

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Борисенко Оксана Миколаївна

УДК 666.762


ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ
ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЇ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$
ДЛЯ ФУТЕРІВКИ ЦЕМЕНТНИХ ПЕЧЕЙ**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів
Галузь знань 16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О.М. Борисенко

Науковий консультант

Шабанова Галина Миколаївна

доктор технічних наук, професор

Харків – 2022

АНОТАЦІЯ

Борисенко О. М. Теоретичні основи технології периклазошпінельних вогнетривів на основі композиції $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ для футерівки цементних печей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» (161 – Хімічні технології та інженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2022.

Об'єкт досліджень – фізико-хімічні процеси спрямованого формування фазового складу та термопластичної структури периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

Предмет досліджень – закономірності та особливості фазо- та структуроутворення під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів, які обумовлюють формування комплексу заданих властивостей та експлуатаційних характеристик.

Дисертацію присвячено розробці фізико-хімічних засад створення периклазошпінельних матеріалів з використанням композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ з заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що на підставі теоретичних та експериментальних досліджень здобувачем вперше:

- встановлено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ (змінюється в двох температурних інтервалах: I – до 1141 К та II – вище 1141 К), $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (змінюється в трьох температурних інтервалах: I – до 1537, II – 1537–2076 К, III – вище 2076 К), $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в трьох температурних інтервалах: I – до 1115 К, II – 1115 – 1413 К, III – вище 1413 К), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в п'яти температурних

інтервалах: I – до 1413 К, II – 1413 – 1537 К, III – 1537 – 1630 К, IV – 1630 – 2076 К, V – вище 2076 К) та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (змінюється в шести температурних інтервалах: I – до 1141 К, II – 1141 – 1413 К, III – 1413 – 1537 К, IV – 1537 – 1630 К, 1630 – 2076 К, VI – вище 2076 К); надано геометропологічну характеристику досліджених систем та їх фаз, що дозволило виявити термодинамічно стабільні за температури понад 1141 К комбінації фаз: $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, що забезпечує синтез шпінельвміщуючих вогнетривів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей;

- розроблено модифікатори, що містять шпінельні фази Mg_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , FeAl_2O_4 ; визначено їх вплив на процеси формування фазового складу, мікроструктуру, фізико-механічні властивості периклазоршпінельних вогнетривів, що забезпечує відповідність їх експлуатаційних характеристик вимогам до вогнетривів, які працюють в жорстких умовах роботи обертових цементних печей (межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %, термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплоступів до руйнування);

- встановлено, що під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ відбуваються фазово-структурні перетворення, які супроводжуються об'ємними змінами, що дозволяє реалізувати кероване структуроутворення матеріалу для формування мікротріщинуватої структури, здатної забезпечити цілісність виробів під час експлуатації в умовах високоградієнтних термічних навантажень;

- запропоновано концепцію підвищення термостійкості та забезпечення цілісності периклазошпінельних матеріалів на основі композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, що включає як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвиваються в результаті термоудару (ефект створення мікротріщинуватої гетерофазної структури за рахунок різного теплового розширення фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації під час експлуатації матеріалу, за умови утворення термопластичної матриці в

присутності розроблених модифікаторів, що містять шпінельні фази і тверді розчини (FeAlTiO_5 , $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$);

- визначено особливості процесів фазоутворення під час виробництва та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів та встановлено, що введення модифікатора у кількості 4 – 6 мас. % до складу шихти сприяє утворенню мікротріщиноватої структури матеріалу, яка демпфує термомеханічні навантаження під час експлуатації печей, за рахунок утворення кристалічних фаз (Mg_2TiO_4 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 , MgTiO_3) та твердих розчинів ($\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, FeAlTiO_5 , $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$), залежно від складу модифікатора й шихти, та їх взаємно нівелюючих об'ємних змін при нагріванні і охолодженні; також утворення цих фаз та твердих розчинів сприятиме набору гарнісажа на поверхні вогнетриву;

- теоретично обґрунтовано фізико-хімічні засади виробництва периклазошпінельних вогнетривів з модифікаторами на основі периклаз – ільменітовий концентрат та спечений глинозем – ільменітовий концентрат, які базуються на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні комбінацій фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, формування яких обумовлює отримання матеріалу з цільовим фазовим складом та мікроструктурою, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей виробів (межа міцності на стиск 66 – 112 МПа, відкрита поруватість 11,1 – 12,2 %, термостійкість ($1300\text{ }^\circ\text{C} - \text{вода}$) ≥ 12 теплостійкості до руйнування).

Практичне значення отриманих результатів для вогнетривкої та цементної промисловості полягає у тому, що на основі проведених досліджень будови трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, оптимізовано області складів, придатних для отримання не тільки периклазошпінельних вогнетривів, але й для інших композиційних матеріалів з заданим цільовим фазовим складом та заданими експлуатаційними властивостями.

Розроблено технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ із заданою термопластичною

матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень, що в свою чергу збільшить час експлуатації обертової печі та знизить витрати енергоресурсів на 15 %.

Розроблено технологічну схему виробництва периклазошпінельних матеріалів, відповідно до якої на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» випущена дослідно-промислова партія периклазошпінельної цегли в кількості 10 т. В умовах ЦЗЛ ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» визначено фізико-технічні характеристики дослідної партії. Пропозиції та рекомендації щодо виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерівки цементних обертових печей, які розроблені в дисертаційній роботі, прийнято до впровадження ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод». В умовах ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» випробувано периклазошпінельні вогнетриви для футерівки короткої обертової печі. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік.

Технічна новизна розробок захищена 1 патентом України на корисну модель та подана заявка на винахід «Склад периклазошпінельного вогнетриву» № а202105264, яка пройшла формальну експертизу.

Теоретичні та практичні результати, які отримані під час виконання досліджень, впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» (спеціальність 161.04 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів»).

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано головну мету та завдання роботи, представлено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

Перший розділ присвячено огляду сучасних уявлень про фізико-хімічні процеси та технології отримання периклазошпінельних матеріалів. Визначено роль периклазошпінельних матеріалів та виробів з них для футерівки сучасних печей випалу цементного клінкеру.

У другому розділі наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів; визначено вибір методів експериментальних досліджень; надано опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

Третій розділ присвячено теоретичним основам створення периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

У четвертому розділі представлено аналіз температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, який підтвердив можливість синтезу периклазошпінельних вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками в цій системі та надав необхідну технологічну інформацію для цільового керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» під час їх отримання.

П'ятий розділ присвячено експериментальним дослідженням щодо підбору модифікатора для периклазошпінельних вогнетривів.

У шостому розділі наведено розрахунки об'ємних змін, які відбуваються у матеріалах на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ під час випалу та експлуатації, які необхідно враховувати підбираючи фазовий склад того чи іншого матеріалу залежно від температурних умов та характеру газового середовища обертової цементної печі.

Сьомий розділ присвячено дослідженню процесів фазоутворення в периклазошпінельних матеріалах за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень.

У восьмому розділі надано результати промислової апробації, реалізації та впровадження отриманих результатів.

Ключові слова: технологія вогнетривів, фазові рівноваги, периклазошпінельні матеріали, модифікатор, периклаз, шпінель, ільменітовий концентрат, спечений глинозем.

Список публікацій здобувача за темою дисертації:

1. Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В. *Нанопроцесні периклазоуглеродисті огнеупори* : монографія. Харків : Радуга, 2012. 128 с.

2. Борисенко О. М. Математичне моделювання складів вогнетривких матеріалів. *Основи моделювання в ергономіці, екології і хімічній технології* : монографія / С. М. Логвінков, Г. Д. Коваленко, О. Б. Скородумова, О. В. Третьяков, Г. С. Попенко, Ю. В. Буц, О. Ф. Протасенко, Є. О. Михайлова, Н. С. Цапко, А. А. Івашура, О. В. Крайнюк, О. М. Борисенко, О. Л. Агапова, Р. В. Пономаренко, Г. В. Хабарова, Т. Б. Гонтар, В. В. Филенко, С. В. Власенко, К. С. Власенко, В. Л. Безсонний / за заг. ред. С. М. Логвінкова. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2017. – 326 с. – С. 253–260.

3. Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Повшук В. В., Тищенко С. В., Колесникова А. А. Термодинамические исследования системы Mg-O-C-Al. *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів» ім. А.С. Бережного*. 2012. № 112. С. 118–124.

4. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. Formation of Material Prescribed Phase Composition from Refractory Filler Silica Powder Modified with Alkoxide and Sol-Gel Composite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2014. Vol. 55, No 3. P. 240–243. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-014-9697-9>.

5. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Особенности организации поровой структуры керамических мембранных подложек. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2014. № 114. С. 145–155.

6. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. Periclase-Carbon Refractory Properties with a Different Amount of Graphite in the Charge Using Liquid PFR and Graphite as Modifiers. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, No 3. 273–278. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9967-9>.

7. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Івашура А. А. Прогнозирование и перспективы диссипативной структуры в керамических материалах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2016. № 22 (1194). С. 126–131.

8. Борисенко О. М. Вплив кількості графіту та модифікатора на властивості периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологічний аудит та резерви*

виробництва. 2016. № 3/3 (29). С. 38–41. DOI:<https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70533>.

9. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Starolat E. E., Rudenko L. V., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 1. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxides. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 5. P. 479–483. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0008-0>.

10. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 2. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxide Sols. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 6. P. 605–608. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0031-1>.

11. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 3. Formation Mechanism of Organic – Inorganic Complexes During Low-Temperature Synthesis of Nanoparticles of Additional Antioxidants and Their Effectiveness. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 1. P. 39–45. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0051-x>.

12. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Y., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic Evaluation of Phase Formation Within Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni and MgO–Al₂O₃–NiO–SiO₂ Systems Using SiC + Al + Ni (NiO) Complex Antioxidant. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 4. P. 374–384. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0114-z>.

13. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol

Formaldehyde Resin. Part 5. Optimization of Filler Grain Size Composition by Means of a Simplex-Lattice Planning Method Using Complex Modification of Charge Components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, No 5. P. 530–533. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-018-0138-z>.

14. Логвінков С. М., Борисенко О. М., Івашура А. А., Попенко Г. С. Вапняно-гіпсові в'яжучі в технології теплоізоляційних матеріалів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2019. Вип. 186. С. 55–61. DOI:<https://doi.org/10.18664/1994-7852.186.2019.186372>.

15. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Термодинамічні дослідження в системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць*. 2020. № 120. С. 115–119. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.01>.

16. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Шумейко В. Н., Гапонова Е. А. Расчетная оценка степени сложности субсолидусного строения трехкомпонентных физико-химических систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2020. № 2 (4). С. 57–67. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.08>.

17. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the FeO-MgO-TiO_2 system. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. No 1 (134). P. 12–15. DOI:<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15>.

18. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Геометро-топологічні характеристики субсолидусної будови системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2021. Т. 32 (71), № 1, Ч. 2. С. 45–49. DOI:<https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.1-2/08>.

19. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура М. М., Івашура А. А. Субсолідусна будова системи $MgO - FeO - Al_2O_3$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* 2021. № 1 (7). С. 59–64. DOI:<https://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.01.09>.

20. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$. *Materials Science Forum Submitted.* 2021. Vol. 1038. P. 177–184. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177>.

21. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* 2021. № 1 (5). С. 18–23. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.01.03>.

22. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз субсолідусної будови системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».* 2021. № 3 (20). С. 45–50. DOI:<https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241046>.

23. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A. Thermodynamic Modeling of $MgO-Al_2O_3-TiO_2$ System. *China's Refractories.* 2021. Vol. 30, No 3. P. 17–22. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2021.03.004>.

24. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Гапонова О. О. Периклазошпінельні вогнетриви модифіковані TiO_2 . *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* 2021. № 2 (6). С. 9–14. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.02.02>.

25. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А. Розрахунки та аналіз температур та складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць.*

2021. № 121. С. 113–120. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.12>.

26. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO₂ – Al₂O₃ system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31, No 2. P. 40–44. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008>.

27. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No 3. P. 367–376. DOI:<https://doi.org/10.23939/chcht16.03.367>.

28. Івашура А. А., Борисенко О. М., Савченко М. Ф., Дитиненко С. О. Аналіз сталого споживання і виробництва в Україні. *Periodical scientific journal «Grail of Science»*. 2021. № 9. С. 198–204. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.22.10.2021.33>.

29. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Івашура М.М. Аналіз процесів фазоутворення в системі Al₂O₃ – FeO – TiO₂ на основі електронно-мікроскопічних досліджень. *Periodical scientific journal «Grail of science»*. 2022. № 14–15. С. 280–286. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.27.05.2022.050>.

30. Спосіб виготовлення периклазошпінельного вогнетриву: пат. 151410 Україна. № u202105265; заявл. 17.09.2021; опубл. 20.07.2022, Бюл. № 29.

31. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Условия самоорганизации наноразмерных фаз в диссипативную структуру при синтезе оксидной керамики. *Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : тези міжнародної науково-технічної конференції, м. Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013 г. Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013. С. 61.

32. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Синтез тугоплавких оксидных материалов с диссипативной структурой в твердофазных реакциях обмена. *Материаловедение тугоплавких соединений* : труды VI Международной Самсоновской конференции, г. Киев, 21-23 мая 2014 г. Киев: ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ, 2014. С. 65.

33. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Принципы формирования диссипативных структур и их перспективность в керамических материалах. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тезисы докладов Международной научно-технической конференции, г. Харьков, 11-12 мая 2016 г. Харьков : Оригинал, 2016. С. 29–30.

34. Борисенко О., Логвинков С. М. Використання програми Statistika для оптимізації фракційного складу вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 20-21 квітня 2017 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2017. С. 27.

35. Борисенко О. М., Логвинков С. М. Використання повного факторного експерименту для оптимізації складу периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : міжнародна науково-технічна конференція, м. Харків, 25-26 квітня 2017 р. Харків, 2017. С. 9–10.

36. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Кобзін В. Г. Інформаційні технології в наукових дослідженнях вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 19-20 квітня 2018 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2018. С. 6.

37. Логвинков С. М., Остапенко И. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзин В. Г. Доминантная роль реакции эвтектоидно-перитектоидного типа в формировании субсосидусного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *XX UCIC* : тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро : ЛПРА, 2018. С. 88.

38. Логвинков С. М., Остапенко И. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзин В. Г. Особенности реакций эвтектоидно-перитектоидного типа системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво* : матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 р. Суми : Сумський держ. ун-т, 2018. С. 152–157.

39. Борисенко О. М., Логвинков С. М. Екологічні аспекти виробництва вогнетривких матеріалів. *Інформаційні технології та системи* : матеріали

Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 10-11 квітня 2019 р. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. С. 22.

40. Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М., Борисенко О. М., Малік І. К. Вплив добавок вугілля на піропластичні властивості високо глиноземистих льоточних мас для доменних печей. *Сучасні технології переробки паливних копалин* : тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 33–34.

41. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Вдосконалення технології виробництва корундовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 14-15 травня 2019 р. Харків, 2019. С. 7–8.

42. Борисенко О. Н. Экологические аспекты производства периклазоуглеродистых материалов. *International Trends in Science and Technology* : Proceedings of the XVII International Scientific and Practical Conference, Warsaw, Poland, September 30, 2019. Warsaw, 2019. Vol. 2. P. 3–6.

43. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Івашура А. А., Кобзин В. Г., Попенко Г. С. Известково-гипсовые вяжущие в технологии теплоизоляционных материалов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Проблеми надійності та довголіття інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті* : тези доповідей 8 Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 20-22 листопада 2019 р. Харків : УкрДУЗТ, 2019. Ч. 2. С. 225–226.

44. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ivashura A. A., Shabanova G. M., Korogodska A. M. Thermodynamic modeling of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції, м. Суми 21-24 квітня 2020 р. Суми : Сумський державний університет, 2020. С. 88.

45. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура А. А. Термодинамічний аналіз системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Технологія и применение огнеупоров и технической керамики в*

промышленности : тезисы докладов международной научно-технической конференции, г. Харьков, 2020 г. Харьков, 2020. С. 40–41.

46. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Остапенко И. А., Ивашура А. А., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Шумейко В. Н. Экологические проблемы – стимул инновационной технологии периклазошпинельных огнеупоров для цементных печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник наукових статей XVI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 14-18 вересня 2020 р. Харків, 2020. С. 177–182.

47. Борисенко О. М., Логвинков С. М. Екологічні аспекти виробництва периклазошпинельних вогнетривів. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении* : материалы международной научно-технической конференции, г. Одеса, 23-25 сентября 2020 г. Одеса : ОНПУ, 2020. С. 104–105.

48. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М. Екологічно безпечна технологія виробництва шпинельвміщуючих матеріалів. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2020* : матеріали XXIII міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 17-18 грудня 2020 р. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. С. 22–23.

49. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ivashura A. The degree of complexity of the subsolidus structure of three-component systems MgO-Al₂O₃-FeO, MgO-Al₂O₃-TiO₂, MgO-TiO₂-FeO, Al₂O₃-TiO₂-FeO. *Chemical Technology and Engineering. Proceedings* : 3rd International Scientific Conference, Lviv, June 21-24th, 2021. Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2021. P. 124–125.

50. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Аналіз евтектичних точок полікомпонентних перетинів системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂. *Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості* : тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції. Харків : ДІСА ПЛЮС, 2021. С. 22–23.

51. Борисенко О. М. Екологічна складова виробництва периклазошпинельних вогнетривів для футерування цементних обертових печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник наукових статей XVII

Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 13-17 вересня 2021 р. Харків, 2021. С. 37–42.

52. Івашура А. А., Борисенко О. М., Логвінков С. М. Сталість як позитивна тенденція у виробництві. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении* : Материалы международной научно-технической конференции, г. Одесса, 22-24 сентября 2021 г. Одесса : Государственный университет «Одесская политехника», 2021. С. 43–46.

53. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Івашура А. А. Особливості фазоутворення шпінельних сполук у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$. *Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті* : тези доповідей 9 Міжнародної науково-технічна конференції, м. Харків, 17-19 листопада 2021 р. Харків : УкрДУЗТ, 2021. С. 201–202.

54. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М. Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ – основа для створення сучасних периклазошпінельних матеріалів. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 67.

55. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А. Особливості виробництва сучасних периклазошпінельних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку фундаментальних, прикладних, загальнотехнічних та безпекових наук*: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції, м. Київ, 29 червня 2022 р. Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2022. С. 32–34.

56. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз об'ємних змін у вогнетривких матеріалах під час випалу та експлуатації. *Здобутки та досягнення прикладних та фундаментальних наук XXI століття*: матеріали III Міжнародної наукової конференції, м. Черкаси, 29 липня, 2022 р. Вінниця: Європейська наукова платформа, 2022. С. 134–135.

ABSTRACT

Borysenko O. M. Theoretical foundations of the technology of periclase-spinel refractories based on the composition of $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ for lining cement kilns. – Qualification scientific work equated to manuscript.

Thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Technical Sciences in the field 05.17.11 – Technology of refractory non-metallic materials. – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2022.

The object of research – the physico-chemical processes of directed formation of the phase composition and thermoplastic structure of periclase-spinel refractories based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system.

The subject of research – patterns and peculiarities of phase and structure formation during firing and running of periclase-spinel refractories, which determine the formation of a complex of given properties and performance characteristics.

The thesis is devoted to the development of the physico-chemical basics of the creation of periclase-spinel materials using compositions of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system with a given thermoplastic matrix, which has an increased adaptive ability to preserve the integrity of the material and the operational reliability of refractories under sign-changing conditions and high-gradient thermal loads.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that, based on theoretical and experimental research, the author for the first time:

- established the subsolidus structure of the three-component systems $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ (changes in two temperature intervals: I – up to 1141 K and II – above 1141 K), $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (changes in three temperature intervals: I – up to 1537, II – 1537 – 2076 K, III – above 2076 K), $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (changes in three temperature intervals: I – up to 1115 K, II – 1115 – 1413 K, III – above 1413 K), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (changes in five temperature intervals: I – up to 1413 K, II – 1413 – 1537 K, III – 1537 – 1630 K, IV – 1630 – 2076 K, V – above 2076 K) and four-component system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (changes in six temperature intervals: I – up to 1141 K, II – 1141 – 1413 K, III – 1413 – 1537 K, IV – 1537 –

1630 K, 1630 – 2076 K, VI – higher 2076 K); the geometrological characteristics of the investigated systems and their phases were given, which allowed to identify thermodynamically stable combinations of phases at temperatures above 1141 K MgO – FeO – Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – FeO – Fe₂TiO₄, FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄ – FeO и FeAl₂O₄ – MgTiO₃ – MgAl₂O₄ – Al₂O₃ for the synthesis of spinel-containing refractories with a given complex of performance characteristics;

- modifiers containing spinel phases Mg₂TiO₄, Fe₂TiO₄, FeAl₂O₄, were obtained, and their influence on the processes of phase composition formation, microstructure, physical and mechanical properties (compressive strength ≥ 35 MPa, open porosity ≤ 16 %, heat resistance (1300 °C – water) ≥ 7 heat changes before destruction), operational characteristics of periclase-spinel refractories that work in harsh operating conditions of rotary cement kilns;

- it was established that during the firing and performance of periclase spinel refractories based on the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system, various phase-structural transformations occur, which are accompanied by volume changes, which allows controlling the processes of formation of a specific microcracked structure;

- the concept of increasing the heat resistance of periclase-spinel materials based on the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system is proposed, which includes both known mechanisms of excess energy absorption by cracks that develop as a result of thermal shock (in particular, the effect of heterophasicity and the creation of a microcracked structure due to the difference in CLTE of different phases), and new mechanisms of structural and phase adaptation with the preservation of the integrity of periclase-spinel refractories during operation, which occurs due to the introduction of previously obtained modifiers, which include both spinel phases and solid solutions of various compositions (Al_{0,028}Fe_{2,387}O₄Ti_{0,585}, FeAlTiO₅, MgFe_{0,6}Al_{1,4}O₄, (Fe_{1,09}Ti_{0,91})(Fe_{0,09}Ti_{0,91}O₄)), which contribute to the formation of a thermoplastic matrix, which contribute the formation of a thermoplastic matrix capable of additionally absorbing the energy of mechanical strains due to the development of solid-phase exchange reactions;

- the peculiarities of phase formation processes during the synthesis and operation of periclase-spinel materials were determined and it was established that the introduction of the modifier in the amount of 4-6 % to the composition of the periclase-spinel refractories charge contributes to the formation of a microcracked structure, which dampens thermomechanical loads during the performance and forming the ledge due to the formation of crystalline phases (Mg_2TiO_4 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 , MgTiO_3) of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, in accordance with the composition of the modifier and charge, and solid solutions ($\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, FeAlTiO_5 , $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$), as well as volume changes that occur;

- the physico-chemical principles of the production of periclase-spinel refractories with modifiers based on periclase – ilmenite concentrate and sintered alumina – ilmenite concentrate are theoretically substantiated, which are based on the predominant thermodynamically favorable coexistence of combinations of phases of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, the formation of which determines the obtaining of a material with the target phase composition and microstructure, which ensures an increase in the operational properties of the products (compressive strength limit 66 – 112 MPa, open porosity 11,1 – 12,2 %, heat resistance (1300 °C – water) ≥ 12 heat changes before destruction).

