термической эволюции фазового состава, как и точки обратимости твердофазных реакций, отнесены нами к особым точкам. Знание температур и количества таких точек позволяет направленно воздействуя на реакционную систему различными факторами (например, скоростью нагрева) наиболее точно и с минимальными энергетическими затратами видоизменять фазовый состав и микроструктуру синтезируемого материала, в т.ч. обеспечивая новообразования или метастабильно сохраняемым фазам наноразмеры. Наноструктурирование можно обеспечить и при введении в исходный состав термодинамически несуществующих компонентов, и ограничивая температуру синтеза определенным значением.

Для определения максимально возможного количества особых точек (j) по количеству сопрягающихся реакций (R) нами рассмотрена комбинаторика пересекающихся прямых на плоскости. Выявлена математическая зависимость, имеющая квадратичный характер, определяющая взаимосвязь максимально возможного количества точек пересечения прямых на плоскости (t) и количества прямых (f):

$$t = (f - 1) \frac{f}{2}; \quad (28)$$

Учитывая аналогию t и j, а также возможную

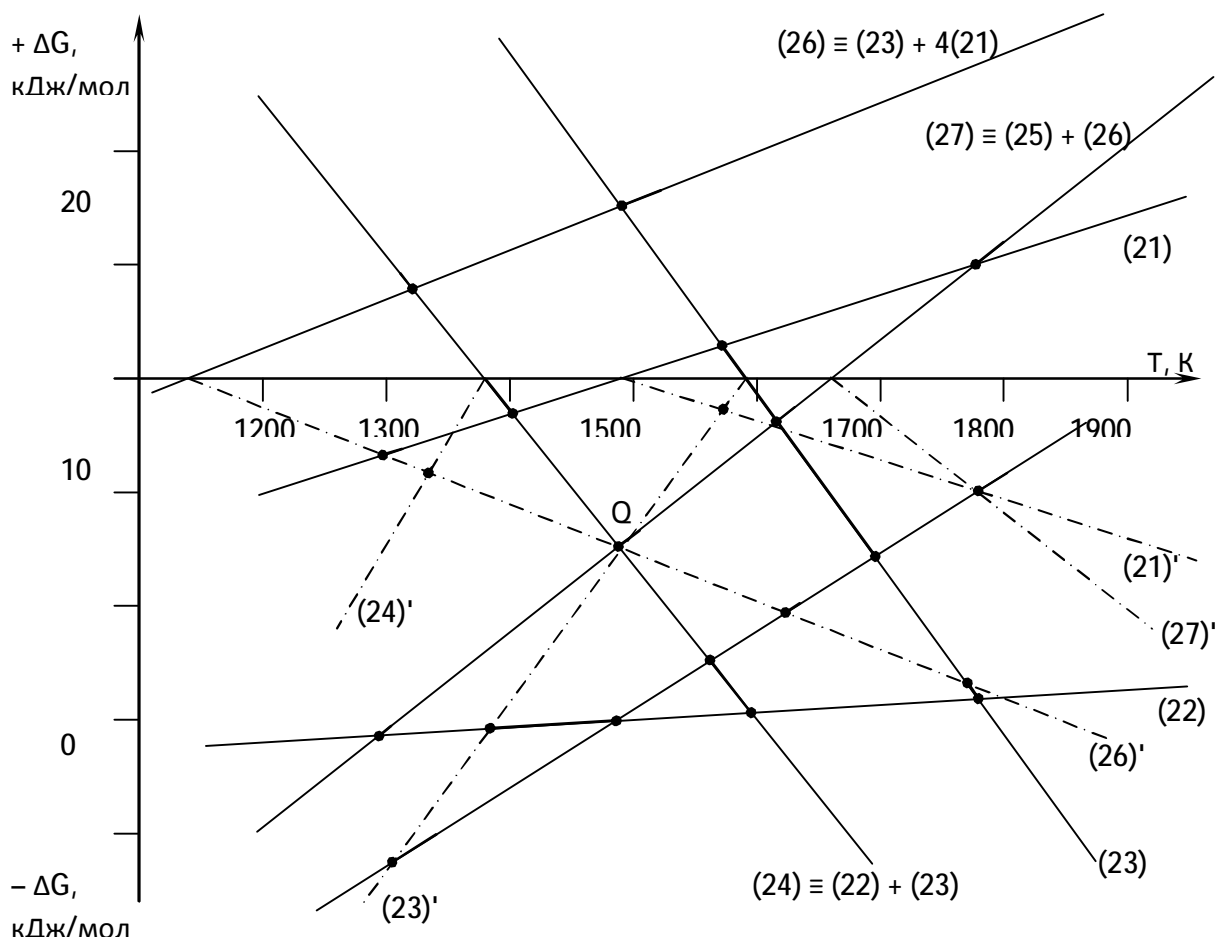


Рис. 9. Схематические зависимости  $\Delta G = f(T)$  для реакций (21) – (27)

обратимость сопрягающихся реакций, при которой количеству пересекающихся прямых ( $R = f + 1$ ), уравнение (28) имеет вид:

$$j = R \cdot \frac{R+1}{2}; \quad (29)$$

В соответствии с выведенной формулой (29) можно ожидать для случаев: сопряжения двух реакций – образования трех особых точек (две отвечают температурам обратимости каждой из реакций и одна – температуре установления стационарного состояния), сопряжения семи реакций – образования уже 28-ми особых точек (семь отвечают температурам обратимости и двадцать одна – температурам стационарных состояний). На рис. 9 лишь 18-ть особых точек (из них пять отвечают температурам обратимости), что составляет лишь 64 % от максимального количества.

