

ЭФФЕКТЫ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ СОПРЯЖЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Логвинков С.М., Борисенко О.Н., Попенко Г.С.

*Харьковский национальный экономический университет имени С. Кузнеця, Харьков,
Украина*

Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

До недавнего времени в технологии тугоплавких неметаллических материалов господствовала парадигма про нецелесообразность разработки новых керамических материалов на основе составов, принадлежащих концентрационным областям диаграмм состояния, в которых отмечается протекание твердофазных реакций обменного типа. Базировался этот фактический запрет на существенно более сложном механизме твердофазных реакций обмена по сравнению с реакциями типа синтеза или разложения, а также на существовавших проблемах их прогнозирования и экспериментальных исследований. Исследования авторов базируются на новой парадигме применения в технологической практике ранее не использовавшегося инструментария в управлении фазовым составом, микроструктурой и свойствами синтезируемых материалов, а именно – эффектов от сопряжения твердофазных реакций обмена в единый механизм взаимодействия самоорганизующегося типа.

В системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ твердофазная реакция обмена была экспериментально обнаружена в 1950 г. Фостером [1] при исследовании ее субсолидусного строения, установлении стехиометрической формулы сапфирина и определении поля его первичной кристаллизации. До публикаций [2, 3] сведения об этой реакции были фактически утрачены из-за нанесения пунктиром соответствующей конноды на триангулированную систему [4] и неготовности материаловедов оценить научную значимость и практические перспективы от управления развитием реакции обмена. В работах Смарта и Глессера [2, 3] были обнаружены две новые твердофазные реакции обмена в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и «переоткрыта» для специалистов реакция, обнаруженная Фостером. Анализ реакций [2, 3] позволил Смарту и Глессеру установить возможность сосуществования корунда и кордиерита до 1659 К, что ранее отрицалось. Соответственно, удалось получить новый композиционный материал корундокордиеритового типа, в котором взаимокompенсировались негативные и взаимодополнялись позитивные свойства каждого компонента: кордиерит из-за низкого значения термического коэффициента линейного расширения демпфировал упругие напряжения корундовых зерен и обеспечивал повышение термостойкости, а каркас корундовых зерен обеспечивал повышение допустимых температур эксплуатации по сравнению с кордиеритом, не относящегося к огнеупорным соединениям. Академик А.С. Бережной теоретически обосновал протекание в

системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ еще одной твердофазной реакции [4]. Последователи его научной школы развивали исследования особенностей субсолидусного строения этой системы [5] и впервые для твердофазных реакций с участием огнеупорных оксидов установлен самоорганизующийся механизм их реализации [6, 7]. Основу процесса самоорганизации составляет возможность периодического (осциллирующего, автокаталитического, с прямой и обратной связью) сопряжения отдельных твердофазных реакций в единый механизм взаимодействия с изменяющимися комбинациями «элементарных стадий». В качестве «элементарных стадий» в механизме сопряжения участвуют три твердофазные реакции обменного типа, установленные в исследованиях [8], а также реакции фазового распада по спиnodальному механизму кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов [9].

Современные воззрения о строении системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обобщены и установлены новые технологические возможности управления свойствами создаваемых материалов [10]. В докладе обсуждаются эффекты упрочнения за счет наноструктурирования фазового состава материала непосредственно в обжиге при достижении температуры сопряжения твердофазных реакций. Рассматриваются перспективы нанодисперсного упрочнения межфазных границ, при котором равномерность распределения дисперсной фазы регулируется собственно самоорганизующимся характером протекания твердофазных взаимодействий. Показан ориентационный эффект в срастании кристаллических новообразований в гетерофазной композиции и формирование специфической структуры «графического типа». Анализируется эффект эндотаксиального упрочнения керамических материалов за счет неполной когерентности кристаллических решеток в продуктах фазового распада по спиnodальному механизму кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов, что компенсируется возникновением упругих напряжений на межфазных границах. Представлены возможности армирования материалов за счет дендритовидных микросростков, остающихся в фазовом составе в реликтовом виде, как результат неполной обратимости твердофазных реакций из-за катионных вакансий при гетеровалентном изоморфизме $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{вакансия}$. Вакансионный избыток при этом определяет и дополнительные степени свободы элементов структуры материала, соответственно, повышение термостойкости.

1. Foster W.R. Synthetic sapphirine and its stability relations in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1950. Vol. 3. P. 73-84.
2. Smart R.M., Glasser F.P. Phase relations of cordierite and sapphirine in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // J. Mater. Sci. 1976. Vol. 11. № 8. P. 1459-1464.
3. Smart R.M., Glasser F.P. The subsolidus phase equilibria and melting temperatures of $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ compositions // J. Inter.Ceram. 1981. Vol. 7. № 3. P. 90-97.

4. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. К.: Наукова думка, 1988. 193 с.
5. Логвинков С.М. , Бережной А.С., Семченко Г.Д. Особенности субсолидусного строения диаграммы состояния $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ в приложении к технологии огнеупоров // В кн. тез. докл. «Перспективные направления развития науки и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». Днепропетровск: Наука, 1991. Ч. 2. С. 3.
6. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 1988. № 8. С. 29-34.
7. 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.
8. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Периодические процессы фазообразования в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и твердые растворы сапфирина и кордиерита // Сб. научн. тр. ОАО «УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного». 1999. № 99. С. 72-79.
9. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Гуренко Л.П. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфірі нових і кордієритових твердих розчинів // Фізика і хімія твердого тіла. 2002. Т. 3. № 2. С. 341-345.
10. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков: Изд. ХНЭУ, 2013. 248 с.