The practical significance of the obtained results for the refractory and cement industry is that, based on the research conducted, the structure of the three-component systems $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ and the four-component system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, the areas of compositions suitable for obtaining not only periclase-spinel refractories, but also for other composite materials with a given target phase composition and given performance characteristics have been optimized.

Technology for obtaining periclase-spinel refractories based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system with a given thermoplastic matrix has been developed, which has an increased adaptive ability to preserve the integrity of the material and the operational reliability of the refractories under sign-changing conditions and high-gradient thermal loads, which in its turn will increase the operating time of the rotary kiln and will reduce energy costs by 15 %.

A technological scheme for the production of periclase-spinel materials was

developed, according to which a trial-industrial batch of periclase-spinel bricks in the amount of 10 tons was released at Druzhkiv Refractory Plant LLC. The physical and technical characteristics of the experimental batch were determined in the conditions of the CFL (Central factory laboratory) of Druzhkiv Refractory Plant LLC. Proposals and recommendations for the production of periclase-spinel refractories for the lining of cement rotary kilns, which were developed in the thesis work, were accepted for implementation by Druzhkiv Refractory Plant LLC. Periclase-spinel refractories for the lining of a short rotary kiln were tested under the conditions of «Service Center «Vognetryv Service» LLC». The economic effect of the introduction of periclase-spinel refractories amounted to UAH 700,000 per year.

The technical novelty of the developments is protected by 1 patent of Ukraine for a utility model, and an application for the invention «Composition of periclase-spinel refractory» No. a202105264 was submitted, which passed formal expertise.

The theoretical and practical results obtained during the research were implemented in the practice of the educational process of the Department of Technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels of NTU «KhPI» (specialty 161.04 – Chemical technology of refractory non-metallic and silicate materials).

The relevance of the thesis topic is justified in the introduction, the main goal and task of the work are formulated, and the scientific novelty and practical value of the obtained results are presented.

The first chapter is dedicated to the review of modern ideas about physicochemical processes and technologies for obtaining periclase spinel materials. The role of periclase spinel materials and their products in lining modern cement clinker kilns has been determined.

In the second section, the characteristics of the raw materials are given; the choice of experimental research methods is defined; a description of the calculation methods used in the thesis work is given.

The third chapter is devoted to the theoretical foundations of the creation of periclase-spinel refractories based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system.

The fourth chapter presents the analysis of temperatures and compositions of eutectics of multicomponent intersections of the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system, which confirmed the possibility of synthesizing periclase-spinel refractories with high-performance characteristics in this system and provided the necessary technical information for targeted control of the «composition – structure – properties» relationship.

The fifth chapter is devoted to experimental studies on the selection of a modifier for periclase-spinel refractories.

The sixth chapter provides calculations of volume changes that occur in materials based on the $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system during firing and operation, which must be taken into account when selecting the phase composition of a particular material depending on the temperature conditions and the nature of the gas environment of the rotary cement kilns.

The seventh chapter is devoted to the study of phase formation processes in periclase-spinel materials using electron microscopic studies.

The eighth chapter presents the results of industrial testing, implementation and introduction of the obtained results.

Key words: refractories technology, phase equilibria, periclase-spinel materials, modifier, periclase, spinel, ilmenite concentrate, sintered alumina.

List of published works on the topic of the dissertation:

1. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V. *Nanouprochnennyye periklazouglerodistyie ogneupory* : monografiya. Kharkov : Raduga, 2012. 128 s.
2. Borysenko O. M. Matematychni modeliuvannia skladiv vohnetryvkykh materialiv. *Osnovy modeliuvannia v erhonomitsi, ekolohii i khimichnii tekhnolohii* : monohrafiia / S. M. Logvinkov, H. D. Kovalenko, O. B. Skorodumova, O. V. Tretiakov, H. S. Popenko, Yu. V. Buts, O. F. Protasenko, Ye. O. Mykhailova, N. S. Tsapko, A. A. Ivashura, O. V. Krainiuk, O. M. Borysenko, O. L. Ahapova, R. V. Ponomarenko, H. V. Khabarova, T. B. Hontar, V. V. Fylenko, S. V. Vlasenko, K. S. Vlasenko, V. L. Bezsonnyi / za zah. red. S. M. Logvinkova. – Kharkiv : KhNEU im. S. Kuznetsia, 2017. – 326 s. – S. 253–260.

3. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Tishchenko S. V., Kolesnikova A. A. Termodinamicheskie issledovaniya sistemy Mg-O-C-Al. *Zbirnyk naukovykh prats PAT «UkrNDIVohnetryviv im. A.S. Berezhnoho»*. 2012. № 112. S. 118–124.

4. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. Formation of Material Prescribed Phase Composition from Refractory Filler Silica Powder Modified with Alkoxide and Sol-Gel Composite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2014. Vol. 55, No 3. P. 240–243. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-014-9697-9>.

5. Logvinkov S. M., Borisenko O. N. Osobennosti organizacii porovoj struktury keramicheskikh membrannykh podlozhek. *Zbirnyk naukovykh prats PAT «UkrNDIVohnetryviv im. A.S. Berezhnoho»*. 2014. № 114. S. 145–155.

6. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. Periclase-Carbon Refractory Properties with a Different Amount of Graphite in the Charge Using Liquid PFR and Graphite as Modifiers. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, No 3. P. 273–278. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9967-9>.

7. Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Popenko G. S., Ivashura A. A. Prognozirovanie i perspektivy dissipativnoj struktury v keramicheskikh materialakh. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia. 2016. № 22 (1194). S. 126–131.

8. Borysenko O. M. Vplyv kilkosti hrafitu ta modyfikatora na vlastyosti peryklazovuhletsevykh vohnetryviv. *Tekhnolohichniy audyt ta rezervy vyrobnytstva*. 2016. № 3/3 (29). S. 38–41. DOI:<https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70533>.

9. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Starolat E. E., Rudenko L. V., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 1. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxides. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 5. P. 479–483. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0008-0>.

10. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 2. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxide Sols. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 6. P. 605–608. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0031-1>.

11. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 3. Formation Mechanism of Organic – Inorganic Complexes During Low-Temperature Synthesis of Nanoparticles of Additional Antioxidants and Their Effectiveness. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 1. P. 39–45. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0051-x>.

12. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Y., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic Evaluation of Phase Formation Within Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni and MgO–Al₂O₃–NiO–SiO₂ Systems Using SiC + Al + Ni (NiO) Complex Antioxidant. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 4. P. 374–384. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0114-z>.

13. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 5. Optimization of Filler Grain Size Composition by Means of a Simplex-Lattice Planning Method Using Complex Modification of Charge Components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, No 5. P. 530–533. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-018-0138-z>.

14. Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Ivashura A. A., Popenko H. S. Vapniano-hipsovi viazhuchi v tekhnolohii teploizoliatsiinykh materialiv systemy CaO – Al₂O₃ – SiO₂. *Zbirnyk naukovykh prats Ukrainskoho derzhavnoho*

universytetu zaliznychnoho transportu. 2019. Vyp. 186. S. 55–61. DOI:<https://doi.org/10.18664/1994-7852.186.2019.186372>.

15. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Korohodska A. M., Ostapenko I. A., Ivashura A. A. Termodynamichni doslidzhennia v systemi MgO – FeO – Al₂O₃. *Naukovi doslidzhennia z vohnetryviv ta tekhnichnoi keramiky. Zbirnyk naukovykh prats*. 2020. № 120. S. 115–119. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.01>.

16. Logvynkov S. M., Borysenko O. N., Tsapko N. S., Shabanova G. N., Korohodskaia A. N., Shumeiko V. N., Haponova E. A. Raschetnaia otsenka stepeny slozhnosti subsolydusnogo stroeniia trekhkomponentnykh fyzyko-khymycheskykh system. *Visnyk Natsionalnogo tekhnichnogo universytetu «KhPI». Serii: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. 2020. № 2 (4). S. 57–67. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.08>.

17. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the FeO–MgO–TiO₂ system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No 1 (134). S. 12–15. DOI:<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15>.

18. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Heometro-topolohichni kharakterystyky subsolidusnoi budovy systemy MgO – FeO – TiO₂. *Vcheni zapysky TNU imeni V.I. Vernadskoho. Serii: Tekhnichni nauky*. 2021. T. 32 (71), № 1, Ch. 2. S. 45–49. DOI:<https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.1-2/08>.

19. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Korohodska A. M., Ivashura M. M., Ivashura A. A. Subsolidusna budova systemy MgO – FeO – Al₂O₃. *Visnyk Natsionalnogo tekhnichnogo universytetu «KhPI». Serii: Novi rishennia v suchasnykh tekhnolohiiakh*. 2021. № 1 (7). S. 59–64. DOI:<https://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.01.09>.

20. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System

MgO-Al₂O₃-FeO-TiO₂. *Materials Science Forum Submitted*. 2021. Vol. 1038. P. 177–184. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177>.

21. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A., Shumeiko V. M. Heometro-topolohichni kharakterystyky subsolidusnoi budovy systemy MgO – Al₂O₃ – TiO₂. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Serii: *Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. 2021. № 1 (5). S. 18–23. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.01.03>.

22. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M. Analiz subsolidusnoi budovy systemy Al₂O₃ – FeO – TiO₂. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy «Kyivskiy politekhnichnyi instytut imeni Ihoria Sikorskoho»*. Serii «*Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia*». 2021. № 3 (20). S. 45–50. DOI:<https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241046>.

23. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A. Thermodynamic Modeling of MgO-Al₂O₃-TiO₂ System. *China's Refractories*. 2021. Vol. 30, No 3. P. 17–22. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2021.03.004>.

24. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A., Haponova O. O. Peryklazoshpinelni vohnetryvy modyfikovani TiO₂. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Serii: *Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*. 2021. № 2 (6). S. 9–14. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.02.02>.

25. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Korohodska A. M., Ostapenko I. A. Rozrakhunky ta analiz temperatur ta skladiv evtekyk polikomponentnykh peretyniv systemy MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂. *Naukovi doslidzhennia z vohnetryviv ta tekhnichnoi keramiky. Zbirnyk naukovykh prats*. 2021. № 121. S. 113–120. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.12>.

26. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO₂ – Al₂O₃ system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31, No 2. P. 40–44. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008>.

27. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No 3. P. 367–376. DOI:<https://doi.org/10.23939/chcht16.03.367>.

28. Ivashura A. A., Borysenko O. M., Savchenko M. F., Dytynenko S. O. Analiz staloho spozhyvannia i vyrobnytstva v Ukraini. *Periodical scientific journal «Grail of Science»*. 2021. № 9. P. 198–204. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.22.10.2021.33>.

29. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura M.M. Analiz protsesiv fazoutvorenna v systemi Al₂O₃ – FeO – TiO₂ na osnovi elektronno-mikroskopichnykh doslidzhen. *Periodical scientific journal «Grail of science»*. 2022. № 14–15. P. 280–286. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.27.05.2022.050>.

30. Sposib vyhotovlennia peryklazoshpinelnoho vohnetryvu: pat. 151410 Ukraina. № u202105265; zaiavl. 17.09.2021; opubl. 20.07.2022, Biul. № 29.

31. Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Popenko G. S. Usloviya samoorganizatsii nanorazmernykh faz v dissipativnuyu strukturu pri sinteze oksidnoy keramiki. *Fiziko-khimichni problemy v tekhnolohii tuhoplavkykh nemetalevykh ta sylikatnykh materialiv* : tezy mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Dnipropetrovsk, 8-9 zhovtnia 2013 h. Dnipropetrovsk: DVNZ UDKhTU, 2013. S. 61.

32. Logvinkov S. M., Borisenko O. N. Sintez tugoplavkikh oksidnykh materialov s dissipativnoy strukturoy v tverdogaznykh reaktsiyah obmena. *Materialovedenie tugoplavkikh soedineniy* : trudy VI Mezhdunarodnoy Samsonovskoy konferentsii, g. Kiev, 21-23 maya 2014 g. Kiev: IPM im. I.N. Frantsevicha NANU, 2014. S. 65.

33. Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Popenko G. S. Printsipyi formirovaniya dissipativnykh struktur i ih perspektivnost v keramicheskikh materialah. *Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehnikeskoy keramiki v promyishlennosti* : tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tehnikeskoy konferentsii, g. Harkov, 11-12 maya 2016 g. Harkov : Original, 2016. S. 29–30.

34. Borysenko O., Logvinkov S. M. Vykorystannia prohramy Statistika dlia optymizatsii fraktsiinoho skladu vohnetryviv. Problemy i perspektyvy rozvytku IT-industrii : materialy Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 20-21 kvitnia 2017 r. Kharkiv : KhNEU imeni Semena Kuznetsia, 2017. S. 27.

35. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Vykorystannia povnoho faktornoho eksperymentu dlia optymizatsii skladu peryklazovuhletsevykh vohnetryviv. *Tekhnolohiia i zastosuvannia vohnetryviv i tekhnichnoi keramiky v promyslovosti* : mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia, m. Kharkiv, 25-26 kvitnia 2017 r. Kharkiv, 2017. S. 9–10.

36. Borysenko O. M., Lohvinkov S. M., Kobzin V. H. Informatsiini tekhnolohii v naukovykh doslidzhenniakh vohnetryviv. *Problemy i perspektyvy rozvytku IT-industrii* : materialy Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 19-20 kvitnia 2018 r. Kharkiv : KhNEU imeni Semena Kuznetsia, 2018. S. 6.

37. Logvinkov S. M., Ostapenko I. A., Borisenko O. N., Popenko G. S., Kobzin V. G. Dominantnaya rol reaktsii evtektoidno-peritektoidnogo tipa v formirovanii subsosidusnogo stroeniya sistemy $Al_2O_3 - SiO_2$. *XX UCIC* : tezy dopovidei KhKh Ukrainskoi konferentsii z neorhanichnoi khimii, m. Dnipro, 17-20 veresnia 2018 r. Dnipro : LIRA, 2018. S. 88.

38. Logvinkov S. M., Ostapenko I. A., Borisenko O. N., Popenko G. S., Kobzin V. G. Osobennosti reaktsiy evtektoidno-peritektoidnogo tipa sistemy $Al_2O_3 - SiO_2$. *Khimichna tekhnolohiia: nauka, ekonomika ta vyrobnytstvo* : materialy IV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Sumy, 14-16 lystopada 2018 r. Sumy : Sumskyi derzh. un-t, 2018. S. 150–155.

39. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Ekolohichni aspekty vyrobnytstva vohnetryvykh materialiv. *Informatsiini tekhnolohii ta systemy* : materialy Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 10-11 kvitnia 2019 r. Kharkiv : FOP Brovin O. V., 2019. S. 22.

40. Lohvinkov S. M., Ostapenko I. A., Shumeiko V. M., Borysenko O. M., Malik I. K. Vplyv dobavok vuhillia na piroplastychni vlastyvoli vysoko hlynozemykh lotochnykh mas dlia domennykh pechei. *Suchasni tekhnolohii*

pererobky palnykh kopalyn : tezy dopovidei II Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Kharkiv, 18-19 kvitnia 2019 r. Kharkiv, 2019. S. 33–34.

41. Borysenko O. M., Lohvinkov S. M., Ostapenko I. A., Ivashura A. A. Vdoskonalennia tekhnolohii vyrobnytstva korundovuhletsevykh vohnetryviv. *Tekhnolohiia i zastosuvannia vohnetryviv i tekhnichnoi keramiki v promyslovosti* : tezy dopovidei mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Kharkiv, 14-15 travnia 2019 r. Kharkiv, 2019. S. 7–8.

42. Borisenko O. N. Ekologicheskie aspekty proizvodstva periklazouglerodistykh materialov. *International Trends in Science and Technology* : Proceedings of the XVII International Scientific and Practical Conference, Warsaw, Poland, September 30, 2019. Warsaw, 2019. Vol. 2. P. 3–6.

43. Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Ivashura A. A., Kobzin V. G., Popenko G. S. Izvestkovo-gipsovyie vyazhuschie v tehnologii teploizolyatsionnykh materialov sistemy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Problemy nadiinosti ta dovolittia inzhenernykh sporud i budivel na zaliznychnomu transporti* : tezy dopovidei 8 Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Kharkiv, 20-22 lystopada 2019 r. Kharkiv : UkrDUZT, 2019. Ch. 2. S. 225–226.

44. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ivashura A. A., Shabanova G. M., Korogodska A. M. Thermodynamic modeling of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system. *Suchasni tekhnolohii u promyslovomu vyrobnytstvi* : materialy ta prohrama VII Vseukrainskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Sumy 21-24 kvitnia 2020 r. Sumy : Sumskyi derzhavnyi universytet, 2020. S. 88.

45. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A., Shabanova G. M., Korohodska A. M., Ivashura A. A. Termodynamichnyi analiz systemy $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehniceskoy keramiki v promyishlennosti* : tezisyi dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tehniceskoy konferentsii, g. Harkov, 2020 g. Harkov, 2020. S. 40–41.

46. Logvinkov S. M., Borisenko O. N., Ostapenko I. A., Ivashura A. A., Tsapko N. S., Shabanova G. N., Shumeyko V. N. Ekologicheskie problemy – stimul innovatsionnoy tehnologii periklazoshpinelnykh ogneuporov dlya tsementnykh

pechey. *Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia* : zbirnyk naukovykh statei KhVI Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 14-18 veresnia 2020 r. Kharkiv, 2020. S. 177–182.

47. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Ekolohichni aspekty vyrobnytstva peryklazoshpinelnykh vohnetryviv. *Novyie i netraditsionnyie tehnologii v resurso- i energosberezhenii* : materialy mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii, g. Odesa, 23-25 sentyabrya 2020 g. Odesa :ONPU, 2020. S. 104–105.

48. Borysenko O. M., Lohvinkov S. M., Shabanova H. M. Ekolohichno bezpechna tekhnolohiia vyrobnytstva shpinelvmishchuiuchykh materialiv. *Ekolohiia, okhorona navkolyshnoho seredovyscha ta zbalansovane pryrodokorystuvannia: osvita – nauka – vyrobnytstvo – 2020* : materialy XXIII mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 17-18 hrudnia 2020 r. Kharkiv : KhNU imeni V. N. Karazina, 2020. S. 22–23.

49. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ivashura A. The degree of complexity of the subsolidus structure of three-component systems MgO-Al₂O₃-FeO, MgO-Al₂O₃-TiO₂, MgO-TiO₂-FeO, Al₂O₃-TiO₂-FeO. *Chemical Technology and Engineering Proceedings* : 3rd International Scientific Conference, Lviv, June 21-24th, 2021. Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2021. P. 124–125.

50. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Analiz evtekychnykh tochok polikomponentnykh peretyniv systemy MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂. *Tekhnolohiia ta zastosuvannia vohnetryviv i tekhnichnoi keramiky u promyslovosti* : tezy dopovidei Mizhnarodnoi naukovo-tehnichnoi konferentsii. Kharkiv : DISA PLIuS, 2021. S. 22–23.

51. Borysenko O. M. Ekolohichna skladova vyrobnytstva peryklazoshpinelnykh vohnetryviv dlia futeruvannia tsementnykh obertovykh pechei. *Ekolohichna bezpeka: problemy i shliakhy vyrishennia* : zbirnyk naukovykh statei KhVII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kharkiv, 13-17 veresnia 2021 r. Kharkiv, 2021. S. 37–42.

52. Ivashura A. A., Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Stalist yak pozytyvna tendentsiia u vyrobnytstvi. *Novyie i netraditsionnyie tehnologii v resurso- i*

energoberezhennii : Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii, g. Odessa, 22-24 sentyabrya 2021 g. Odessa : Gosudarstvenniy universitet «Odesskaya politehnika», 2021. S. 43–46.

53. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A., Shabanova G. M., Ivashura A. A. Osoblyvosti fazoutvorennia shpinelnykh spoluk u systemi $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$. *Problemy nadiinosti ta dovhovichnosti inzhenernykh sporud i budivel na zaliznychnomu transporti* : tezy dopovidei 9 Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichna konferentsii, m. Kharkiv, 17-19 lystopada 2021 r. Kharkiv : UkrDUZT, 2021. S. 201–202.

54. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M. Systema $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ – osnova dlia stvorennia suchasnykh peryklazoshpinelnykh materialiv. *Aktualni pytannia khimii ta intehrovanykh tekhnolohii* : materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii prysviachenoj 100-richchiu KhNUMH im. O. M. Beketova, Kharkiv, 7 chervnia 2022 r. Kharkiv : KhNUMH im. O. M. Beketova, 2022. S. 67.

55. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A. Osoblyvosti vyrobnytstva suchasnykh peryklazoshpinelnykh materialiv na osnovi systemy $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$. *Aktualni problemy ta perspektyvy rozvytku fundamentalnykh, prykladnykh, zahalnotekhnichnykh ta bezpekovykh nauk* : Materialy Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii, m. Kyiv, 29 chervnia 2022 r. Kyiv: NPU imeni M.P. Drahomanova, 2022. S. 32–34.

56. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M. Analiz obiemnykh zmin u vohnetryvkykh materialakh pid chas vypalu ta ekspluatatsii. *Zdobutky ta dosiahnennia prykladnykh ta fundamentalnykh nauk XXI stolittia* : materialy III Mizhnarodnoi naukovo konferentsii, m. Cherkasy, 29 lypnia, 2022 r. Vinnytsia: Yevropeiska naukova platforma, 2022. S. 134–135.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП..... | 6 |
| РОЗДІЛ 1 | |
| СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА | |
| ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ | |
| МАТЕРІАЛІВ..... | 15 |
| 1.1 Роль периклазошпінельних матеріалів та виробів з них для футерівки сучасних печей випалу цементного клінкеру..... | 15 |
| 1.2 Характер зносу периклазовміщуючих вогнетривів під час експлуатації футерівки печей випалу цементного клінкеру та сучасні тенденції вдосконалення їх фазового складу.... | 23 |
| 1.3 Аналіз перспективних складів та технологічних рішень виробництва периклазошпінельних матеріалів..... | 29 |
| 1.4 Система $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$, як основа для розробки периклазошпінельних матеріалів..... | 32 |
| 1.4.1 Характеристика системи $MgO - Al_2O_3 - FeO$ | 32 |
| 1.4.2 Характеристика системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ | 33 |
| 1.4.3 Характеристика системи $MgO - FeO - TiO_2$ | 39 |
| 1.4.4 Характеристика системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 44 |
| 1.4.5 Характеристика системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 47 |
| 1.4.6 Характеристика шпінельних фаз..... | 48 |
| 1.5 «Термопластичність» матричної фази, мікротріщинуватість структури та наявність FeO -вмісних фаз – домінантні фактори конкурентоспроможності периклазошпінельних вогнетривів..... | 51 |
| 1.6 Вибір напрямку досліджень | 56 |
| РОЗДІЛ 2 | |
| ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ | |
| ДОСЛІДЖЕНЬ..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| 2.1. Характеристика сировинних матеріалів..... | 60 |
| 2.2. Методи досліджень..... | 63 |
| РОЗДІЛ 3 | |
| ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ | |
| ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | |
| 3.1 Теоретичне прогнозування співіснування взаємних комбінацій фаз у трикомпонентних системах..... | 68 |
| 3.1.1 Термодинамічні дослідження в системі $MgO - FeO - Al_2O_3$ | 68 |
| 3.1.2 Термодинамічні дослідження в системі $FeO - MgO - TiO_2$... | 74 |
| 3.1.3 Термодинамічні дослідження в системі $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$... | 84 |
| 3.1.4 Термодинамічні дослідження в системі $FeO - TiO_2 - Al_2O_3$.. | 95 |
| 3.2 Термодинамічні дослідження в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 107 |
| 3.3 Висновки за розділом 4..... | 133 |
| РОЗДІЛ 4 | |
| ОБГРУНТУВАННЯ ВВЕДЕННЯ ШПІНЕЛЬНИХ ФАЗ ДО СКЛАДУ | |
| ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | |
| 4.1 Оцінка температур та складів евтектик у системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 136 |
| 4.2 Аналіз співіснування шпінелей в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 148 |
| 4.3 Висновки за розділом 4..... | 153 |
| РОЗДІЛ 5 | |
| РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ | |
| ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | |
| 5.1 Дослідження впливу добавок (алюомагнезіальна шпінель, ільменітовий концентрат, рутиловий концентрат, кальцинований глинозем, табулярний глинозем, спечений глинозем, цирконовий концентрат) на властивості зразків на основі периклазу..... | 154 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.1 Периклазошпінельні матеріали на основі ільменітового та рутилового концентратів..... | 154 |
| 5.1.2 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі периклазу та ільменітового концентрату..... | 158 |
| 5.1.3 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі шпінелі та ільменітового концентрату..... | 162 |
| 5.1.4 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі табулярного глинозему та ільменітового концентрату..... | 169 |
| 5.1.5 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі спеченого глинозему та ільменітового концентрату... | 173 |
| 5.1.6 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі цирконового концентрату, спеченого глинозему та ільменітового концентрату..... | 180 |
| 5.2 Вибір перспективних складів мас для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів..... | 181 |
| 5.3 Висновки за розділом 5..... | 186 |

РОЗДІЛ 6

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ

ПЕРИКЛАЗОШПІНІЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

| | |
|--|-----|
| НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ | 187 |
| 6.1 Аналіз об'ємних змін у матеріалах на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ під час фазоутворення..... | 187 |
| 6.2 Аналіз об'ємних змін у периклазошпінельних матеріалах під час фазоутворення..... | 191 |
| 6.3 Умови підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів..... | 195 |
| 6.4 Висновки за розділом 6..... | 197 |

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В

ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ..... 198

7.1 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ 202

7.2 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ 216

7.3 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ 225

7.3.1 Електронно-мікроскопічні дослідження периклазошпінельних матеріалів ПШСГІ..... 225

7.3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження периклазошпінельних матеріалів ПШПІ..... 233

7.4 Висновки за розділом 7..... 242

РОЗДІЛ 8

РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВПРОВАДЖЕННЯ

ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ..... 244

ВИСНОВКИ..... 252

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 257

ДОДАТКИ..... 290

ВСТУП

Будівництво – одна з найстаріших галузей на Землі, а найпоширенішим будівельним матеріалом є цемент, знаходячи своє застосування у виробництві бетону, залізобетону, будівельних розчинів, а також в азбестоцементній, нафтовидобувній та інших галузях промисловості. Процес виробництва цементу включає низку технологічних операцій, а саме видобуток сировинних матеріалів; приготування сировинної суміші, тонкий помел, усереднення та коригування сировинної суміші; випал сировинної суміші та отримання клінкеру; помел клінкеру з добавками та отримання цементу. Випал сировинної суміші та отримання клінкеру – основний, складний та енергоємний етап. Тому налагодження процесу випалу, зниження енерговитрат, перш за все витрат палива набувають виняткового значення.

Актуальність теми. Для отримання цементного клінкеру використовують обертові печі, футерівка яких піддається впливу термічних, механічних та хімічних навантажень. Вогнетривкі матеріали для футерівки обертової печі випалу цементного клінкеру повинні мати високу корозійну стійкість до дії агресивного середовища печей поряд з високими якісними показниками, що у свою чергу знизить витрати енергоресурсів за рахунок збільшення часу експлуатації обертової печі, тобто зменшення енергозатрат на холостий хід під час запуску печі та під час зупинки печі на ремонт.

Для футерівки зон випалу обертових цементних печей досить тривалий час використовували периклазохромітові матеріали, завдяки їх високим термомеханічним властивостям, високій термостійкості та здатності легко формувати захисне покриття-гарнісаж на поверхні вогнетриву. Але головним недоліком їх використання є утворення шестивалентного хрому Cr^{6+} у окисному середовищі в присутності лугів, який з вогнетриву потрапляє в цементний клінкер, а потім в цемент викликаючи ризик для здоров'я людини під час контакту з таким цементом. Саме обмеження використання периклазохромітових вогнетривів стало рушійною силою для науковців щодо

розробки нового екологічного матеріалу з подібними або кращими властивостями.

Останні роки на заміну периклазохромітовим матеріалам прийшли периклазошпінельні матеріали, які мають низький коефіцієнт термічного розширення виробів, високу стійкість до термомеханічних напружень, високу стійкість до корозії і змін пічної атмосфери. Сучасні дослідження направлені на вдосконалення технології периклазошпінельних матеріалів, основною метою яких є підвищення строку експлуатації обертових цементних печей, за рахунок підвищенням термо- та корозійної стійкості нових матеріалів. Теплоізоляційні властивості футерівки є критерієм її зносу, тому надійність та довговічність перш за все необхідно розглядати з точки зору правильності підбору хіміко-мінерального складу вогнетриву, що дає змогу керувати не тільки фазовим складом та структурою матеріалу, але й прогнозувати необхідні експлуатаційні характеристики. Основними компонентами периклазошпінельних матеріалів є периклаз та шпінель, також для корегування фазового складу та експлуатаційних характеристик до складу шихти вводять різні добавки.

Таким чином, розробка фізико-хімічних засад створення периклазошпінельних матеріалів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних високоградієнтних, термічних навантажень є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в рамках фундаментальних та прикладних держбюджетних тем МОН України: «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів з використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (ДР № 0113U000443), «Розробка стійких до окиснення та зносу

наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням органо-неорганічних комплексів та модифікаторів» (ДР № 0117U004887), «Розроблення наукових основ ефективного використання енергоносіїв і техногенних ресурсів в технологіях композиційних, керамічних та скломатеріалів для сучасних технічних об'єктів» (ДР № 0120U001009), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів, та на кафедрі технологій і безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця в рамках госпдоговірних науково-дослідних робіт «Аналіз термодинамічних закономірностей фазоутворення в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ » (0119U103338), де здобувач була виконавцем окремих етапів, і «Аналіз об'ємних змін під час фазоутворення у периклазошпінельних вогнетривах» (РК0121U112472), де здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних засад створення периклазошпінельних матеріалів з використанням композицій системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ з заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні *задачі*:

- дослідити субсолідусну будову трикомпонентних систем $MgO - Al_2O_3 - FeO$, $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$, $MgO - TiO_2 - FeO$, $Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$ та чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$; визначити їх характеристики та обґрунтувати вибір областей придатних для синтезу периклазошпінельних матеріалів;

- оптимізувати склади периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ для обертових цементних печей шляхом експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей;

- дослідити вплив об'ємних змін, що виникають під час випалу та

експлуатації периклазошпінельних матеріалів, на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики вогнетривів;

- визначити основні положення концепції підвищення термостійкості периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$;

- визначити послідовність процесів фазоутворення під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів;

- виявити основні закономірності одержання периклазошпінельних матеріалів з термопластичною матрицею, яка демпфує термомеханічні навантаження під час експлуатації та набирає гарнісаж;

- розробити технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів з «термопластичною матрицею», впровадити результати роботи у виробництво та навчальний процес.

Об'єкт досліджень – фізико-хімічні процеси спрямованого формування фазового складу та термопластичної структури периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$.

Предмет досліджень – закономірності та особливості фазо- та структуроутворення під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів, які обумовлюють формування комплексу заданих властивостей та експлуатаційних характеристик.

Методи досліджень. Дослідження будови підсистем чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ здійснено із застосуванням сучасних термодинамічних, геометро-топологічних та фізико-хімічних методів аналізу. Експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проведено з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (дифрактометр «ДРОН-3М»), петрографічного (мікроскоп Digital Microscope S10-1000X), електронно-мікроскопічного (скануючий електронний мікроскоп JSM-6390LV). Фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів ISO. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів периклазошпінельних вогнетривів виконано із застосуванням методів

математичної статистики із залученням програмних пакетів Microsoft Office Excel.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень здобувачем вперше:

- встановлено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ (змінюється в двох температурних інтервалах: I – до 1141 К та II – вище 1141 К), $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (змінюється в трьох температурних інтервалах: I – до 1537, II – 1537 – 2076 К, III – вище 2076 К), $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в трьох температурних інтервалах: I – до 1115 К, II – 1115 – 1413 К, III – вище 1413 К), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ (змінюється в п'яти температурних інтервалах: I – до 1413 К, II – 1413 – 1537 К, III – 1537 – 1630 К, IV – 1630 – 2076 К, V – вище 2076 К) та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (змінюється в шести температурних інтервалах: I – до 1141 К, II – 1141 – 1413 К, III – 1413 – 1537 К, IV – 1537 – 1630 К, 1630 – 2076 К, VI – вище 2076 К); надано геометропологічну характеристику досліджених систем та їх фаз, що дозволило виявити термодинамічно стабільні за температури понад 1141 К комбінації фаз: $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, що забезпечує синтез шпінельвміщуючих вогнетривів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей;

- розроблено модифікатори, що містять шпінельні фази Mg_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , FeAl_2O_4 ; визначено їх вплив на процеси формування фазового складу, мікроструктуру, фізико-механічні властивості периклазоршпінельних вогнетривів, що забезпечує відповідність їх експлуатаційних характеристик вимогам до вогнетривів, які працюють в жорстких умовах роботи обертових цементних печей (межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %, термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплоступнів до руйнування);

- встановлено, що під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ відбуваються фазово-структурні перетворення, які супроводжуються об'ємними змінами, що

дозволяє реалізувати кероване структуроутворення матеріалу для формування мікротріщинуватої структури, здатної забезпечити цілісність виробів під час експлуатації в умовах високоградієнтних термічних навантажень;

- запропоновано концепцію підвищення термостійкості та забезпечення цілісності периклазошпінельних матеріалів на основі композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, що включає як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвиваються в результаті термоудару (ефект створення мікротріщинуватої гетерофазної структури за рахунок різного теплового розширення фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації під час експлуатації матеріалу, за умови утворення термопластичної матриці в присутності розроблених модифікаторів, що містять шпінельні фази і тверді розчини (FeAlTiO_5 , $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$);

- визначено особливості процесів фазоутворення під час виробництва та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів та встановлено, що введення модифікатора у кількості 4 – 6 мас. % до складу шихти сприяє утворенню мікротріщиноватої структури матеріалу, яка демпфує термомеханічні навантаження під час експлуатації печей, за рахунок утворення кристалічних фаз (Mg_2TiO_4 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 , MgTiO_3) та твердих розчинів ($\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, FeAlTiO_5 , $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})((\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4)$), залежно від складу модифікатора й шихти, та їх взаємно нівелюючих об'ємних змін при нагріванні і охолодженні; також утворення цих фаз та твердих розчинів сприятиме набору гарнісажа на поверхні вогнетриву;

- теоретично обґрунтовано фізико-хімічні засади виробництва периклазошпінельних вогнетривів з модифікаторами на основі периклаз – ільменітовий концентрат та спечений глинозем – ільменітовий концентрат, які базуються на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні комбінацій фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, формування яких обумовлює отримання матеріалу з цільовим фазовим складом та мікроструктурою, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей виробів (межа міцності на стиск бб –

112 МПа, відкрита поруватість 11,1 – 12,2 %, термостійкість (1300 °С – вода) \geq 12 теплозмін до руйнування).

Практичне значення отриманих результатів для вогнетривкої та цементної промисловості полягає у тому, що на основі проведених досліджень будови трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, оптимізовано області складів, придатних для отримання не тільки периклазошпінельних вогнетривів, але й для інших композиційних матеріалів з заданим цільовим фазовим складом та заданими експлуатаційними властивостями.

Розроблено технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ із заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень, що в свою чергу збільшить час експлуатації обертової печі та знизить витрати енергоресурсів на 15 %.

Розроблено технологічну схему виробництва периклазошпінельних матеріалів, відповідно до якої на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» випущена дослідно-промислова партія периклазошпінельної цегли в кількості 10 т. В умовах ЦЗЛ ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» визначено фізико-технічні характеристики дослідної партії. Пропозиції та рекомендації щодо виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерівки цементних обертових печей, які розроблені в дисертаційній роботі, прийнято до впровадження ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод». В умовах ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» випробувано периклазошпінельні вогнетриви для футерівки короткої обертової печі. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік.

Технічна новизна розробок захищена 1 патентом України на корисну модель та подана заявка на винахід «Склад периклазошпінельного вогнетриву» № а202105264, яка пройшла формальну експертизу.

Теоретичні та практичні результати, які отримані під час виконання досліджень, впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» (спеціальність 161.04 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів»).

Особистий вклад здобувача. Наукові положення і результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. Серед них: визначення мети, постановка завдань досліджень; систематизація бази термодинамічних даних сполук системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$; систематизація даних про субсолідусну будову трикомпонентних систем $MgO - Al_2O_3 - FeO$, $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$, $MgO - TiO_2 - FeO$, $Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$ та чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$; проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу цих систем та обґрунтування теоретичної концепції вибору системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ для створення периклазошпінельних матеріалів; дослідження особливостей механізму фазоутворення під час випалу та експлуатації отриманих вогнетривів; розробка технології одержання периклазошпінельних матеріалів з термопластичною матрицею для обертових цементних печей; формулювання висновків; впровадження результатів роботи в промисловість та навчальний процес.

Апробація результатів дисертації. Загальні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013 р.), VI Міжнародній Самсоновській конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (м. Київ, 2014 р.), міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2016, 2017, 2019 – 2021 рр.), Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії» (м. Харків, 2017, 2018 рр.), XX Українській конференції з неорганічної хімії «XX UCIC» (м. Дніпро, 2018 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (м. Суми,

2018 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології та системи» (м. Харків, 2019 р.), II Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, 2019 р.), XVII International Scientific and Practical Conference «International Trends in Science and Technology» (м. Варшава, Польща, 2019 р.), 8, 9 Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми надійності та довготіття інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті» (м. Харків, 2019, 2021 рр.), VII Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2020 р.), XVI, XVII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (м. Харків, 2020, 2021 рр.), міжнародній науково-технічній конференції «Нові та нетрадиційні технології в ресурсо- та енергозбереженні» (м. Одеса, 2020, 2021 рр.), XXIII міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2020» (м. Харків, 2020 р.), 3rd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering Proceedings» (м. Львів, 2021 р.), міжнародній науково-практичній конференції присвяченій 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2022 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми та перспективи розвитку фундаментальних, прикладних, загальнотехнічних та безпекових наук» (м. Київ, 2022 р.), III Міжнародній науковій конференції «Здобутки та досягнення прикладних та фундаментальних наук XXI століття» (м. Черкаси, 2022 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 56 наукових працях, з них: 27 статей (з них 13 – у наукових фахових виданнях України, 12 – у виданнях, включених до наукометричної бази Scopus; 2 – у зарубіжних періодичних спеціалізованих виданнях); 1 патент України на корисну модель; 2 – монографії у співавторстві; 26 – у матеріалах конференцій.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Роль периклазошпінельних матеріалів та виробів з них для футерівки сучасних печей випалу цементного клінкеру

Цемент – один з найбільш використовуваних будівельних матеріалів в світі, знаходячи своє застосування у виробництві бетону, залізобетону, будівельних розчинів, а також в азбестоцементній, нафтовидобувній та інших галузях промисловості.

Технологічний процес виробництва портландцементу включає такі основні операції: видобуток сировинних матеріалів; приготування сировинної суміші, а саме дроблення сировини, тонкий помел, усереднення та коригування сировинної суміші; випал сировинної суміші та отримання клінкеру; помел клінкеру з добавками та отримання цементу. Залежно від виду підготовки сировини до випалу розрізняють – мокрий, сухий, напівсухий та комбінований способи виробництва цементного клінкеру. Кожен із способів має свої переваги та недоліки. Але найбільш економічним варіантом, що не потребує додаткових витрат енергії на видалення зайвої води з шихти, – є виробництво цементу за сухим способом.

У ряді країн Західної Європи та Японії через велику витрату палива мокрий спосіб повністю відсутній – 100 % цементу випускається за сухим способом. У Канаді та багатьох країнах превалює сухий спосіб за яким працюють 60 – 80 % заводів. У країнах СНД лише близько 15 % загального обсягу випуску цементу здійснюється за сухим способом, а решта – за мокрим.

Станом на 2015 рік, за даними Асоціації виробників цементу України, в країні переважала застаріла технологія виробництва, а саме за мокрим способом [1]. Поступово українські виробники модернізують свої виробництва. Саме перехід на виробництво за сухим способом є першочерговим пріоритетом,

що дозволяє досягти економії енергетичних і грошових ресурсів, знизити рівень негативного впливу на навколишнє середовище, а також уповільнити темпи зростання матеріаломісткості виробництва [2].

Найважливішим процесом у технології виробництва цементу є випалювання сировинної суміші та отримання клінкеру. У процесі випалу в сировинній шихті відбувається ряд фізичних і фізико-хімічних перетворень, в результаті яких утворюється клінкер, що представляє собою гранули діаметром 1 – 3 см. Мінералогічний склад клінкеру докорінно відрізняється від мінералогічного складу вихідних сировинних матеріалів, що обумовлює придбання абсолютно нових, заданих властивостей. У процесі випалювання сировинної шихти відбувається хімічна взаємодія основного оксиду CaO із кислотними оксидами – спочатку реакції взаємодії відбуваються у твердій фазі, потім під час підвищення температури випалу з'являється рідка фаза і утворення більшої частини клінкерних мінералів відбувається через рідкофазні реакції [3]. Тобто випал цементного клінкеру є одним з основних етапів виробництва, також цей процес – найбільш енергоємний [4].

Сьогодні цементна промисловість стикається з низкою проблем – це висока потреба виробництва в енергії, постійне зростання цін на паливо і негативний вплив на навколишнє середовище [4 – 8].

Для вирішення цих проблем дослідники працюють над оптимізацією процесу виробництва цементу і основна частина робіт спрямована на стадію випалу. Синтез цементного клінкеру відбувається всередині обертової печі (рис. 1.1, 1.2) і включає складні фізичні (фазові перетворення) та хімічні (ендотермічні і екзотермічні реакції) процеси.

Обертові печі є основними споживачами палива та мають низький тепловий коефіцієнт корисної дії, який в Україні не перевищує 55 – 60 %, тому завдання підвищення ефективності роботи таких агрегатів є надзвичайно актуальним, оскільки збільшення термічного опору футерівки навіть на кілька відсотків дає значний економічний ефект [9 – 11].

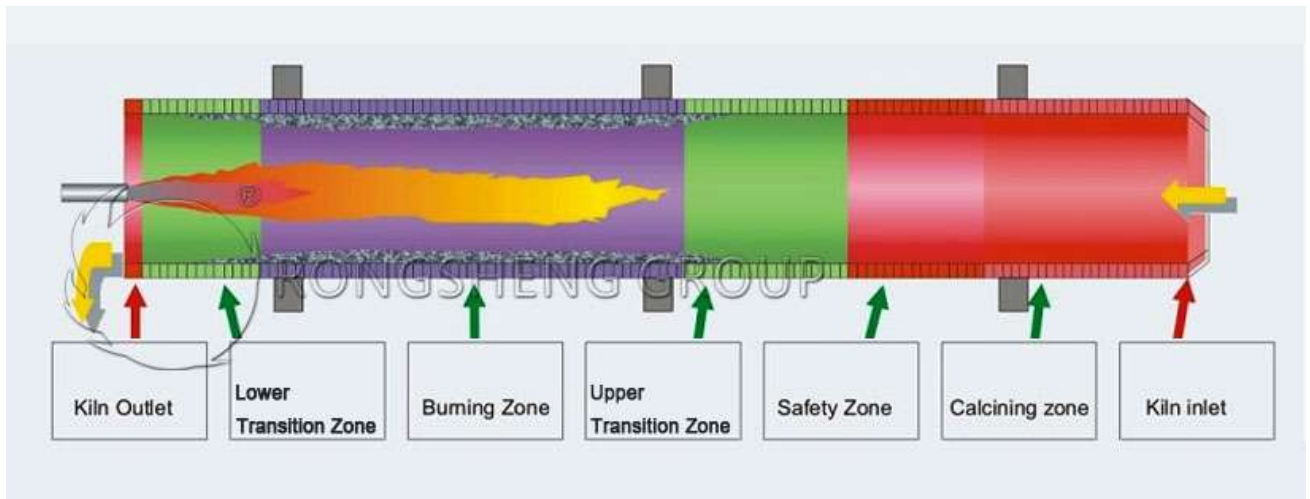


Рисунок 1.1 – Схема обертової цементної печі [12]

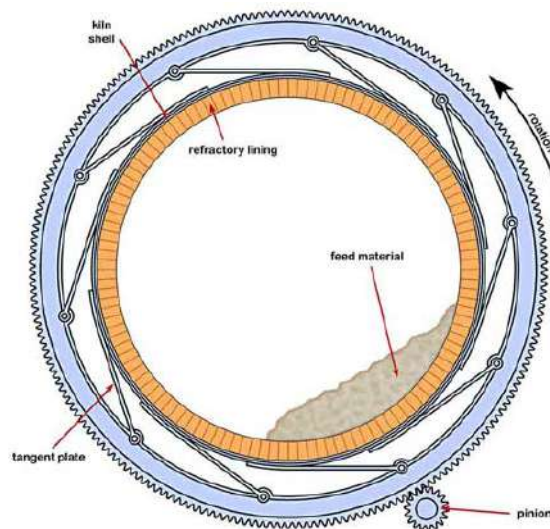


Рисунок 1.2 – Обертова піч у розрізі [13]

Зони цементної печі класифікують відповідно до їх теплового профілю (рис. 1.1): зона завантажування, зона підігріву або кальцинування, зона безпеки, верхня перехідна зона, зона спікання, нижча перехідна зона та зона вивантаження. Верхня перехідна, спікання та нижня перехідна зони разом складають високотемпературну зону обертової печі, в якій утворення клінкерних фаз цементу відбувається у присутності рідкої фази у температурному інтервалі від 1250 до 1450 °С, а температура газів, які проходять крізь піч, приблизно на 300 – 350 °С вища [14, 15].

Футерівка обертової печі піддається хімічній дії з боку цементного клінкеру та температурній нарузі, що викликана перепадом температур, а також впливу механічного навантаження від тиску корпусу печі за рахунок багаторазово повторюваних знакозмінних навантажень на опорах [14, 16 – 18].