Технологические перспективы при сопряжении реакций в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  дополняются установленными концентрационными границами областей фазового распада по спиновальному механизму для сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов [16]. Последнее обстоятельство позволило создать материалы диссипативной структуры с корундомулито-кордиеритовым

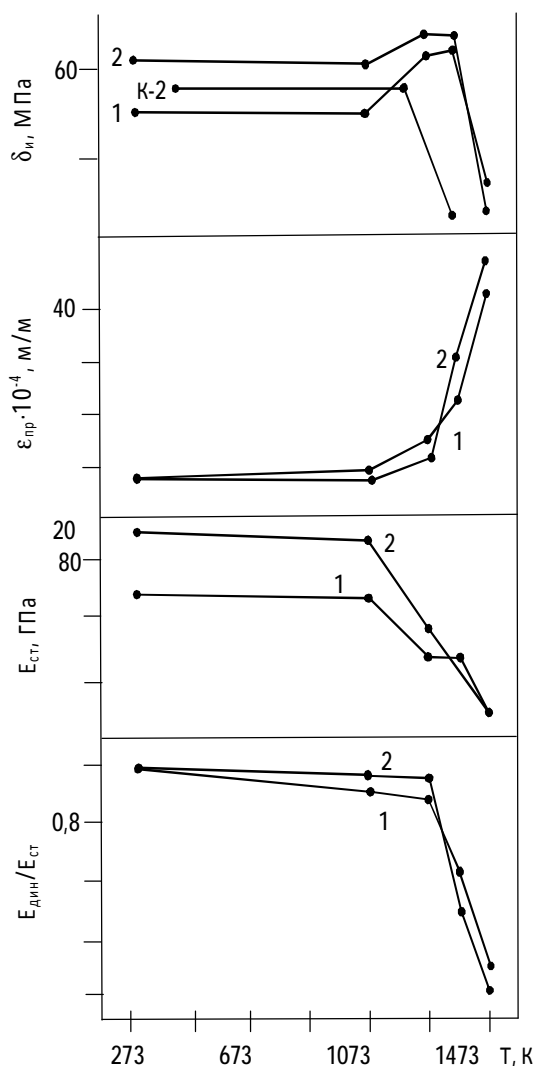
температурная ось должна быть причислена к

фазовым составом и, которые обладают повышенной высокотемпературной прочностью за счет реализации эффекта эндотаксии [17]. Этот эффект обеспечивается наноструктурированием в момент фазового распада твердых растворов по спиновальному механизму, когда кристаллические решетки новообразующихся фаз некогерентны и компенсация рассогласования осуществляется возникновением упругих напряжений в гетерофазном материале.

Эффект эндотаксии реализован нами в экспериментальных материалах кордиеритомуллитокорундового (№ 1 на рис. 10) и кордиеритомуллитового составов (№ 2 на рис. 10).

Из результатов (рис. 10) следует, что высокотемпературное упрочнение, нехарактерное для традиционной кордиеритовой керамики марки К-2 (г. Бендеры, ЗАО «Электрофарфор»), обеспечивается для исследуемых составов материалов в температурном интервале 1073 – 1273 К. Примерно 30 %-ный рост значений предела прочности при изгибе ( $\delta_{из}$ ) в отмеченном интервале температур сопровождается минимальным спадом значений деформаций прогиба образцов и





**Рис. 10.** Зависимость свойств материалов экспериментальных составов (1 и 2) и керамики К – 2 от температуры. Четырехточечный изгиб образцов (10х10х70 мм) при базе нагружения 20х40 мм.

скачкообразным изменением статического модуля упругости ( $E_{ст.}$ ) при сохранении стабильности значений соотношения динамического и статического модулей упругости ( $E_{дин.} / E_{ст.}$ ). У керамики К-2 резкая деградация прочности происходит при 1173 – 1373 К, а экспериментальные образцы сохраняют максимальные значения прочности до 1423 К и имеют температуры начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа – 1753 и 1693 К, соответственно, для составов № 1 и № 2, что выше лучших импортных аналогов.

### Заключение

Выполненные обобщения закономерности протекания твердофазных химических реакций в бинарных и тройных оксидных системах показывают возможности технологической реализации эффектов управления фазовым составом и структурой при синтезе новых тугоплавких и огнеупорных материалов. Особенности сопряжения твердофазных реакций обменного типа предоставляют технологам дополнительные перспективы направленного регулирования в создаваемых материалах взаимосвязи «состав – структура – свойства» и составляют концептуальные принципы нового научного направления в получении керамических материалов с диссипативной структурой и самоорганизующимся фазовым составом.