Усі фактори, які впливають на футерівку обертових печей, умовно можна розділити на три групи [19]:

I – склад і структура вогнетриву (пористість, щільність, розмір і розподіл пор, теплопровідність, газопроникність, розмір кристалів, розподіл кристалічної і склоподібної фаз та інші);

II – термомеханічні і конструктивні властивості футерівки (міцність за високої температури, модуль пружності, ТКЛР, повзучість), розміри теплового агрегату, способи завантаження і вивантаження сировини та інше;

III – експлуатаційні параметри (температурний режим, склад шлаку і розплаву, швидкість руху розплаву і газів в пічному просторі, тривалість окремих періодів кампанії, формування гарнісажу та інше).

Вогнетривкі матеріали для футерівки обертової печі випалу цементного клінкеру повинні мати високу корозійну стійкість до дії агресивного середовища печей поряд з високими якісними показниками, а саме низькою відкритою поруватістю і високою межею міцності на стиск, підвищеною стійкістю до стирання, низькою теплопровідністю, що у свою чергу збільшить термін служби обертових печей.

На початку ХХ століття були перші спроби використання периклазових матеріалів у цементних обертових печей, але вони не показали задовільний результат [14]. Оксид магнію MgO має високу температуру плавлення і є хімічностійким до основних реагентів цементного клінкеру, але високий температурний коефіцієнт лінійного розширення, низьку термостійкість, високий модуль пружності, тенденції до окиснення / відновлення за високих температур та чутливість до атмосферної вологи [19 – 25], необхідно брати до уваги під час введення інших компонентів до складу периклазової шихти [20, 22].

Тривалий час для футерування обертових цементних печей використовували периклазохромітові вогнетриви, які мають високі термомеханічні властивості, термостійкість та підвищену опірність відшарування, а також відмінну здатність до утворення захисного покриття на поверхні матеріалу під час експлуатації та високу стійкість до хімічної корозії [26, 27]. Вміст Cr_2O_3 у матеріали коливався у межах 3 – 18 % [14]. За основу створення периклазохромітових вогнетривів узятa діаграма стану $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 1.3), на якій спостерігається широкий діапазон розчинності компонентів без утворення (окрім хромої шпінелі) нових сполук [28].

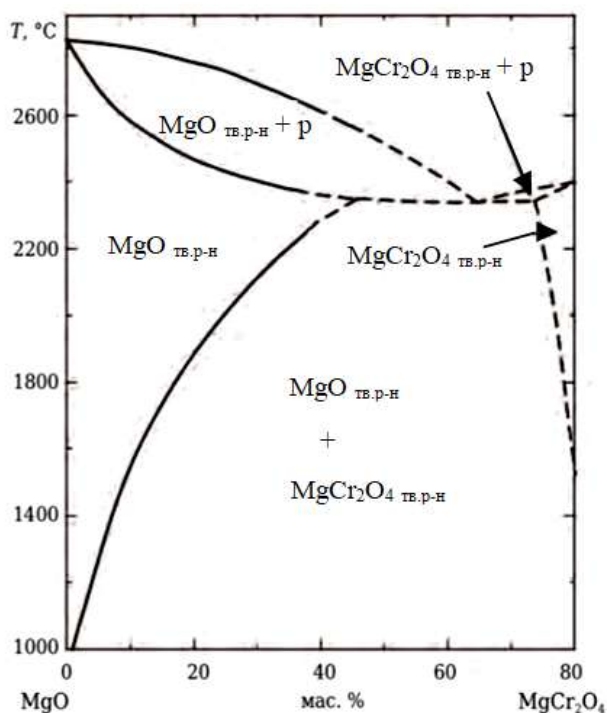


Рисунок 1.3 – Частина діаграми стану системи $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [28]

Але не зважаючи на ряд переваг використання периклазохромітових матеріалів, їх виробництво було обмежено багатьма країнами, що пов'язано з утворенням шестивалентного хрому Cr^{6+} у окисному середовищі в присутності лугів, який має алергенні та канцерогенні властивості [29 – 31]. Потрапляючи з вогнетриву в цементний клінкер, а потім в цемент виникає ризик для здоров'я

людини під час контакту з таким цементом. Також, сполуки на основі шестивалентного хрому є токсичними та потребують спеціальних умов утилізації [31]. Переробка відпрацьованих магнезіально-хромітових матеріалів, що містять небезпечний Cr^{6+} , технологічно складна, дорога та економічно недоцільна [32, 33]. Більше того, їхнє заховання на полігонах ускладнює належний захист, що не може забезпечити безпеку як для людини, так і для довкілля [34].

Обмеження виробництва периклазохромітових вогнетривів стало рушійною силою для науковців щодо розробки нового екологічного матеріалу з подібними або кращими властивостями.

Останні двадцять років для футерування цементних обертових печей широко використовують периклазошпінельні вогнетриви, які пройшли декілька еволюційних етапів:

- матеріали першого покоління засновані на використанні шпінелі *in situ*, яка формується під час випалу вогнетриву,
- матеріали другого покоління засновані на використанні попередньо сформованої шпінелі, що дозволяє підвищити термостійкість,
- матеріали третього покоління засновані на використанні як попередньо сформованої шпінелі, так і шпінелі «*in situ*», які на жаль були не ідеальною заміною периклазохромітовим матеріалам, оскільки вони за високих температур в умовах теплових навантажень характеризуються низькими експлуатаційними показниками.

Одна з перших шпінелей, яку використали як добавку до периклазу, – алюмомагнезіальна шпінель (MgAl_2O_4). В системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ шпінель є єдиною сполукою зі стехіометричним вмістом 28,2 % MgO та 71,8 % Al_2O_3 (рис. 1.4). У виробництві периклазошпінельних вогнетривів використовують шпінелі зі вмістом MgO більш ніж 28 % та при співвідношенні $\text{MgO} : \text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1 : 1$.

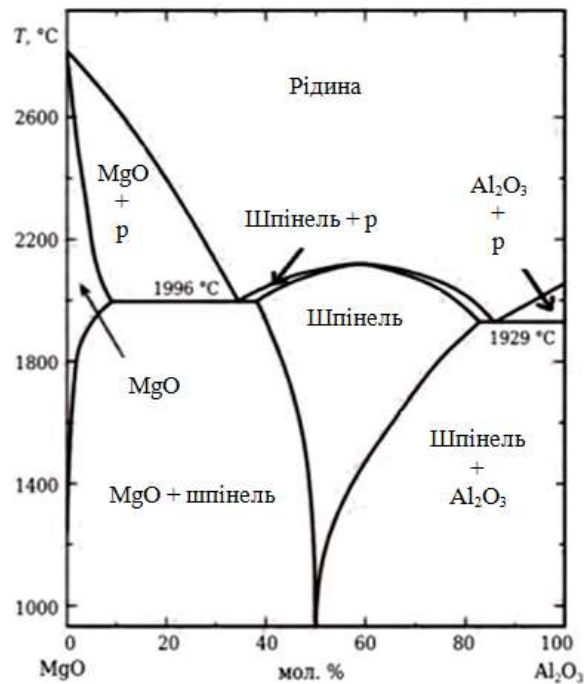


Рисунок 1.4 – Діаграма стану системи MgO – Al₂O₃ [35]

Алюомагнезіальна шпінель у дослідників викликає значний інтерес завдяки своїм унікальним комбінаціям властивостей: високою температурою плавлення, значною твердістю, підвищеною хімічною стійкістю, опору до відшарування, гідратації та дії лугів [16]. Введення шпінелі, як другого компонента, до периклазу підвищує термостійкість та покращує експлуатаційні характеристики периклазошпінельних матеріалів [36 – 39]. Також технологія виробництва периклазошпінельних вогнетривів є екологічно безпечною.

І сьогодні сучасні дослідження направлені на вдосконалення технології периклазошпінельних матеріалів. Основною метою яких є підвищення строку експлуатації обертових цементних печей, за рахунок підвищенням термо- та корозійної стійкості нових матеріалів, що в свою чергу призводить до збереження енергоресурсів, тобто зменшення енергозатрат на холостий хід під час запуску печі та під час зупинки печі на ремонт.

Для підвищення експлуатаційних характеристик периклазошпінельних вогнетривів до складу шихти під час їх виробництва додають різні модифікуючі добавки, наприклад, ZrO₂ [40, 41] або TiO₂ [42, 43].

Герциніт (FeAl_2O_4) – це інший компонент зі структурою шпінелі, який вводять до периклазу для покращення термомеханічних властивостей матеріалів. FeAl_2O_4 єдина стабільна сполука в системі $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.5).

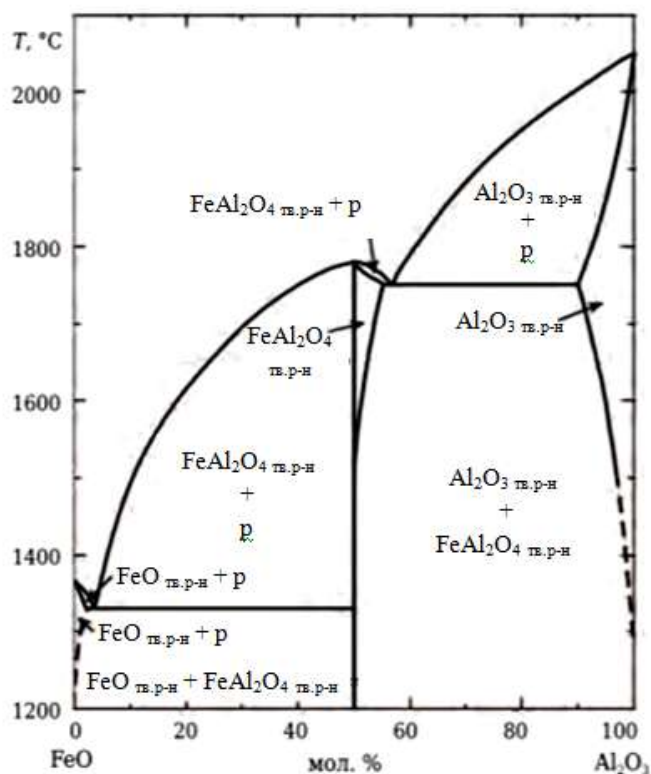


Рисунок 1.5 – Діаграма стану системи $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [44]

Герциніт може бути синтезовано у ході твердофазної реакції або плавлення [20]. Також є спроби відносно низькотемпературного синтезу герциніту золь-гель методом [45].

Матеріали на основі периклазу та герциніту мають відмінні механічні властивості, «гнучкість», здатність до утворення захисного шару та корозійну стійкість у відновлювальному середовищі [46]. Вони мають особливу структуру, яка дає позитивні результати під час експлуатації в зоні випалу цементного клінкеру обертової печі [16].

Поєднання різних типів шпінелей у складі вогнетриву, наприклад, алюмозалізистої (герциніт) та алюмомагнезійної [47, 48], підвищують його

стійкість до одночасного впливу високотемпературних і механічних навантажень.

Можна вважати, що такий підхід додає нові технологічні можливості для створення нових вогнетривів периклазошпінельного типу, що здатні підвищити строк експлуатації обертових печей цементного виробництва.

1.2 Характер зносу периклазовміщуючих вогнетривів під час експлуатації футерівки печей випалу цементного клінкеру та сучасні тенденції вдосконалення їх фазового складу

Футерівка обертових печей виконує ряд функцій [19, 49 – 59]:

- є транспортною поверхнею, по якій рухається випалюваний матеріал;
- є поверхнею, що акумулює тепло і передає його випалюваному матеріалу: із загальної кількості тепла тільки 47 – 48 % передається гарячими газами безпосередньо до матеріалу, а приблизно 45 – 47% тепла акумулюється футерівкою, а потім передається матеріалу, інші 5 – 7 % тепла губляться з газами, що відходять в атмосферу [19];

- основна функція футерівки – теплоізоляція, яка зберігає тепло для проведення технологічного процесу, а також захищає корпус печі від перегріву. Температура корпусу печі не повинна перевищувати 350 °С, оскільки за більш високих температур, коли в корпусі печі виникають великі напруги розтягнення, а його міцність різко падає, створюються умови для руйнування футерівки [49, 50].

Умови експлуатації в різних цементних печах різні і визначаються конструкційними особливостями футерівки, технологією випалу, використовуваним паливом і сировиною, а також конструктивними параметрами печі, але є певні особливості експлуатації, які враховують в будь-якому випадку:

1. футерівка печі безпосередньо контактує з випалюваним матеріалом, який безперервно рухається робочою поверхнею і надає механічну (ударну та абразивну) дію на неї [51];

2. футерівка, обертаючись разом з піччю, піддається значним коливанням температури. За кожним оборотом печі температура футерівки підвищується під час контакту її з потоком газу, а потім зменшується під час контакту з випалюваним матеріалом (рис. 1.6). Діапазон коливань температури залежить від умов експлуатації даної частини футерівки та від ступеня заповнення печі. Найбільші зміни температури футерівки відбуваються під час зупинки печі та її повного охолодження і подальшому розігріві [51]. Під дією термомеханічних напружень вогнетривкий матеріал футерівки «старіє» [57]. Багато підприємств виявили, що термін служби вогнетриву зазвичай прямопропорційний кількості відключень печі, що мали місце під час експлуатації вогнетриву в печі – чим більше зупинок печі, тим коротший термін служби [52]. Небезпека пошкодження вогнетриву безпосередньо пов'язана зі швидкістю охолодження печі, причому найбільша небезпека виникає за дуже швидкого охолодження. Першим кроком у запобіганні цій ситуації, очевидно, є усунення зупинок за рахунок більш ефективної експлуатації печі на постійній основі;

3. з конструктивних міркувань товщина футерівки обертової печі невелика (200 – 250 мм у гарячій зоні), а висока температура газового потоку (приблизно 1800 °С) викликає крутий градієнт температури (50 – 70 К/см) вогнетривкого матеріалу, що призводить до створення значних внутрішніх теплових напружень, що і є головною причиною використання вогнетривких матеріалів з низькою теплопровідністю [15, 51];

4. футерівка обертових печей піддається тепловому розширенню і, як наслідок, значним термомеханічним напругам;

5. на початку, під час обертання та під час зупинки корпус печі піддається поздовжнього і бічного вигину, вібрації та крутінню, що, у свою чергу, створює змінні механічні напруги стискання, розтягування та згинання футерівки. Під час обертання кожна точка на поверхні корпусу печі має відхилення у

протилежних напрямках щодо фактичної кругової лінії.

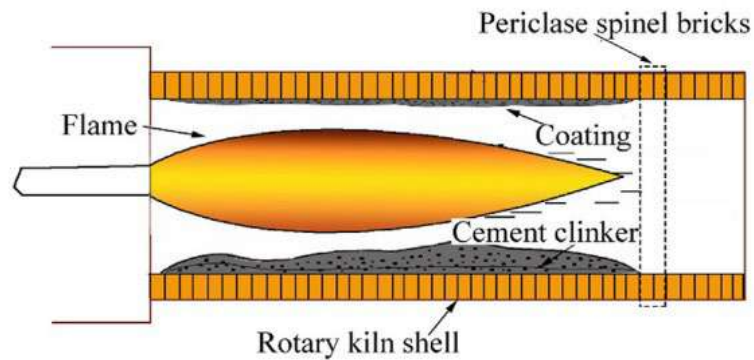


Рисунок 1.6 – Зона спікання обертової печі [58]

Крім того, на футерівку обертової печі впливають й інші фактори (прямі або непрямі). Переважні механізми зносу обертової печі представлено на рис. 1.7.

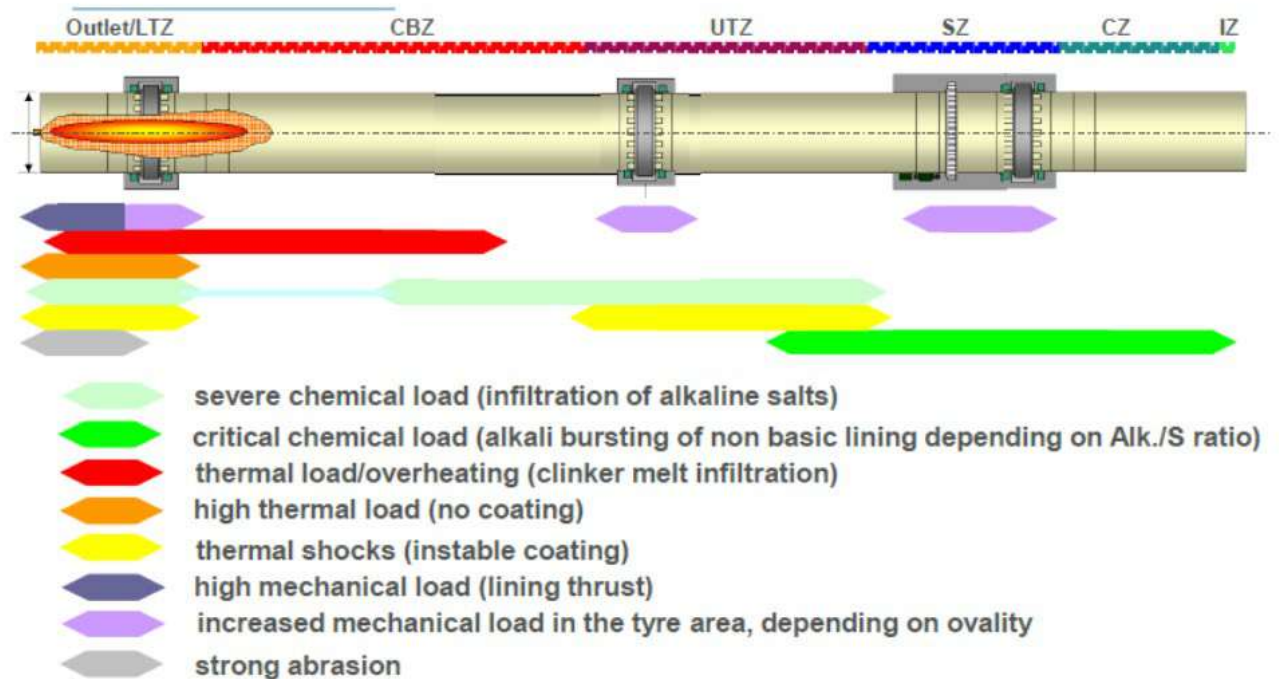


Рисунок 1.7 – Механізми зносу футерівки обертової печі [54]

Інші фактори, що впливають на експлуатацію футерівки обертової печі, пов'язані з фізико-хімічними властивостями випалюваного матеріалу та використовуваного палива. З одного боку, випалюваний матеріал чинить механічну дію на футерівку через удари та стирання, а з іншої сторони, він вступає в реакцію з матеріалом футерівки з утворенням рідкої (розплавленої) фази, яка через глибоке просочування може спричинити структурні зміни, що призводять до зонального розшарування вогнетривкого матеріалу. Крім того, футерівка піддається хімічній атаці з боку присутніх лужних і сульфатних компонентів в пічних газах. Продукти реакції – сульфати, хромати, хлориди лужних елементів – проникають крізь усю товщину футерівки досягаючи металевому корпусу печі [51].

Умови експлуатації футерівки в різних секціях пічного агрегату також досить різні (табл. 1.1), що висуває особливі вимоги до властивостей вогнетривких матеріалів, які використовуються для кожної окремої зони. Нормальний термін служби футерівки обертової печі (тривалість між періодами ремонту) визначається терміном її експлуатації в зоні спікання [15, 57].

Таблиця 1.1 – Фактори, що впливають на футерівку різних секцій обертової печі

| Зона печі | Фактори ризику для футерівки |
|----------------------|--|
| Нижня перехідна зона | нестабільна обмазка (гарнісаж), окиснення / відновлення, термічні шоки, вплив лугів, термічне навантаження, абразивність клінкеру, механічні навантаження, овальність корпусу |
| Зона спікання | нестабільна обмазка (гарнісаж), інфільтрація рідкою фазою клінкеру, термічні шоки, вплив лугів, термічне навантаження, абразивність клінкеру, механічні навантаження, овальність корпусу |

Закінчення табл. 1.1.

| | |
|-----------------------|---|
| Верхня перехідна зона | нестабільна обмазка (гарнісаж), окиснення / відновлення, термічні шоки, вплив лугів, механічні навантаження, овальність корпусу |
| Зона безпеки | термічні шоки, вплив лугів, окиснення / відновлення, механічні навантаження |

Усі фактори, що впливають на футерівку під час роботи обертової печі, можна розглядати як термічної, механічної та хімічної природи. Їх вплив схематично показано на рис. 1.8. Ці фактори по-різному впливають на вогнетривку футерівку залежно від умов експлуатації та конструкції печі, а також розміщення в ній вогнетривких матеріалів.

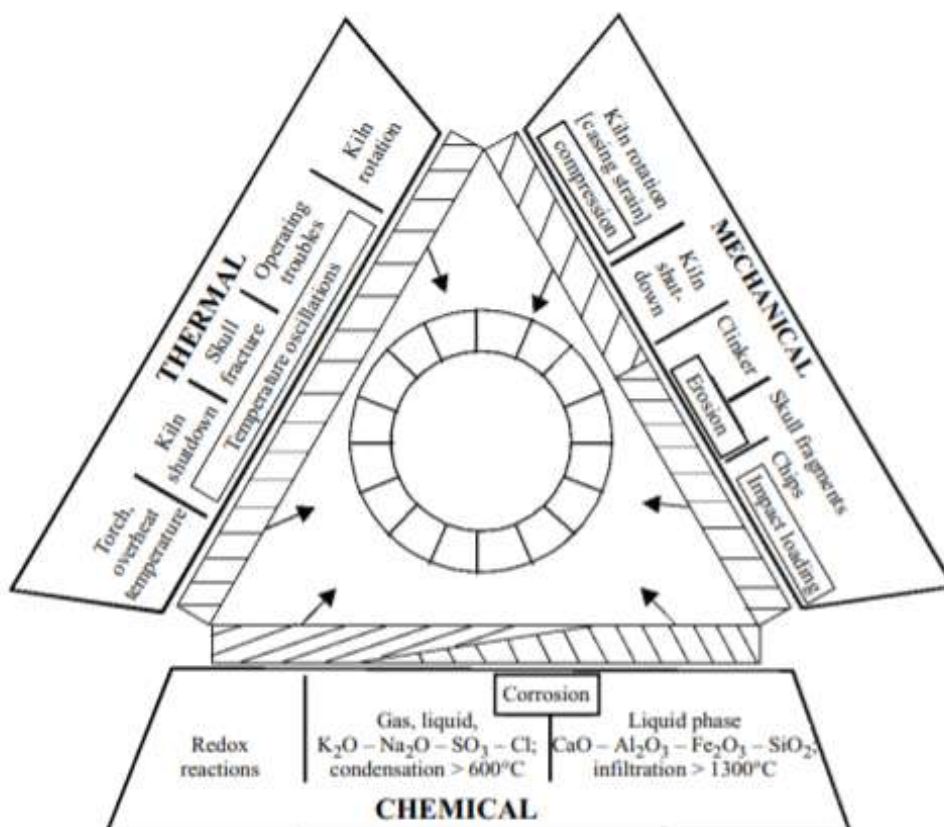


Рисунок 1.8 – Наглядна демонстрація впливу термічних, механічних та хімічних факторів на футерівку обертових печей [51]

Численні дослідження присвячені вивченню механізмів деградації вогнетривів цементних обертових печей, але більшість з них були лабораторними [59 – 65]. Як правило, ці дослідження фокусувалися або на взаємодії вогнетривів із цементним клінкером, або на впливі хімічного складу на стійкість до лужної корозії.

Однак лише в небагатьох дослідженнях розглядалися комбіновані механізми деградації вогнетривів під впливом цементного клінкеру та парів лугів [58, 66]. Для поглиблення розуміння механізмів деградації в реальних умовах дослідження вогнетривів після експлуатації є дуже цінними. Наприклад, було помічено, що комбінований вплив цементного клінкеру і парів лугів були основними факторами, що спричинили руйнування периклазошпінельної цегли в зоні спікання [66].

У дослідженні авторів [58] вивчені механізми ушкодження периклазошпінельної цегли РМАС верхньої перехідної зони обертової цементної печі після 9,5 місяців експлуатації та встановлено, що деградація цегли РМАС в основному обумовлена структурними розтріскуваннями, які викликані поширенням тріщин, що утворено комбінованим впливом корозії та проникненням продуктів реакції із цементного клінкеру, а також термомеханічними навантаженнями від проникаючих лужних солей під постійно змінним температурним полем. Комбінований вплив корозійних і термомеханічних механізмів зрештою викликав відкол і руйнування футерування РМАС.

Стабільність вогнетривкої футерівки в зоні спікання цементної печі є ключовим параметром для забезпечення високої якості клінкеру. Фактично, в цій зоні вогнетривка футерівка піддається впливу термохімічних навантажень, що виникають в результаті впливу різних корозійних агентів: зміна температури полум'я, матеріалу і газів, кількість та в'язкість рідкої фази, вміст FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , лугів та сірки [15, 59, 66, 67 – 73].

Таким чином, для підтримки необхідної ресурсної стійкості футерівки обертових печей до вогнетривких матеріалів висувають наступні вимоги:

- високі фізико-механічні властивості,
- високі показники термостійкості,
- стійкість до хімічної корозії,
- стійкість до абразивного зносу,
- стійкість до термомеханічних навантажень,
- забезпечувати утворення обмазки,
- екологічність.

1.3 Аналіз перспективних складів та технологічних рішень виробництва периклазошпінельних матеріалів

Чисельна кількість досліджень, наприклад, таких як [74 – 76] показали та довели, що сучасні периклазошпінельні вогнетриви демонструють більший строк експлуатації, ніж периклазохромітові, а саме головне, вони є екологічно безпечними.

Більшість досліджень, присвячених периклазошпінельним вогнетривам, зосереджено в основному на вивченні їх фізично-технологічних властивостей, пов'язаних з мікроструктурою, а також велика увага приділяється впливу різних добавок на експлуатаційні характеристики цих матеріалів [75].

Оксид магнію (периклаз) є основним оксидом і має високу стабільність у контакті з портландцементним клінкером. Тому з точки зору хімічної стабільності може здатися, що краще використовувати вогнетриви, що складаються з чистого магнію оксиду, але вони мають дуже низьку термічну стабільність. Для підвищення термічної стабільності до периклазового компоненту необхідно додати матеріал, який відрізняється за коефіцієнтом теплового розширення від периклазу (наприклад, корунд або шпінель), а щоб підвищити міцність – додають тонкоподрібнені компоненти (наприклад, ZrO_2 та TiO_2) для утворення високотемпературних фаз.

У роботі [77] встановлено, що алюмовмісні добавки (електрокорунд,

глинозем, спечена шпінель та плавлена шпінель) не надають вирішального впливу на відкриту поруватість і щільність, але спостерігалися істотні відмінності у впливі добавок на межу міцності при стисканні, а також на міцність при згинанні за кімнатної температури і 1300 °С. У поєднанні з випробуваннями на термічну стабільність було виявлено, що кращою добавкою, яка містить алюміній, є шпінель з певним вмістом Al_2O_3 (тобто плавлена шпінель), а зразки з добавками глинозему та електрокорунду мають набагато нижчий опір цементному клінкеру [77].

Під час виробництва шпінелі використовуються різні технології, а саме твердофазне спікання, осадження, золь-гель процес, сублімаційне сушіння, гідротермальний процес тощо [78 – 83], а також різні добавки [84 – 87], які направлені на утворення щільного матеріалу.

В даний час добре відомо, що периклазошпінельні вогнетриви, отримані з чистої сировини з високим ступенем прямого зв'язку зерен $MgO - MgO$ і $MgO - шпінель$, і з низькою кількістю низькоплавких силікатних фаз, демонструють високу міцність, поліпшену стійкість до дії цементного клінкеру та стабільність розмірів за високих температур.

Для виробництва периклазошпінельних вогнетривів використовують поліфракційний зерновий склад шихти, що дозволяє отримати щільнішу упаковку, відповідно, підвищити щільність та знизити поруватість готових виробів.

За даними [37, 74, 76, 88 – 90] вміст кількості шпінельної фази у складі шихти істотно впливає на експлуатаційні характеристики периклазошпінельних вогнетривів. Вміст шпінелі та характеристика пір сильно впливає на результати корозії матеріалу цементним клінкером. Шпінель, а не периклаз, може реагувати з цементним клінкером з утворенням захисного шару. При вмісті шпінелі більш ніж 50 мас. %, скелетна структура на границі розподілу вогнетрив – цементний клінкер швидко руйнується. В роботі [88] встановлено, що коли вміст шпінелі складає 15 – 40 мас. %, тоді матеріал має високу стійкість до дії цементного клінкеру. А в роботі [37] доведено, що оптимальною

кількістю шпінелі у матеріалі є 20 мас. %, що покращує показники деформації вогнетриву під навантаженням, зберігає міцність після дії термічних навантажень та модуль розриву в гарячому стані. Автори публікації [89] встановили, що вміст шпінелі впливає на стійкість матеріалу до корозійної дії цементного клінкеру та утворення захисного шару, і оптимальною кількістю шпінелі є вміст до 25 мас. %.

Аналіз патентних досліджень [90 – 95] також показав, що для виробництва високоякісних периклазошпінельних вогнетривів необхідно вводити шпінель у кількості від 5 до 30 мас. %.

Останнім часом в периклазошпінельних матеріалах як шпінельну фазу використовують не тільки традиційну алюмомагнезійну шпінель, але й інші представники цього класу. Периклазогерцинітові та периклазоплеонастові матеріали успішно використовують для футерівки обертових печей [16, 20, 96 – 98]. Периклазогерцинітові вогнетриви на основі периклазу та герциніту стали важливою тенденцією у розвитку безхромових вогнетривів [99 – 102].

Введення герциніту до складу вогнетриву знижує модуль пружності та підвищує гнучкість, він також зменшує хрупкість матеріалу по відношенню до термічних навантажень. Периклазогерцинітові матеріали мають гарну здатність до утворення захисного шару на своїй поверхні, високу стійкість до дії лугів та корозії цементним клінкером. Технологічний процес виготовлення цих матеріалів аналогічний до процесу виготовлення периклазошпінельних вогнетривів на основі алюмомагнезійної шпінелі.

Перспективним напрямком в розробці високоякісних периклазошпінельних вогнетривів є поєднання різних типів шпінелей у складі вогнетриву, наприклад, алюмозалізистої, алюмотитанової, алюмомарганцевої та алюмомагнезійної, що сприяє підвищенню його стійкості до одночасного впливу високотемпературних і механічних навантажень [47, 48, 90, 103, 104].

1.4 Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, як основа для розробки периклазошпінельних матеріалів

Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ включає чотири простих оксиду, властивості яких достатньо вивчені. MgO – периклаз, існує тільки в одній модифікації, що має кубічну кристалічну ґратку. Для Al_2O_3 характерна наявність великої кількості модифікацій: низькотемпературних (γ , η , χ) та високотемпературних (δ , η , κ , θ), найбільш стабільною фазою – є корунд (α - Al_2O_3), який має ромбоєдричну кристалічну ґратку. FeO – вюстит (кубічна кристалічна ґратка) не має поліморфних модифікацій. Для TiO_2 характерно існування трьох поліморфних модифікацій: анатаз, брукіт та рутил. В області температур, що характерні для вогнетривкого виробництва, TiO_2 є стабільним у модифікації рутил, який має орторомбічну кристалічну ґратку.

1.4.1 Характеристика системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$

В системі $\text{MgO} - \text{FeO}$ утворюється безперервний ряд твердих розчинів заміщення – магнезівюститів (мають кристалічну решітку кубічного типу), бінарних оксидних сполук не існує [105, 106]. Ця система має значний інтерес в технології периклазових вогнетривів та металургії.

В системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ магнезіальна шпінель (MgAl_2O_4) є єдиною стабільною сполукою [14, 35, 52, 106 – 108]. Вище 1323 К шпінель здатна до твердофазного розчинення як периклазу так і корунду (вміст Al_2O_3 у таких твердих розчинах може коливатися від 60 до 92 мас. %, а граничну температуру плавлення відмічають за 2378 К). У кристалічній ґратці корунду шпінель не утворює твердих розчинів, а у периклазі здатна розчинятися вище 1573 К у максимальній кількості до 10 мол. %. Відсутність легкоплавких евтектик в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ обумовлює виключне значення її для технології вогнетривів та створення виробів конструкційного призначення.

В системі $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ єдиною стабільною сполукою є герциніт

(алюмозалізіста шпінель – FeAl_2O_4) [14, 18, 44]. У роботі [18] представлена діаграма стану системи $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, в якій відзначена досить широка область твердих розчинів на основі шпінелі – герциніт FeAl_2O_4 (від 38 до 50 мол. % Al_2O_3), що існують до 2056 К. Евтектика в цій системі спостерігається за 1611 К і за вмістом 0,04 Al_2O_3 мол. % (між FeO та твердим розчином шпінелі з 0,43 мол. % Al_2O_3). Додавання герциніту до складу периклазових шихт на сьогодні є актуальним для виробництва вогнетривких матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Однак синтез герциніту є достатньо складним процесом, оскільки пов'язаний з необхідністю збереження заліза у двовалентному стані (FeO) до завершення реакції з Al_2O_3 [90, 109].

Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ до цього часу недостатньо вивчена. Найчастіше цю систему описують у складі різних багатокомпонентних систем, наприклад, автори [110 – 113]. Потрійні сполуки в цій системі відсутні. В системі наявний безперервний ряд твердих розчинів (вище 1273 К) між FeO та MgO (магнезівюстити) на основі кристалічної решітки кубічного типу, що поряд із присутністю залізистої та магнезіальної шпінелей веде до наявності концентраційної області в формі трапеції (вершини – точки складів $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$) з твердими розчинами. В роботі [114] запропоновано субсолідусну будову системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.9), але без пояснень. Відповідно до рис. 1.9 в даній системі співіснують фази $\text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ та $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$.

Ця система має значення для вогнетривкої промисловості під час отримання периклазошпінельних вогнетривків.

1.4.2 Характеристика системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

У бінарній системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ існує дві сполуки: Al_2TiO_5 та Al_4TiO_8 , хоча існування другої сполуки ще не доведено. Корунд у рутилі утворює обмежені тверді розчини: за температури 1473 К розчинність до 0,5 мол. % та максимальна 1,55 мол. % за 1699 К. У системі відзначається наявність двох

евтектик за 1988 та 2123 К, температури яких у даний час уточнені у бік зменшення: 1978 та 2093 К відповідно. Слід враховувати, що за низького парціального тиску кисню у атмосфері печі випалу ступінь окиснення титану змінюється навіть до утворення $Ti_2O_{3,1}$. При цьому твердофазна розчинність у корунді фіксується: 1,0; 1,8 та 2,5 мол. % за 1673, 1873 та 1973 К, відповідно. Перерахунок на стехіометричний склад Ti_2O_3 дещо підвищує твердофазну розчинність Ti_2O_3 у $\alpha-Al_2O_3$: за температури 1983 К – 2,7 мол. %. Евтектична температура близька до 1983 К і містить 45 мол. % Ti_2O_3 . У потрійній системі $Al_2O_3 - TiO_2 - Ti_2O_3$ тіаліт розглядається як стехіометрична сполука у ряді твердих розчинів псевдобрукітового типу $(Al^{3+}, Ti^{3+})_2(Ti^{4+})O_5^{2-}$, що стабільний нижче температури конгруентного плавлення 2131 К і диспропорціонує на Al_2O_3 та TiO_2 нижче 1536 К [115]. Корунд здатний утворювати у Ti_2O_3 тверді розчини з концентрацією до 21,3 мол. %, усі вони мають кристалічну решітку типу корунду та забезпечують евтектику при вмісті 46 мол. % Ti_2O_3 .

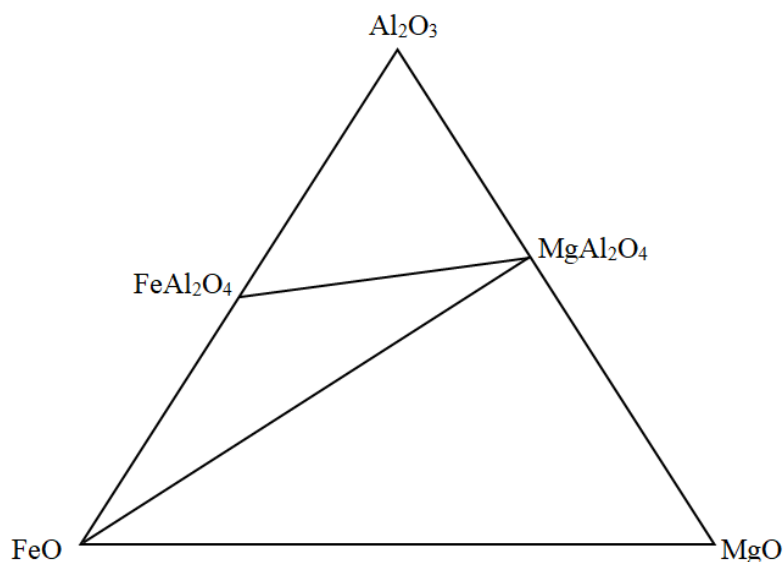


Рисунок 1.9 – Умовні елементарні трикутники в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO$ [114]

Автори [116] тіалітову фазу Al_2TiO_5 моделюють як стехіометричну сполуку та припустили утворення твердого розчину серії $Al_2TiO_5 - Ti_3O_5$, який

раніше не враховано через відсутність надійних експериментальних даних за низького парціального тиску кисню. З даних публікації [117] випливає, що тіаліт (Al_2TiO_5) стабільний вище 1537 К і плавиться конгруентно за 2119 К. Чим чистіші вихідні матеріали для синтезу тіаліту, тим з більшою швидкістю він розкладається в інтервалі температур 1123 – 1573 К, а вторинний синтез тіаліту відбувається з більшою швидкістю, ніж початковий [118]. Зразки з надлишком Al_2O_3 розкладаються значно швидше, ніж зразки стехіометричного складу Al_2TiO_5 , а за надлишку TiO_2 спостерігається тенденція до зменшення розкладання, тобто необхідна стабілізація тіаліту під час його використання для виготовлення виробів. Тіаліт має високу температуру плавлення, високу хімічну стійкість до кислого середовища і силікатних розплавів, негативний в широкому діапазоні температур низький температурний коефіцієнт лінійного розширення [119 – 122]. Однак титанат алюмінію має виражену анізотропію температурного коефіцієнта лінійного розширення в напрямку кристалографічних вісей і внаслідок цього отримання міцних виробів у спеченому стані на його основі ускладнено через виникнення механічної напруги і утворення значної кількості мікротріщин під час охолодження. Ще однією причиною, що обмежує застосування титанату алюмінію є його нестабільність під час тривалої експлуатації в інтервалі температур 1023 – 1473 К, що призводить до його розпаду на вихідні оксиди. Відомо [123, 124], що при використанні добавок, що утворюють з титанатом алюмінію тверді розчини або сполуки, наприклад, MgTi_2O_5 (карроїт), який має псевдобрукітову структуру, спостерігається тенденція до збільшення стабільності тіаліту.

У системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ вище 2076 К (рис. 1.10) імовірно за взаємодії Al_2O_3 і тіаліту утворюється сполука Al_4TiO_8 , яка стабільна у дуже вузькому інтервалі до 2114 К [117].

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ має велике значення для технології кераміки та вогнетривів, також вона є важливою складовою багатокомпонентних систем, що представляють інтерес як для техніки, так і для петрології.

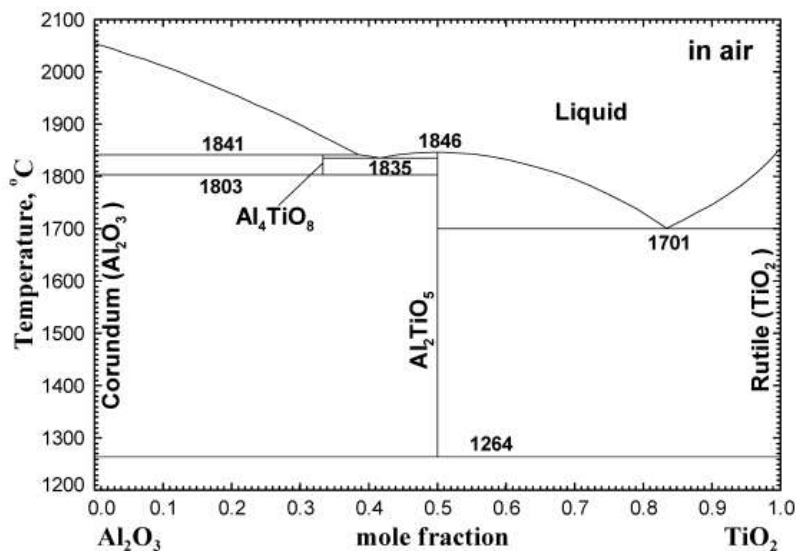
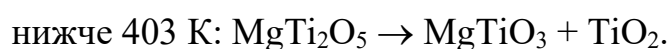


Рисунок 1.10 – Розрахункова фазова діаграма системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ [117]

Фазова діаграма системи $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ досліджувалась досить давно. У більш ранніх дослідженнях йшлося про дві сполуки (кванділіт Mg_2TiO_4 та карроїт MgTi_2O_5). Пізніше була описана стехіометрична сполука гейкеліт MgTiO_3 . Багато дискусій велося щодо питань температур плавлення та розкладання відповідних сполук. У літературі [115] детально описано всі дослідження стосовно цього питання. І було вирішено використовувати близькі за значеннями дані [125, 126]. Згідно [125] Mg_2TiO_4 і MgTiO_3 розкладаються за 2029 К і 1903 К відповідно, температура плавлення третьої сполуки MgTi_2O_5 становить 1935 К. Ці дані були уточнені в літературі [126]: Mg_2TiO_4 плавиться інконгруентно за 2033 К, MgTi_2O_5 плавиться конгруентно за 1933 К. В системі встановлено дві евтектики за температури 1903 та 1905 К. Диспропорціонування Mg_2TiO_4 та MgTi_2O_5 у низькотемпературному інтервалі відбувається з об'ємними змінами:



Вище 933 К і у Mg_2TiO_4 , і у MgTi_2O_5 спостерігаються процеси катіонного упорядкування – разупорядкування (ентальпія процесу за 933 К приблизно дорівнює 1000 Дж/моль), а в MgTiO_3 подібні процеси характерні нижче 1673 К.

Дититанат магнію $MgTi_2O_5$ має псевдобрукітову структуру. Кераміка з титанату магнію є діелектричним матеріалом і використовується в мікрохвильових технологіях [127, 128]. Mg_2TiO_4 має структуру типу шпінелі. Кераміка на основі Mg_2TiO_4 має широке застосування як діелектрик у резонаторах, фільтрах та антенах для зв'язку, радарів та системах глобального позиціонування, що працюють на мікрохвильових частотах [129, 130].

Система $MgO - TiO_2$ має велике значення для матеріалознавства та металургії титану, також вона представляє інтерес і для петрології.

Субсолідусна будова системи $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ була запропонована Бережним А.С. (рис. 1.11). Найбільш легкоплавка евтектика, приблизно за температури 2082 К, утворена гейкелітом, шпінелідними та псевдобрукітовими твердими розчинами. На час публікації [106] відомі були лише оціночні термодинамічні дані для тіаліту. Зараз термодинамічні характеристики сполук уточнено і можна отримати більш адекватні розрахункові відомості про фазові рівноваги.

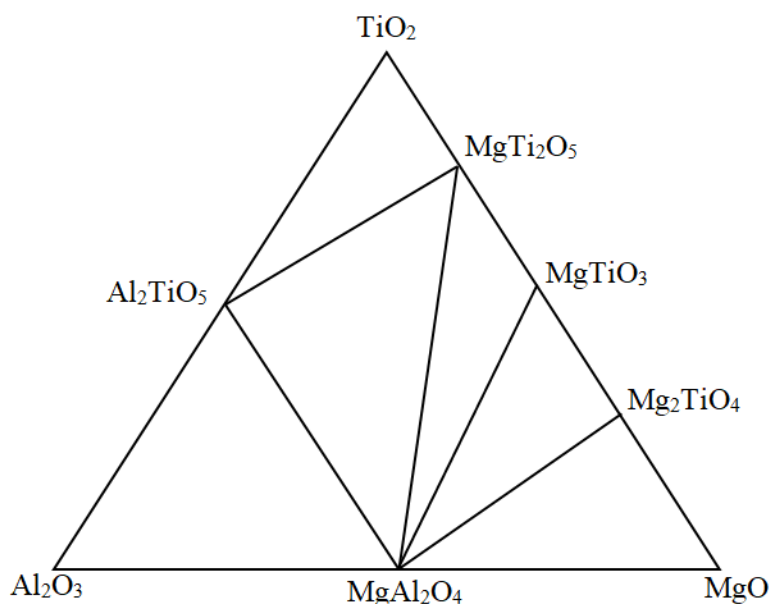


Рисунок 1.11 – Умовні елементарні трикутники в системі $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$ [106]

Автори публікації [115], проаналізувавши експериментальні та розрахункові данні щодо фазової рівноваги у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1273 – 1673 К, встановили утворення шпінельних твердих розчинів ряду кванділіт (Mg_2TiO_4) – алюмомагnezіальна шпінель (MgAl_2O_4). Вище 1673 К такі тверді розчини піддаються фазовому розпаду за спінодальним механізмом (купол спінодалі асиметричний, максимум відзначається за температури близько 1648 К та концентрації MgAl_2O_4 63 мол. %). Крім того, між тіалітом (Al_2TiO_5) і MgTi_2O_5 , що мають кристалічну решітку типу псевдобрукіту, вище 1541 К утворюються тверді розчини з необмеженою розчинністю. За нижчих температур псевдобрукітові тверді розчини розпадаються, що пов'язують з нестабільністю і розпадом тіаліту нижче 1535 К. У зразках, що швидко охолоджувалися, фіксувалася можливість збереження тіаліту у складі псевдобрукітових твердих розчинів до 85 мол. % за 1473 К та до 25 мол. % за 1373 К [115]. Гейкеліт (MgTiO_3), хоч і має кристалічну решітку типу корунд, але здатний розчиняти в собі Al_2O_3 в дуже обмеженій кількості. У концентраційних областях між шпінельними та псевдобрукітовими рядами твердих розчинів у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ спостерігаються дві області лабільності (рис. 1.12).

За температури 1373 К тіаліт не стабільний та псевдобрукіт співіснує з корундом і рутилом. При цьому тверді розчини на основі псевдобрукіту та шпінелі співіснують лише у вузькій полосі складів (до 4 мас. %), а розрахункові та експериментальні дані стосовно цього питання дають високу схожість (рис. 1.13).