- [1] С.М. Логвинков, В.В. Макаренко, Н.С. Чопенко, Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, В.Н. Сидоров Термодинамические аспекты фазообразования в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: – Харків, **14**, сс. 52-55 (2003).
- [2] С.М. Логвинков. Особенности твердофазных взаимодействий и субсолидусного строения системы  $Al_2O_3 - SiO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. **6**, сс. 7-15 (с поправками № 8. – С. 52) (2005).
- [3] С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, М.М. Шабанова, В.Н. Шумейко. Проблемы неравнозначности условий фазообразования в шамоте // Вопросы химии и химической технологии. **1**, сс 34-40 (2007).
- [4] С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Н.С. Цапко, В.П. Шаповалов. Тестирование диаграммы состояния  $Al_2O_3 - SiO_2$  согласно экспериментальным данным термической эволюции каолинита // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: – Харків. **8**, сс. 161-172 (2007).
- [5] С.М. Логвинков Механизм фазового распада сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: – Харків, **20**, сс. 102-106 (2001).
- [6] С.М. Логвинков. Закономерности фазовых равновесий в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  в решении проблем синтеза, стабильности и применения кордиерита // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: – Харків, –**33**, сс. 127-135 (2004).
- [7] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита // Огнеупоры и техническая керамика. **№ 2**, сс. 2-7. (2005).

- [8] С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора Структурно-фазовая релаксация в материалах системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  при термических нагрузках // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: – Харків, – № 44. – сс. 129-136 (2006).
- [9] Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Бражник Д.А., Шабанова Г.Н., Шаповалов В.П. Термодинамический анализ фазовых равновесий и триангуляция системы  $CaO - MgO - SiO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. № 12. – сс. 8-13 (2005).
- [10] С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова, Д.А. Бражник, В.П. Шаповалов Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы  $CaO - MgO - Al_2O_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. — № 2. – сс. 2-6 (2006).
- [11] С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко, Н.К. Вернигора, С.З. Зеленцов, Тищенко С.В. Влияние низкотемпературного твердофазного взаимодействия на фазовый состав и микроструктуру материалов системы  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. № 12. – сс. 4-10 (2006).
- [12] С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, Н.К. Вернигора, Суховецкая В.М. Термодинамика твердофазного равновесия комбинаций фаз корунд – цельзиан и муллит – бариевая шпинель // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф. Харьков, 26-27 апр. 2007 г. – Харьков, – сс. 51-52 (2007).
- [13] 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. № 4. , сс. 6-13 (1999).
- [14] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Колесниченко, Л.В. Руденко. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  и их анализ с позиций теории графов // Огнеупоры и техническая керамика. –№ 3, сс. 2-7 (2001).
- [15] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.И. Бабушкин Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. № 12. – СС. 9-15 (2001).
- [16] С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Гуренко. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів // Фізика і хімія твердого тіла. 3(2), сс. 341-345 (2002).
- [17] С.М. Логвинков. Эффект эндотаксии в высокотемпературном упрочнении корундо-муллитокордиеритовых композитов // Міжнар. наук.-техн. конф. Київ: Політехніка. — С. 45. (2004).

S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, G.N. Shabanova, N.K. Vernigora,  
D.A. Brazhnik, V.V. Makarenko, N.S. Tsapko

## Principles of Nanostructuring and High Temperature Consolidating of Materials in Multicomponent Oxide Systems

*National technical university "Kharkov polytechnic institute"*  
61002, Kharkov, st. Frunze, 21, tel/fax 8(057)707-60-51, [venata@yandex.ru](mailto:venata@yandex.ru)

On the fundamental positions of equilibrium thermodynamics the synthesis prospects of the heterophase refractory materials on the basis of two-and three-oxide systems are viewed. It is shown that invertible solid reactions near the reversibility temperature provide nanostructuring of the material by the disappearance of some phases and synthesis of other phases. The heightened technological concernment of the invertible solid reactions is marked. These reactions can interfit at temperatures which are responsible stationary states – local thermodynamic equilibrium between individual reactions. Nanostructuring and high-temperature strengthening principles of the materials based on setting temperatures of solid reactions reversibility, analysis of their coupling schemes and determining the temperatures of stationary states. That allows to manage the thermal evolution of the phase composition and realize effects: deformation high-temperature strengthening through the voluminous reactionary changes; improving physical and mechanical characteristics by nanostructuring at temperatures of reversibility and coupling; influence of new formations on the properties of the heterophase combination in the material; synthesis temperature pulldown of purposeful phase at the expense of "detour" the thermodynamic equilibrium; high-temperature strengthening through endotaksis – elastic compensation parameters' inconsistencies for phases crystalline lattices, which formed during the phase dissociation of solid solutions; improve the thermal resistance through phases self-organization and the creation of dissipative structures with the periodic nature of the coupling invertible solid reactions. Exemplary embodiments of such effects at the synthesis of materials in the  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  and  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  systems are presented.