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ представляє інтерес для технології електрокераміки, вогнетривів та металургії титану. Значний інтерес представляють шпінельні тверді розчини $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [131 – 133] для розробки сучасних матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками.

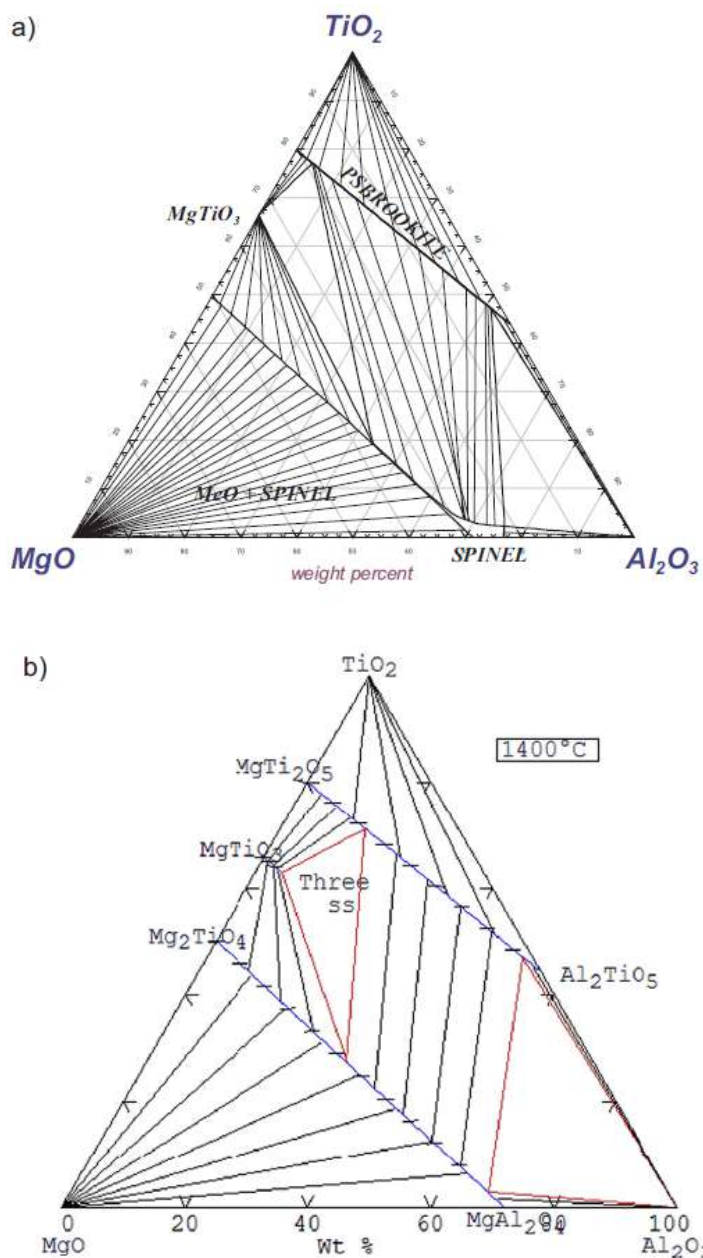


Рисунок 1.12 – Ізотермічний переріз за 1673 К у потрійній системі Al_2O_3 – MgO – TiO_2 [115]: а) розрахункові та б) експериментальні дані

1.4.3 Характеристика системи MgO – FeO – TiO_2

У бінарній системі FeO – TiO_2 існують три термодинамічно стабільні сполуки: ульвошпінель Fe_2TiO_4 (кристалічна решітка інвертованої шпінелі), ільменіт FeTiO_3 (корундоподібна кристалічна решітка) та псевдобрукіт FeTi_2O_5 . Відповідно до [134] Fe_2TiO_4 і FeTiO_3 плавляться за 1668 К і 1673 К відповідно.

Псевдобрукіт був виявлений пізніше, ця сполука за даними [135] стабільна вище 1408 К, подальші дослідження [136] уточнили цю температуру, і вона склала 1413 К.

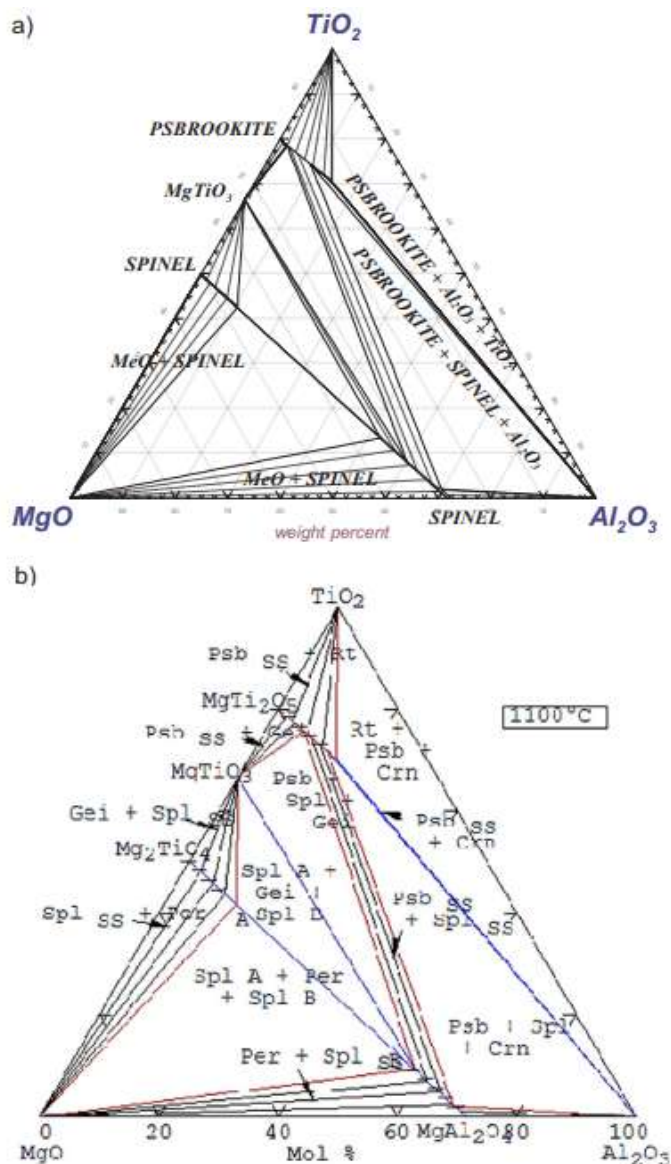


Рисунок 1.13 – Ізотермічний переріз за 1373 К у потрійній системі Al_2O_3 – MgO – TiO_2 [115]: а) розрахункові та б) експериментальні дані

Розчинність FeO в TiO_2 від 4 до 8 мол. % за температури евтектики 1587 К. Під час зміни ступеня окиснення заліза в оксиді важливо враховувати набагато меншу розчинність TiO_2 у Fe_2O_3 (гематит) – до 1,5 мол. % за температури 1797 К з утворенням твердих шпінелеподібних розчинів, в той же

час, як гематит у рутилі дає більш широкі за концентрацією тверді (корундоподібні) розчини приблизно 17 мол. %. Евтектика в системі гематит – рутил раніше відзначалась за температури 1797 К, зараз відкоригували – 1766 К. При цьому від складу псевдобрукіту в напрямку TiO_2 відзначається область твердих розчинів з концентрацією 37 – 46 мас. % TiO_2 з максимальною розчинністю за 1823 К. Fe_2O_3 у TiO_2 практично не утворює твердих розчинів.

Система $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ має значення для вивчення титанових руд та металургії титану.

Фазову діаграму з трьома рядами твердих розчинів системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (рис. 1.14) представлено Бережним А.С. [106], згідно з якою в системі є чотири серії безперервних твердих розчинів: магнезівюстити $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$, інвертовані шпінеліди $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{TiO}_4$, ільменіти $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{TiO}_3$ та псевдобрукіти $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Ti}_2\text{O}_5$.

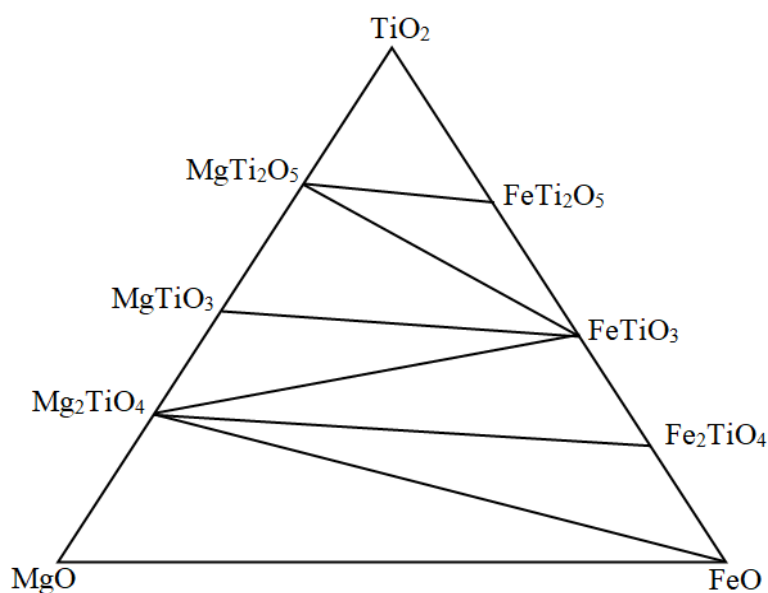


Рисунок 1.14 – Умовні елементарні трикутники в системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ [106]

Автори публікації [115] наводять розрахунковий ізотермічний переріз діаграми $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ за температури 1573 К (рис. 1.15) у порівнянні з

експериментальними даними [137], а також представляють розрахунковий ізотермічний переріз за температури 1273 К (рис. 1.16) порівняно з експериментальними даними [138, 139].

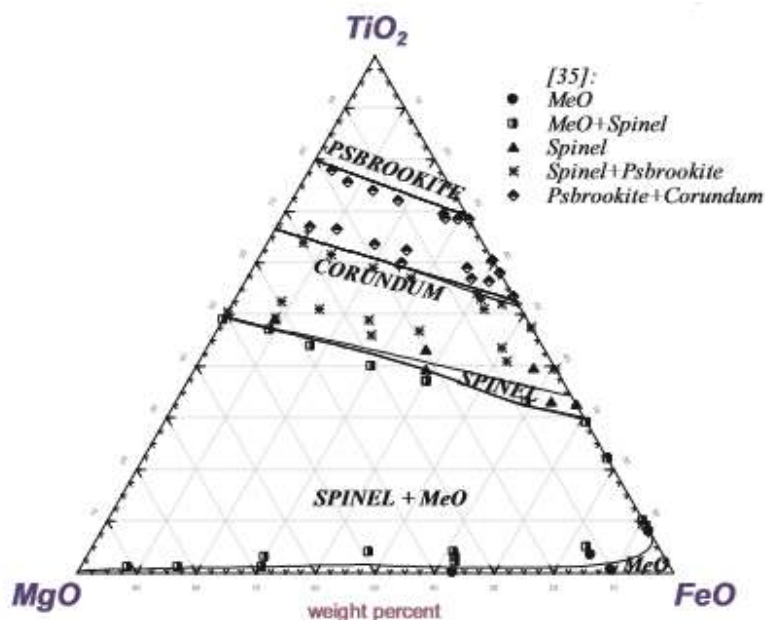


Рисунок 1.15 – Розрахункова фазова діаграма MgO – FeO – TiO₂ за температури 1573 К у рівновазі із залізом [115]

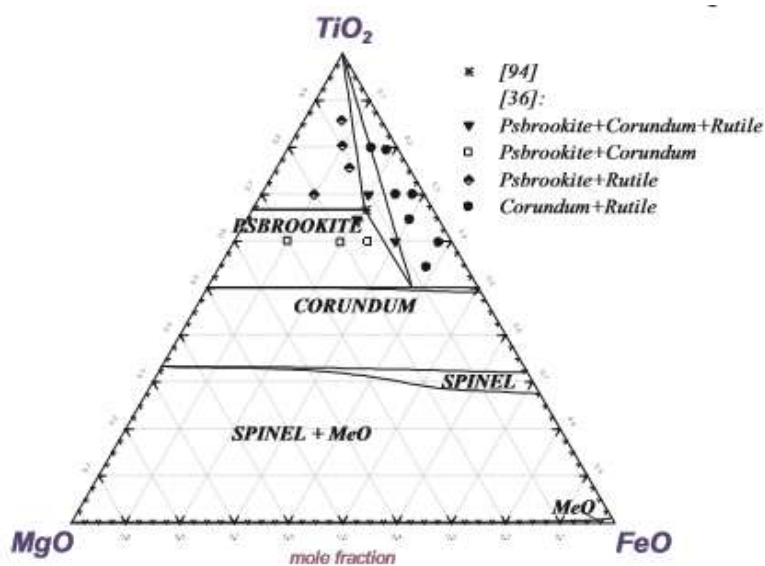


Рис. 1.16. Розрахункова фазова діаграма MgO – FeO – TiO₂ за температури 1273 К у рівновазі із залізом [115]

Відповідно до рис. 1.15 у системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ за температури 1573 К утворюються три ряди безперервних твердих розчинів на основі кристалічних решіток типу псевдобрукита, корунда та шпінелі ($\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, $\text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, відповідно).

Також, важливо врахувати, що зміна ступеня окиснення заліза до 3+ впливає (1573 К) на утворення твердих розчинів у системі $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ з безперервною розчинністю в рядах між трьома титанатами підсистеми $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ з Fe_2TiO_5 (тип псевдобрукита), з Fe_2O_3 (тип корунда) та з Fe_3O_4 (тип шпінелі). В той же час в системі $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ безперервного характеру твердих розчинів зі структурою корунда не мають (1273 К) та в системі фіксують концентраційну область фазового розпаду (рис. 1.17)

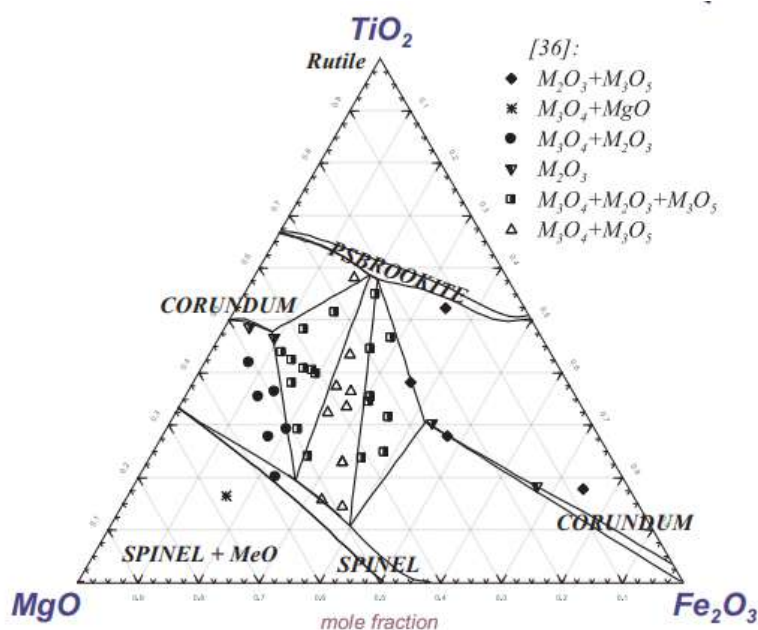


Рисунок 1.17 – Розрахована фазова діаграма $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ за 1000 К на повітрі [115]

У разі присутності в титаномангнієвій оксидній системі третім компонентом Ti_2O_3 замість Fe_2O_3 за температури 1723 К на повітрі фіксують три ряди безперервних твердих розчинів: псевдобрукітові (між MgTi_2O_5 і

Ti₃O₅), корундові (між MgTiO₃ – Ti₂O₃) та шпінельного типу (між Mg₂TiO₄ – MgTi₂O₅).

1.4.4 Характеристика системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂

Будова діаграми стану системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂ вивчена недостатньо.

У ранніх дослідженнях [106] А.С. Бережним дана ймовірна триангуляція даної системи (рис. 1.18).

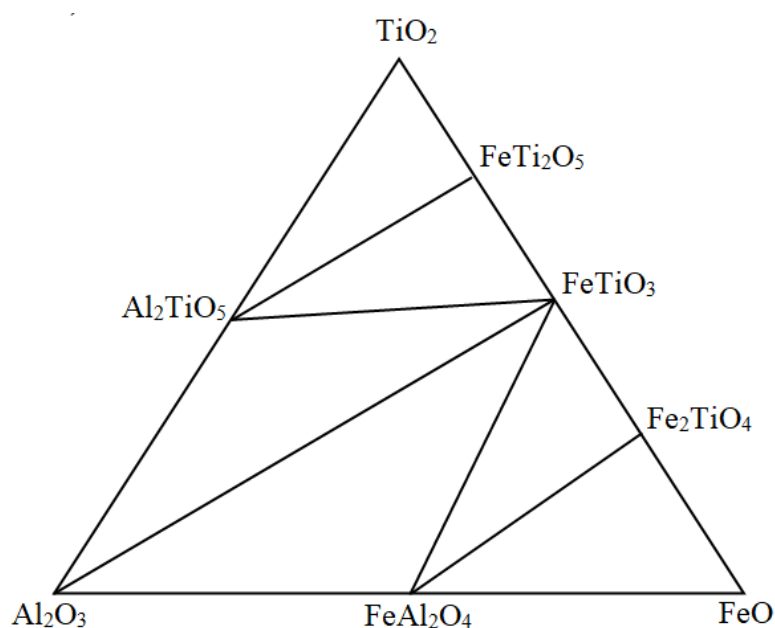


Рисунок 1.18 – Умовні елементарні трикутники в системі FeO – TiO₂ – Al₂O₃ [106]

З природних асоціацій було встановлено, що ільменіт співіснує з корундом, які за високих температур, можливо, утворюють тверді розчини. Однак різниця в молярних об'ємах занадто велика (23,5 %) для того щоб подібно гематиту та ільменіту (різниця в молярних об'ємах лише 3,6 %) утворився безперервний ряд твердих розчинів. Герцініт співіснує з ульвошпінеллю Fe₂TiO₄ та, можливо, утворює з нею тверді розчини (різниця в молярних об'ємах 17,1 %), скоріше за все обмежені. Псевдобрукіти Al₂TiO₅ та FeTi₂O₅ (різниця в молярних об'ємах приблизно 12 %) повинні утворювати вище температури 1273 К безперервний ряд твердих розчинів. Корунд не

співіснує з FeTi_2O_5 . На підставі цих даних Бережний А.С. припустив умовно триангуляцію системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, не рахуючи існування твердих розчинів.

Розрахункові діаграми $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в контактi із залізом (1273 К і 1573 К) (рис. 1.19) демонструють характер твердих розчинів трьох типів, що утворюються: псевдобрукітових, корундоподібних і шпінельних, але не дають повного уявлення про вихідне співіснування стехіометричних сполук.

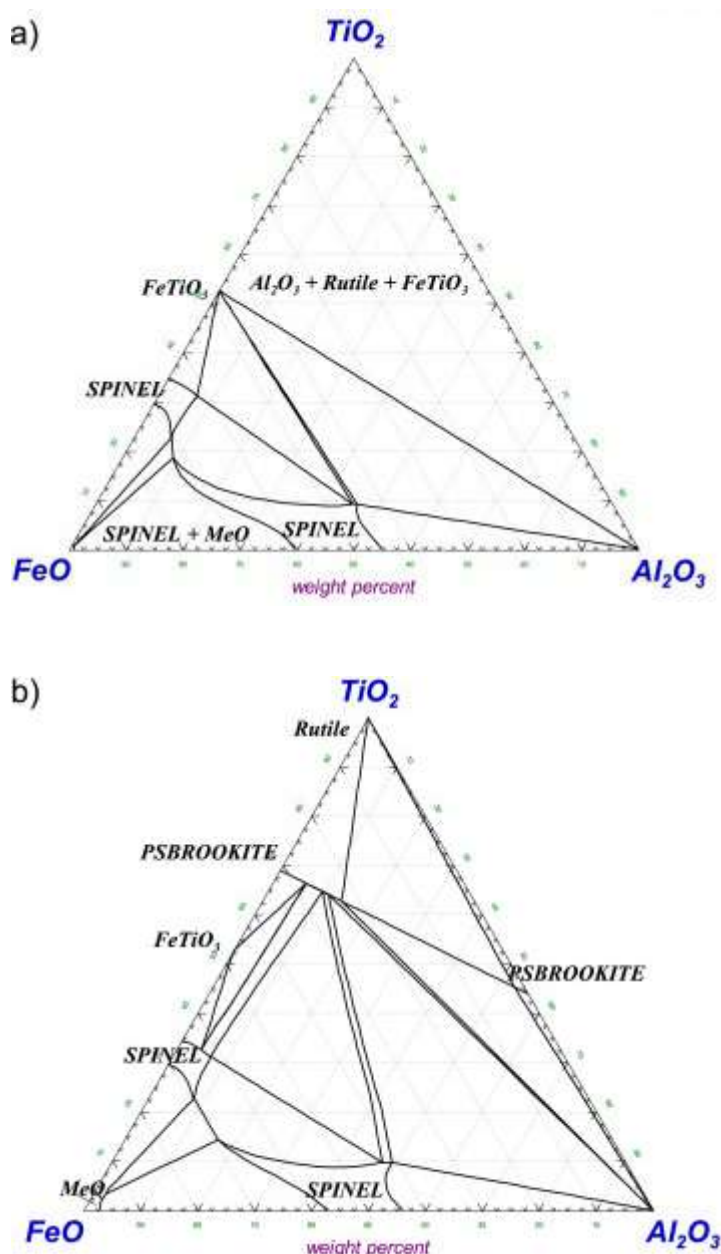


Рисунок 1.19 – Розрахункова фазова діаграма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у рівновазі із залізом за температури: а) 1273 К, б) 1573 К [115]

За температури 1573 К експериментально зафіксовано [115] розрив змішуваності близьких за структурою шпінельних твердих розчинів у ряду $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ за 1573 К. У контакті між $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ з металічним залізом (тобто відновні умови) відмічається евтектичне плавлення за 1623 К (42 мол. % FeAl_2O_4). Псевдобрукітові тверді розчини в ряду $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ показує необмежену розчинність за 1573 К, а відповідно до розрахункових даних під час охолодження до кімнатної температури зазнають фазового розпаду на шпінелеподібну та псевдобрукітову фази.

У випадку зміни ступеня окиснення заліза до 3+ у системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (рис. 1.20, 1.21) тверді розчини займають інші концентраційні області за 1273 та 1573 К, та мають кристалічну решітку типу псевдобрукіта.

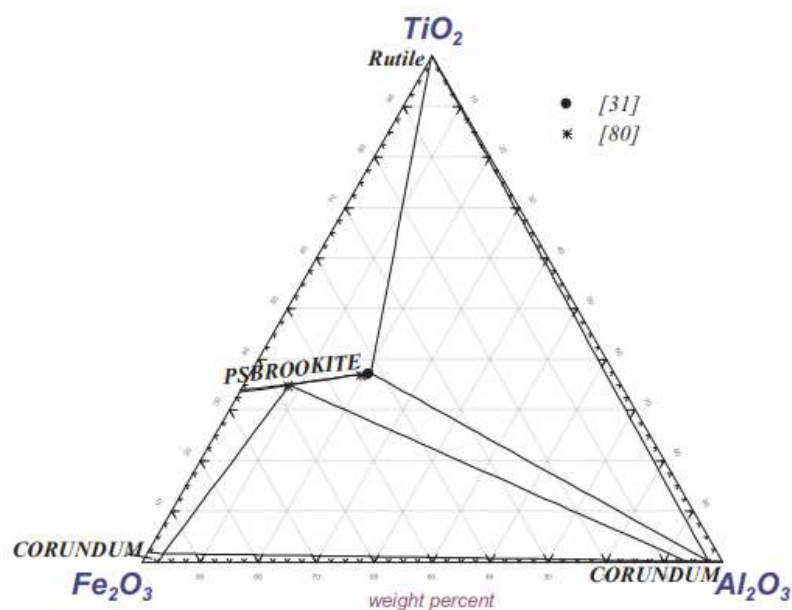


Рисунок 1.20 – Розрахована фазова діаграма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ за 1273 К на повітрі [115]

Будова системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ дозволяє спрогнозувати фазові зміни корундотіталітової кераміки конструкційного призначення під час їх експлуатації в умовах термічного контакту з продуктами окиснення спеціальних чавунів та сталей.

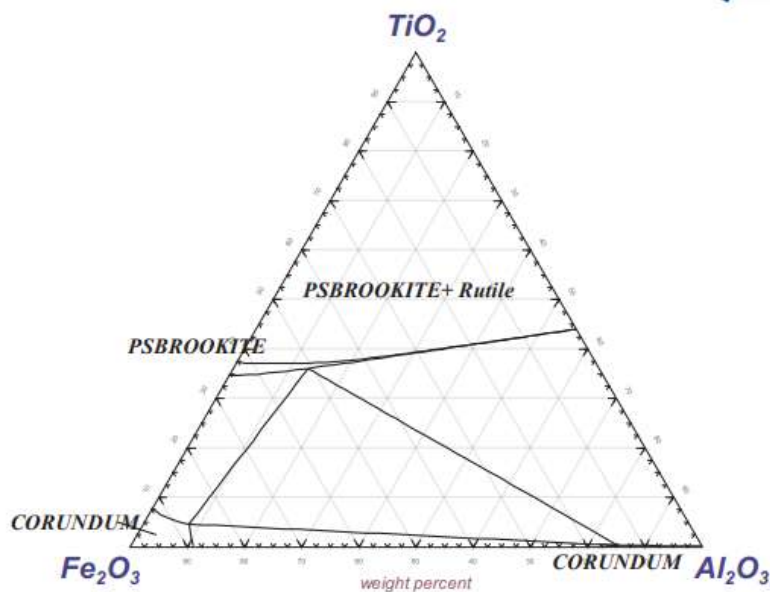


Рисунок 1.21 – Розрахована фазова діаграма $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ за 1573 К на повітрі [115]

1.4.5 Характеристика системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

У довідковій літературі та наукових статтях не виявлено відомостей щодо будови чотирикомпонентної діаграми стану системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, часткові елементи її будови дано лише у складі багатоконпонентних систем [115, 140, 141]. Лише Бережним А.С. у роботі [106] відповідно до термодинамічних міркувань прийнято, що MgAl_2O_4 співіснує з титанатами заліза, а FeAl_2O_4 не співіснує з титанатами магнію. Насправді MgO та FeO розподіляються між безперервними рядами твердих шпінелідів, ільменітів та псевдобрукітів. Умовна тетраедрація системи представлена на рис. 1.22. Тверді розчини в цій системі займають виключно великі області концентрацій.

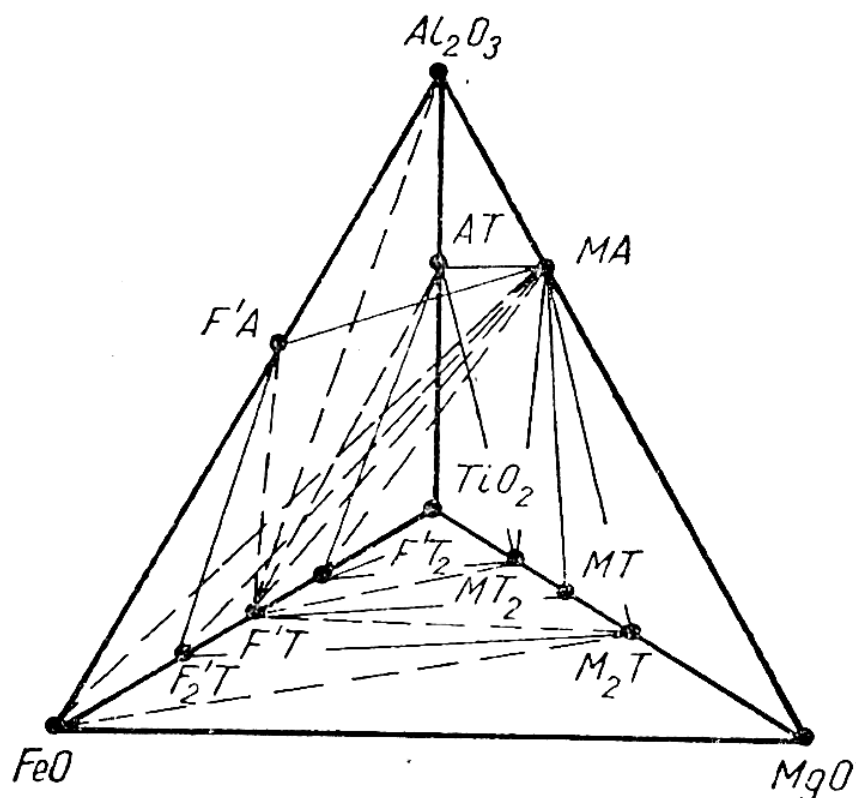


Рисунок 1.22 – Умовні елементарні тетраедри системи
MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ [106]

1.4.6 Характеристика шпінельних фаз

Тверді розчини магнетиту $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ з магнезіоферитом $\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$, герциніт $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$, алюмомагнезіальна шпінель MgAl_2O_4 , ульвошпінель $\text{Fe}^{2+}_2\text{TiO}_4$, кванділіт Mg_2TiO_4 та інші представники групи шпінелей ($\text{MnFe}^{3+}_2\text{O}_4$, MnAl_2O_4) представляють великий інтерес через їхню важливість для петрології, металургії та матеріалознавства (феромагнетики, електроди, каталізатори, вогнетривки, зварювальні матеріали, тонери тощо).

В чотирикомпонентній системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ стабільними шпінельними фазами є: MgAl_2O_4 (алюмомагнезіальна шпінель), FeAl_2O_4 (герциніт), Fe_2TiO_4 (ульвошпінель), Mg_2TiO_4 (кванділіт).

Усі шпінелі відносяться до вищого класу симетрії кристалічних ґрат і мають кубічну сингонію, що забезпечує ізотропність теплофізичних

властивостей. Поряд із порівняльною простотою одержання шпінелій змішаного типу, завдяки ізо- та гетеровалентному катіонному заміщенню дво- або тривалентних позицій у кристалічних підгратках, – матеріали на їх основі здатні ефективно демпфувати термомеханічні напруги. У сучасних периклазошпінельних вогнетривах для футерування зон спікання цементного клінкеру обертових печей виникла навіть спеціальна назва – «термопластична матриця» – коли в тонкодисперсній частині матеріалу міститься достатня кількість твердих розчинів на основі змішаних шпінелей.

Деякі характеристики шпінелей різного складу наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристика структури та властивості шпінельних фаз [106]

| № | Фаза | Кристаліч на гратка | Тип решітки | Просторова група | a, Å | Щільність, г/см ³ | T _{плавлення} , К | ТКЛР, К ⁻¹ |
|---|----------------------------------|---------------------|-------------|-----------------------------|-------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | MgAl ₂ O ₄ | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,086 | 3,58 | 2378 | 8,0 · 10 ⁻⁶ |
| 2 | FeAl ₂ O ₄ | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,119 | 4,39 | 2053 | 9,0 · 10 ⁻⁶ |
| 3 | Fe ₂ TiO ₄ | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,517 | 4,82 | 1668 | – |
| 4 | Mg ₂ TiO ₄ | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,410 | 3,53 | 2005 | 11,2 · 10 ⁻⁶ |

Всі ці сполуки мають аналогічну кристалічну структуру шпінелі із загальною формулою AB₂O₄ (рис. 1.23) або A(AB)O₄, де А – Mg²⁺, Fe²⁺, інколи Mn²⁺, Be²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, а В – Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Mn³⁺, Ti⁴⁺ [108, 142 – 146].

Кристалічна комірка щільноупакова з аніонами кисню у вузлах, а грати з катіонами займають тетраедричні та октаедричні міжвузля [147]. Нормальні шпінелі MgAl₂O₄ і FeAl₂O₄ містять двовалентні іони в тетраедричних позиціях (8f) і тривалентні катіони в октаедричних позиціях (16c) [148, 149]. Обернені шпінелі Mg₂TiO₄ і Fe₂TiO₄ мають двовалентні катіони в тетраедричних позиціях (8f) і баланс дво- і чотиривалентних катіонів в октаедричних позиціях (16c) [150, 151]. Характерною особливістю сполук цього класу є здатність утворювати тверді розчини заміщення [152], у тому числі внутрішньоструктурного.

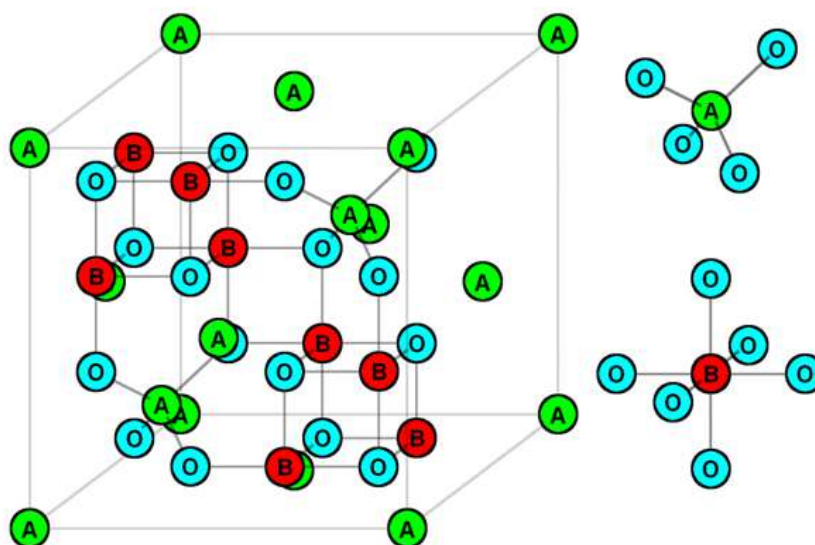
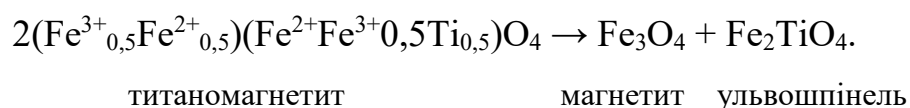
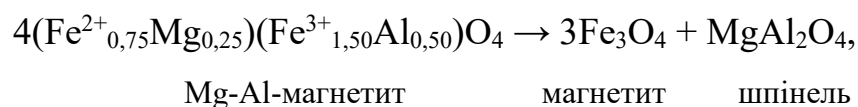
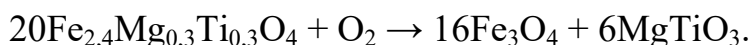
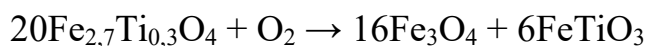


Рисунок 1.23 – Спрощена схема шпінельної структури AB_2O_4 [153]

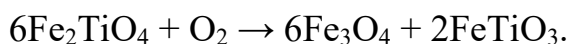
За високих температур існує повна змішуваність між усіма шпінельними сполуками, але при низьких температурах існують розриви змішування між Fe^{3+} , Al і Ti-вміщуючими членами групи шпінелей. Отже, охолодження призводить до розчинення Al і/або Ti-магнетиту в фази, що не змішуються, склади яких близькі до їх кінцевих продуктів: магнетит – магнезіоферит, алюмомагнезіальна шпінель – герциніт та ульвошпінель – кванділіт [147]:



В окисних умовах титаномагнетит зазвичай піддається окис-розчиненню [147]:



Ульвошпінель під час розчинення стає нестабільною зі зниженням температури [147]:



Автори [154] відмічають, що в чотирикутнику магнетит – магнезіоферит – герциніт – шпінель ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$) обмін катіонів (Mg, Al, Fe^{2+} та Fe^{3+}) між тетраедричними та октаедричними позиціями може відбуватися лише за рахунок перенесення електронів. Але обмін Fe^{2+} та Fe^{3+} є домінуючим процесом упорядкування в структурі шпінелі за низьких температур (нижче 873 K).

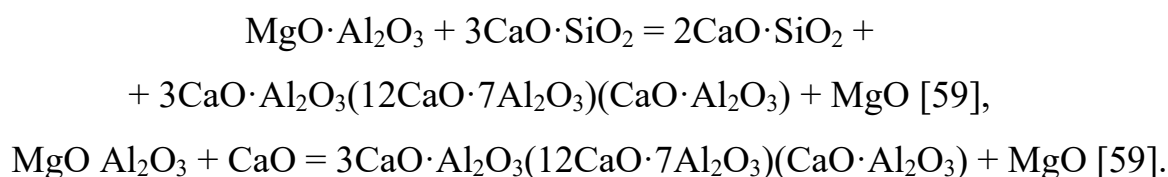
Окрім алюомагнезіальної шпінелі та герциніту, значний інтерес для досліджень представляють тверді шпінельні розчини $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [131, 132, 155, 156] та $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [61].

1.5 «Термопластичність» матричної фази, мікротріщинуватість структури та наявність FeO-вмісних фаз – домінантні фактори конкурентоспроможності периклазошпінельних вогнетривів

Периклазошпінельні вогнетриви складаються з периклазу (MgO) як первинної фази і шпінелі як вторинної фази. MgO може співіснувати з основними цементними клінкерами (прийнято скорочення: C – CaO, S – SiO₂, A – Al₂O₃, F – Fe₂O₃): алітом (C₃S), белітом (C₂S), трикальцієвим алюмінатом (C₃A) та браунмілеритом (C₄AF). Периклаз не реагує з жодним, але розчиняється в розплаві CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃, який може утворювати

низькоплавкі евтектики за температури 1350 °С. Рідина, що складається з цих чотирьох компонентів, є проникаючою середовищем на межі зерен агрегатів MgO і утворює єдино можливий зв'язок між агрегатами MgO та цементним клінкером. Фактично цей процес можна розглядати як процес спікання в присутності рідкої фази [59, 67, 157].

Алюмомагнезіальна шпінель не може співіснувати ні з вапном, ні з трикальцієвим силікатом, оскільки вони вступають в реакцію:



Автори роботи [59] встановили, що вся шпінель на контакті з цементним клінкером вступає в реакцію з ним, в результаті утворюється розплав, який проникає до матеріалу. У процесі взаємодії шпінелі та клінкеру утворюються керамічні сполуки з низькоплавкими евтектиками. Певна кількість шпінелі необхідна у складі матеріалу для утворення на границі вогнетрив – клінкер стійкого захисного покриття.

Збільшення використання альтернативних видів палива виробниками цементу через низьку їхню вартість погіршує знос футерівки внаслідок впливу лужних солей [67, 157]. Проникнення лужних солей (неорганічних солей, що містять луг, сульфати, хлориди та сліди важких металів) відбувається через відкриті пори вогнетриву. Оскільки існує тепловий градієнт між гарячою поверхнею вогнетриву та кожухом печі, лужні сполуки тверднуть, що призводить до ущільнення та крихкості структури вогнетриву, його серйозного руйнування внаслідок розколювання після кількох термічних циклів.

Захисне покриття – це шар клінкеру, що налипає на поверхню вогнетривкої цегли. Саме це стало однією з основних вимог до матеріалів, які використовують для футерівки цементних обертових печей. Воно працює як захист вогнетривкої футерівки від інфільтрації, теплового удару та теплового

навантаження, крім того, зменшує теплові втрати через кожух печі [59, 67, 157, 158]. Утворення захисного покриття залежить не тільки від властивостей клінкеру та умов експлуатації печі, а й від мікроструктури, складу та текстури вогнетривів, які мають бути ретельно підібрані.

Однією з основних вимог до вогнетривів під час їх експлуатації є здатність до багаторазового термоциклювання, яке може призвести до термічного поглинання напруги у вогнетривкій системі. Тому стійкість до теплових ударів вважається однією з ключових властивостей матеріалу для продовження терміну служби вогнетривів.

Як вже було зазначено матеріали виготовлені тільки з MgO характеризуються поганою стійкістю до теплових ударів (через їх жорсткість та високий модуль пружності), високою теплопровідністю і великим тепловим розширенням. Для забезпечення належних експлуатаційних характеристик до периклазу в структуру матеріалу повинен бути введений другий компонент, так званий «еластифікатор» [47]. «Еластифікатор» підвищує структурну гнучкість футерівки, пластичність та в'язкість руйнування за рахунок розвитку мережі мікротріщин у мікроструктурі. Це підвищує стійкість до механічних навантажень за рахунок зниження модуля пружності та одночасного зниження теплового розширення та теплопровідності.

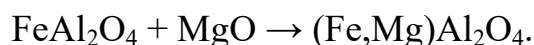
Матеріали групи шпінелі виявилися найбільш підходящими для виконання функції «еластифікатора» в основній матриці периклазошпінельних вогнетривів [47, 159 – 162].

Основний ефект, що призводить до термопластичності вогнетриву, подібний для всіх типів шпінелей, але є деякі відмінності [47, 159 – 162]:

1. Класична шпінель $MgAl_2O_4$ характеризується незначною або повною відсутністю взаємодією з MgO матрицею. Термопластичність виникає в результаті невідповідності теплового розширення між шпінеллю та периклазом, створюючи систему мікротріщин у вогнетриві зі зменшенням модуля пружності Юнга, що призводить до підвищення опору тепловому удару, зниження теплового розширення та зменшення внутрішніх напруг.

Аналогічним чином діє і плеонастова шпінель $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$. Ця шпінель містить значну кількість MgO , а глинозем і залізо щільно зв'язані в кристалічній структурі, дифузійний потенціал іонів значною мірою пригнічений, і плеонастова шпінель також значною мірою «пластифікує» через термічну невідповідність. Оскільки, відсутня взаємодія між периклазом та «еластифікатором», його кількість, що необхідна для пружності, зазвичай становить 14 – 18 мас. % і навіть може досягати 28 мас. % для матеріалів спеціального призначення [47];

2. Герцинит характеризується помірною здатністю до взаємодії з периклазовою матрицею. Порівняно з класичною шпінеллю герцинит може вміщувати значно менше MgO , що призводить до більш високих концентраційних градієнтів між «еластифікатором» та матрицею MgO і тим самим сприяє дифузійним процесам за високих температур. Також можна спостерігати дифузію Fe(II)/Fe(III) у MgO матрицю до утворення вторинної шпінелі у кристалах периклазу і, навпаки, дифузією Mg(II) у шпінель [47, 163 – 165]. Втрата FeO в герциниті компенсується MgO з периклазової матриці, що призводить до утворення плеонастової шпінелі за реакцією:



Ці дифузійні процеси в доповнення до невідповідності теплового розширення шпінелі і периклазу (рис. 1.24) сприяють підвищенню термопластичності матриці. Для достатньо пружного зміцнення вогнетриву рекомендують до складу шихти вводити 6 – 10 мас. % герциніту [47].

При введенні шпінелі в периклазову матрицю можна створити матеріал з гнучкою термопластичною структурою, що здатна запобігати мимовільному розтріскуванню під дією термомеханічних напруг.

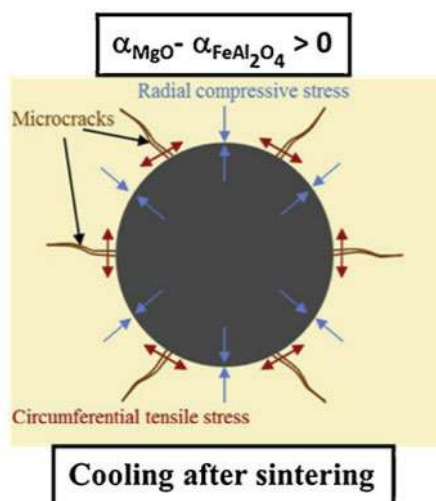


Рисунок 1.24 – Схематичне зображення термічно індукованих напруг [159]

Ще однією перевагою введення до складу периклазошпінельних матеріалів FeO-вмісних шпінелей є висока здатність до утворення захисного шару на контакті цементного клінкеру з вогнетривом, механізм утворення якого наведено на рис. 1.25.

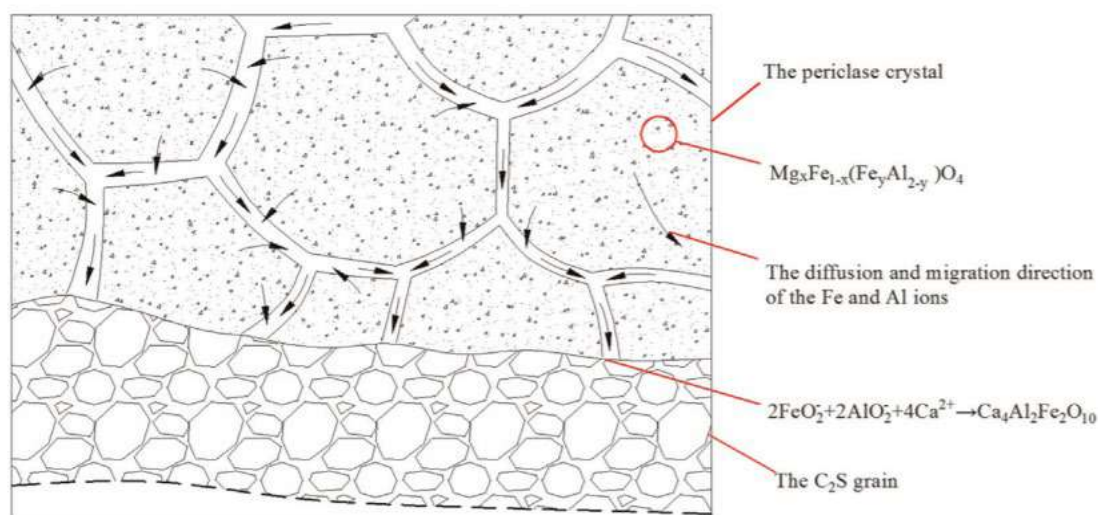


Рисунок 1.25 – Принципова схема дифузії та міграції іонів Fe та Al всередині кристалів периклазу [165]

Коли рідка фаза цементного клінкеру контактує та проникає до вогнетриву іони Fe і Al всередині полікристалу периклазу дифундують та

мігрують до границь MgO-кристалів та реагують з компонентами клінкеру з утворенням алюмоферитної фази кальцію (C_4AF). C_4AF міцно зв'язує зерна C_2S з периклазовими агрегатами та діє як «деревовидна» структура на поверхні вогнетривкої цегли, що є основою для створення якісного захисного шару на поверхні футерівки [165]. Але надлишок вільного FeO у складі матеріалу може призвести до розміцнення вогнетриву не збільшуючи при цьому показник еластичності, що відбувається за рахунок окиснення FeO до Fe_2O_3 зі значним збільшенням об'єму. Тобто вміст вільного FeO у складі периклазошпінельних вогнетривів слід чітко регламентувати.

І сьогодні вогнетривщики працюють над сучасними видами периклазошпінельних вогнетривів до складу яких входять різні шпінелі, що сприяють підвищенню фазової мобільності до сприйняття термічних навантажень. Таке поєднання сприяє більш інтенсивному утворенню рівномірної павутинної мікроструктури та підвищенню термопластичності футерівки обертових печей.

1.6 Вибір напрямку досліджень

В останні роки обертові печі залишаються найбільш розповсюдженими агрегатами для випалу цементного клінкеру, експлуатація вогнетривкої кладки якої відбувається в жорстких умовах. Розвиток вогнетривких матеріалів для футерівки цих агрегатів залежить від динаміки змін, що відбуваються у цементній промисловості, а саме введення нових технологічних рішень, використання альтернативних джерел палива, а головне – екологічні проблеми. Саме екологічна складова дала значний поштовх для розробки периклазошпінельних вогнетривів, які прийшли на заміну периклазохромітовим. Периклазохромітові матеріали відрізнялися гарною здатністю до утворення захисного покриття та стійкістю до хімічної корозії, але утворення канцерогенного шестивалентного хрому Cr^{6+} у окисному середовищі

в присутності лугів призвело до обмеження використання та заборони виготовлення таких матеріалів.

Умови експлуатації футерівки обертових печей, особливо у високотемпературній зоні, жорсткі. Вони зазнають впливу високих температур, механічного зносу під час проходження цементного клінкеру, хімічної корозії зі сторони розплаву випалюваного матеріалу, структурних навантажень та інше. Умовно усі ці фактори зносу можна розділити на три групи: механічні, хімічні та термічні. Тому до вогнетривів для футерівки обертових печей висувають особливі вимоги: високі фізико-механічні властивості, високі показники термостійкості, стійкість до хімічної корозії, стійкість до абразивного зносу, стійкість до термомеханічних навантажень, набирати обмазку і головне – екологічність.

Для виробництва периклазошпінельних вогнетривів як основний компонент використовують периклаз, який має високу температуру плавлення, високу стійкість до лужних флюсів і шлаків, але він має низьку термічну стійкість. Другим компонентом для виробництва цих матеріалів є шпінель, яка характеризується ізотропністю структури, високою міцністю, твердістю, термостійкістю та вогнетривкістю. Першою шпінелю у складі периклазошпінельних матеріалів була алюмомагнезіальна шпінель. На сьогодні відомо багато розробок пов'язаних з використанням різних видів шпінелей у складі футерівки для обертових цементних печей з високими експлуатаційними властивостями. Для захисту шпінелі від інтенсивного окиснення під дією розплаву цементного клінкеру, а також для покращення процесу спікання матеріалу під час випалу та підвищення фізико-механічних характеристик, до складу шихти периклазошпінельних вогнетривів додають спеціальні добавки – TiO_2 - або ZrO_2 -вмісні.

Основою для створення периклазошпінельних вогнетривів є чотирикомпонентна система $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$, термодинамічна будова якої до сьогодні не вивчена. У цій системі термодинамічно стабільними фазами є: MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , $MgAl_2O_4$ (алюмомагнезіальна шпінель), $FeAl_2O_4$

(герцинит), Fe_2TiO_4 (ульвошпінель), FeTi_2O_5 (псевдобрукіт), MgTiO_3 (гейкеліт), Mg_2TiO_4 (кванділіт), MgTi_2O_5 (карроїт), FeTiO_3 (ільменіт), Al_2TiO_5 (тіаліт). Особливий інтерес у цій системі викликають шпінельні фази: нормальні шпінелі (MgAl_2O_4 і FeAl_2O_4) та обернені (інвертовані) шпінелі (Mg_2TiO_4 і Fe_2TiO_4), характерною особливістю яких є здатність утворювати тверді розчини заміщення та внутрішньокатіонний обмін в цих фазах.

Фактично, одним із головних вимог до вогнетривів під час їх експлуатації в обертових печах є здатність футерівки до утворення захисного шару та багаторазове термоциклювання її, тобто термопластичність. Вагому роль у набутті цих експлуатаційних характеристик відіграє шпінель. Саме вона вступає у взаємодію з цементним клінкером, що сприяє утворенню захисного шару. Різні температурні коефіцієнти лінійного розширення периклазу та шпінелі сприяють підвищенню термостійкості за рахунок утворення мікротріщиноватої структури. Сьогодні вогнетривщики як шпінельну фазу використовують різні за складом шпінелі: алюмомагнезіальну, герцинит, галактит, плеонастову шпінель або різні їх комбінації. Ці матеріали показали відмінні характеристики під час експлуатації і різні комбінації складів залежно від умов експлуатації знайшли своє призначення. І сьогодні дослідники не припиняють своєї роботи над вдосконаленням вже існуючих та розробкою нових технологій та складів периклазошпінельних вогнетривів для футерівки обертових цементних печей.

Таким чином, беручи до уваги усе викладене вище, метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних засад створення периклазошпінельних матеріалів з використанням композицій системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ з заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- дослідити субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та

чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$; визначити їх характеристики та обґрунтувати вибір областей придатних для синтезу периклазошпінельних матеріалів;

- оптимізувати склади периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ для обертових цементних печей шляхом експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей;

- дослідити вплив об'ємних змін, що виникають під час випалу та експлуатації периклазошпінельних матеріалів, на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики вогнетривів;

- визначити основні положення концепції підвищення термостійкості периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$;

- визначити послідовність процесів фазоутворення під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів;

- виявити основні закономірності одержання периклазошпінельних матеріалів з термопластичною матрицею, яка демпфує термомеханічні навантаження під час експлуатації та набирає гарнісаж;

- розробити технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів з «термопластичною матрицею», впровадити результати роботи у виробництво та навчальний процес.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика сировинних матеріалів

У дисертаційній роботі для виготовлення периклазошпінельних зразків використовували наступні сировинні матеріали:

- 1) Спечений периклаз (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Характеристика периклазу

| Периклаз марки | Вміст, мас. % | | | | | |
|---------------------|---------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| | MgO | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | вПП |
| П-92 (Туреччина) | ≥ 92,0 | ≤ 4,0 | ≤ 2,5 | ≤ 1,3 | ≤ 0,2 | ≤ 0,3 |

- 2) Шпінель різних виробників (табл. 2.2.).

Таблиця 2.2 – Характеристика шпінелей

| Шпінель | Вміст, мас. % | | | | | | | Уявна щільність, г/см ³ | Відкрита поруватість, % | Водопоглинання, % |
|-------------------------------|---------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | Fe _{магн} | | | |
| AR 78 (Німеччина) | 22,50 | min 74,00 | 0,24 | 0,10 | 0,09 | 0,15 | 0,005 | 3,30 | 1,80 | 0,50 |
| AR 90 (Німеччина) | 9,5 | min 87,00 | 0,14 | 0,06 | 0,15 | 0,06 | 0,005 | 3,40 | 2,00 | 0,60 |
| Fused Spinel 65 (Китай) | 32,20 | 65,98 | – | 0,39 | – | 0,30 | – | 3,47 | – | 0,94 |

3) Ільменітовий концентрат (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Хімічний склад та властивості ільменітового концентрату

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | |
|---|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | H ₂ O | Залишок на ситі №0400 |
| | не менше | не більше | | | |
| | 63,00 | 3,00 | 2,00 | 0,50 | 0,40 |
| Концентрат ільменітовий (Україна) ТУ У 14-10-005-98 | 65,10 | 2,10 | 1,80 | 0,4 | відсутній |

4) Рутиловий концентрат (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Хімічний склад та властивості рутилового концентрату

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | | | | | |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------|
| | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | ZrO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | H ₂ O | Залишок на ситі №0315 |
| | не менше | не більше | | | | | | | |
| | 94,00 | 2,80 | 0,60 | 1,50 | 1,00 | 0,07 | 0,05 | 0,50 | 0,1 |
| Концентрат рутиловий (Україна) ТУ У 14-10-016-98 | 94,20 | 2,65 | 0,51 | 1,45 | 0,80 | 0,06 | 0,04 | 0,40 | відсутній |

5) Кальцинований глинозем (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Хімічний склад та властивості кальцинованого глинозему

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | | Питома поверхня, м ² /г | D50 Cilas, мкм |
|--------------------------|-------------------|--------------------------------|---------|------------------|-------|------------------------------------|----------------|
| | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ | CaO | | |
| СТ 800 FG (Німеччина) | 0,120 | 0,020 | < 0,002 | 0,020 | 0,020 | 0,900 | 3,700 |

6) Спечений глинозем BSA-96 (табл. 2.6).

Таблиця 2.6 – Хімічний склад та властивості спеченого глинозему

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | | | | Уявна щільність, г/см ³ | Відкрита поруватість, % | Водопоглинання, % |
|-----------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----|-------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ | MgO | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | Fe _{магн} | | | |
| BSA-96 (Німеччина) | 97,0 | 1,5 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,15 | 0,02 max | 3,5 | 4,5 | 1,3 |

7) Табулярний глинозем (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Хімічний склад та властивості табулярного глинозему

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | Уявна щільність, г/см ³ | Відкрита поруватість, % | Водопоглинання, % |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------|
| | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | SiO ₂ | Fe _{магн} | | | |
| Табулярний глинозем (Німеччина) | 99,50 | ≤ 0,40 | ≤ 0,09 | ≤ 0,02 | 3,50 | 5,0 | 1,5 |

8) Реактивний глинозем RG 4000 (табл. 2.8).

Таблиця 2.8 – Хімічний склад та властивості реактивного глинозему

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | | Питома поверхня, м ² /г | D50 Cilas, мкм | D90 Cilas, мкм |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------------------------|----------------|----------------|
| | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | | | |
| Реактивний глинозем (Німеччина) | 99,80 | 0,08 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 7,2 | 0,6 | 3,0 |

9) Цирконовий концентрат КЦП-63 (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Хімічний склад та властивості цирконового концентрату

| Сировина | Вміст, мас. % | | | | | | Залишок на ситці №0315 | Залишок на ситці №063 |
|---------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|
| | ZrO ₂ +HfO ₂ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | впп | | |
| КЦП-63 (Україна) | ≥ 65,60 | ~ 32,40 | 0,08 | 0,22 | 1,40 | 0,30 | 0 % | ≤ 3 % |

10) Лігносульфонат технічний (ЛСТ) рідкий марки АП, ТУ У24.6-37366235-001:2011 (табл. 2.10).

Таблиця 2.10 – Фізико-хімічні показники рідкого ЛСТ

| Найменування показників | Норма |
|---|----------|
| Масова частка сухих речовин, % не менш | 47,0 |
| Концентрація іонів водню розчину лігносульфоната, од. рН, не менш | 4,4 |
| Масова частка золи до маси сухих речовин, %, не більш | 19,5 |
| В'язкість умовна за 20 °С у сек., в межах | 50 – 320 |
| Щільність за 20 °С, кг/м ³ , не менш | 1210 |

2.2. Методи досліджень

Основа сучасного матеріалознавства – це багатокomпонентні системи, на основі яких можливе створення різноманітних комбінацій фаз у конструкційних матеріалах із сукупністю заданих властивостей. Термодинамічний аналіз субсолідусної будови трикомпонентних та чотирикомпонентної систем проводили шляхом зіставлення величин вільної енергії Гіббса в інтервалі температур 800 – 2076 К ($\Delta G = f(T)$) за методикою [106, 166, 167], для твердофазних реакцій типу «2 = 2» та «2 = 3», тобто два вихідні сполуки і два або три продукти взаємодії. Розрахунок зміни вільної

енергії Гіббса від температури дозволяє судити про напрям протікання твердофазних реакцій та перевагу утворення тих чи інших комбінацій фаз [167].

Результати розбиття трикомпонентних систем на елементарні трикутники перевіряли за допомогою правила Курнакова [106, 168].

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови трикомпонентних систем та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}), площа областей, в яких існують фази та ймовірність існування фаз виконані за методиками [106, 166].

Розрахунки геометро-топологічних характеристик для чотирикомпонентної системи та її фаз: обсяги елементарних тетраедрів (V_i , %), довжини коннод, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}) та ймовірність існування фаз, проводили у відповідності до методик [106, 166]. Для опису взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи збудовано топологічні графи, перевірка правильності побудови кількості ребер графу проводилася за формули Ейлера [166].

Для побудови поверхонь ліквідусу полікомпонентних перетинів використовували програму для розрахунків температур евтектик в багатокомпонентних системах Eutektika 1.3.3 [169].

Спосіб виготовлення периклазошпінельних зразків включає приготування маси, яка складається з периклазу, шпінелі та модифікаторів-добавок. Компоненти шихти дозують та поступово додають до змішувача, масу звожують та пресують вироби на гідравлічному пресі (питомий тиск 150 МПа). Сирець сушать, а потім випалюють.

Фізико-механічні властивості зразків визначали відповідно до стандартних методик: відкрити поруватість та уявну щільність за ДСТУ ISO 5017:2014 [170], межу міцності на стиск за ДСТУ EN ISO 8895:2018 (EN ISO 8895:2006, IDT; ISO 8895:2004, IDT) [171]. Термостійкість визначали за ГОСТ 7875.2-94 [172]; теплопровідність – за ГОСТ 12170-85 [173]; температуру початку деформації під навантаженням – за ДСТУ ISO 1893:2014 [174]; зміну лінійних розмірів (зріст або усадку) – за ДСТУ ISO 2478:2018 [175].

Дослідження фазового складу сировинних компонентів та периклазошпінельних матеріалів проводили за допомогою рентгенографічного методу аналізу на дифрактометрі «ДРОН-3М», розшифрування дифрактограм проводили за [176, 177].

Мікроструктуру зразків вивчали за допомогою мікроскопу Digital Microscope S10-1000X.

Електронно-мікроскопічне дослідження морфології і визначення локального складу зразків проводили методом електронно-мікроскопічного аналізу на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV з енергодисперсним спектрометром (AZtechEnergy X-maxn 50, роздільна здатність 10 нм) у режимі фіксації вторинних «вбитих» електронів з поверхні сколів та аншлифів. В деяких випадках застосовували режим відбиття електронів (композиційних контраст) для кращої ідентифікації рельєфних особливостей.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалася з використанням симплекс-ґратчастого методу планування експерименту [178] та методів математичної статистики із залученням програмних пакетів Microsoft Office Excel. Діаграми стану «склад – властивість» побудовані за допомогою програми Triangle 1,0.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

Прогнозування фазового складу є одним із найважливіших завдань під час розробки нових вогнетривких матеріалів та їх експлуатації в теплових агрегатах. Найбільш повну інформацію про фазові взаємодії та термодинамічну стабільність комбінацій фаз містять діаграми стану.

Термодинамічні системи з різною комбінацією оксидів складають фізико-хімічну основу композиційних матеріалів [179 – 187]. Вивчення будови діаграм стану таких систем дає можливість технологам прогнозувати фазовий склад матеріалів на їх основі .

Трикомпонентні системи $MgO - Al_2O_3 - FeO$, $MgO - Al_2O_3 - TiO_2$, $MgO - TiO_2 - FeO$, $Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$ мають важливе значення для виробництва композиційних та вогнетривких матеріалів [188 – 194], наприклад термостійких шпінельвміщуючих, модифікованих магнезійних, корундоармованих та інших. Також вони можуть входити до складу інших більш складних систем. Зокрема, вони входять до складу чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$, яка є основою для виробництва периклазошпінельних вогнетривів для обертових печей цементної промисловості. Субсолідусна будова системи дає можливість спрогнозувати не тільки фазовий склад готового виробу, а й поведінку його в період експлуатації.

До складу чотирикомпонентної системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ входять бінарні сполуки, такі як шпінелі різного складу, титанати магнію і титанати заліза, термодинамічні константи яких наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Термодинамічні константи сполук

| Сполука | $-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль | Літе- ратура | S_{298}^0 Дж/(моль·К) | Літе- ратура | $C_p = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К) | | | Літе- ратура |
|---|---------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|---|----------------|--------------------|-----------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $-c \cdot 10^{-5}$ | |
| MgO периклаз | 601,241 | 195 | 26,924 | 195 | 42,59 | 7,28 | 6,19 | 166 |
| Al ₂ O ₃ корунд | 1676,0577 | 196 | 50,95 | 195 | 115,072 | 11,80 | 35,06 | 166 |
| FeO вюстит | 272,044 | 195 | 60,752 | 195 | 48,785 | 8,37 | 2,80 | 166 |
| TiO ₂ анатаз | 912,53 | 166 | 34,727 | 166 | 44,225 | 15,062 | 7,782 | 166 |
| TiO ₂ рутил | 943,492 | 166 | 49,915 | 166 | 74,6 | 2,092 | 17,698 | 166 |
| MgAl ₂ O ₄ алюмо- магнезіальна шпінель | 2297,02 | 166 | 80,58 | 166 | 153,97 | 26,78 | 40,92 | 166 |
| FeAl ₂ O ₄ герциніт | 1982,4 | 197 | 106,3 | 197 | 156,48 | 26,15 | 31,34 | 197 |
| MgTiO ₃ гейкеліт | 1571,93 | 166 | 74,56 | 166 | 118,37 | 13,27 | 27,32 | 166, 197 |
| Mg ₂ TiO ₄ кванділіт | 2163,55 | 166 | 115,10 | 166 | 154,64 | 35,73 | 28,83 | 166 |
| MgTi ₂ O ₅ карроїт | 2507,89 | 166 | 138,91 | 166 | 170,21 | 38,49 | 30,75 | 166 |
| FeTiO ₃ ільменіт | 1236,37 | 166 | 105,86 | 166 | 116,61 | 18,24 | 20,04 | 166 |
| FeTi ₂ O ₅ псевдобрукіт | 2190,7 | 197 | 145,6 | 197 | 192,59 | 22,01 | 31,00 | 197 |
| Fe ₂ TiO ₄ ульвошпінель | 1510,42 | 166 | 163,18 | 166 | 139,5 | 63,10 | 14,23 | 166 |
| Al ₂ TiO ₅ тіаліт | 2607,47 | 166 | 109,62 | 166 | 182,55 | 22,18 | 46,91 | 166 |
| Al ₄ TiO ₈ | 4194,883 | 115 | 211,576 | 115 | $395,84 - 1,1634 \cdot 10^7 \cdot T^{-2} -$ $- 1925,3 \cdot T^{-0,5} +$ $1,505 \cdot 10^9 \cdot T^{-3}$ | | | 115 |

3.1 Теоретичне прогнозування співіснування взаємних комбінацій фаз у трикомпонентних системах

3.1.1 Термодинамічні дослідження в системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

В трикомпонентній системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ стабільними фазами є MgO , FeO , Al_2O_3 та MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 .

Для встановлення термодинамічної ймовірності існування комбінацій фаз розраховано зміни енергії Гібса, відповідно до термодинамічних даних сполук, які наведено у табл. 3.1, в інтервалі температур 800 – 1900 К для реакції обміну:



Результати розрахунків величин вільної енергії Гіббса в залежності від температури представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку величини вільної енергії Гіббса для реакції 3.1

| № реакції | Величина вільної енергії Гіббса (ΔG), кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|---|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| | 800 | 900 | 1100 | 1300 | 1500 | 1700 | 1900 |
| 3.1 | -5,718 | -4,121 | -0,733 | 2,877 | 6,681 | 10,661 | 14,801 |

Аналіз результатів розрахунку величини вільної енергії Гіббса для реакції (3.1) вказує на термодинамічну стабільність комбінації фаз MgO , FeAl_2O_4 до температури 1141 К відповідно до негативного значення ΔG . Вище температури 1141 К стабільними фазами є FeO , MgAl_2O_4 , відповідно до позитивного значення ΔG , що відповідає субсолідусній будові системи, яка запропонована в роботі [114].

Таким чином, триангуляція системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ змінюється у двох температурних інтервалах [192, 198, 199]:

I – до температури 1141 К (рис. 3.1) співіснують такі комбінації фаз: MgO

– FeO, MgO – FeAl₂O₄, FeO – FeAl₂O₄, FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄, MgO – MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ – Al₂O₃, MgAl₂O₄ – Al₂O₃. Система розбивається на три елементарних трикутника: 1) MgO – FeO – FeAl₂O₄, 2) MgO – FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄, 3) FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – Al₂O₃;

II – вище температури 1141 К йде перебудова коннод (рис. 3.2): зникає коннода MgO – FeAl₂O₄ і з'являється – FeO – MgAl₂O₄, що вносить відповідні зміни до розділення системи на елементарні трикутники: 1) MgO – FeO – MgAl₂O₄, 2) FeO – MgAl₂O₄ – FeAl₂O₄, 3) FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – Al₂O₃.

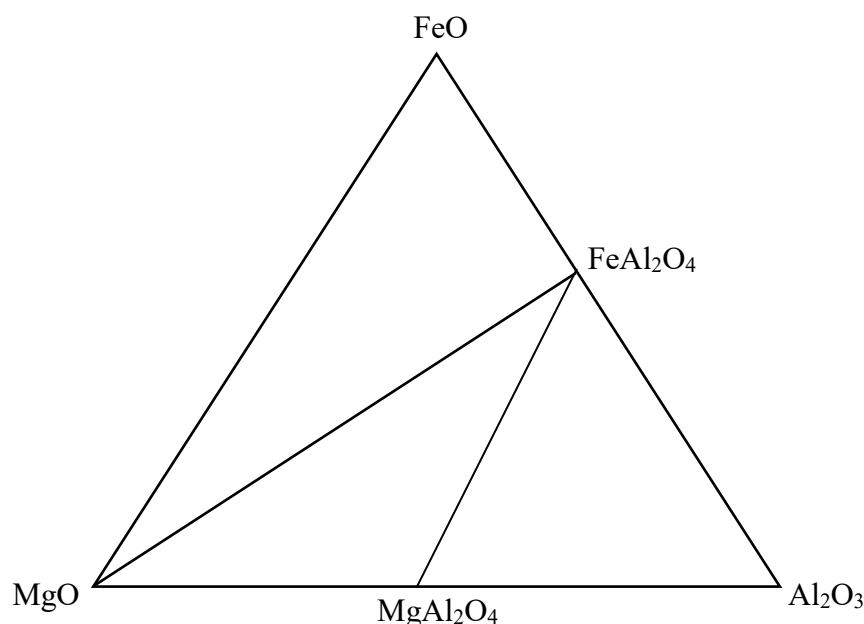


Рисунок 3.1 – Триангуляція системи MgO – FeO – Al₂O₃ до температури 1141 К

Результати розбиття системи MgO – FeO – Al₂O₃ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [106, 168]: $X_I = 1 + 2 = 3$, $X_{II} = 1 + 2 = 3$.

Для характеристики субсолідусної будови системи MgO – FeO – Al₂O₃ проведений розрахунок довжин коннод, результати якого представлені в табл. 3.3.

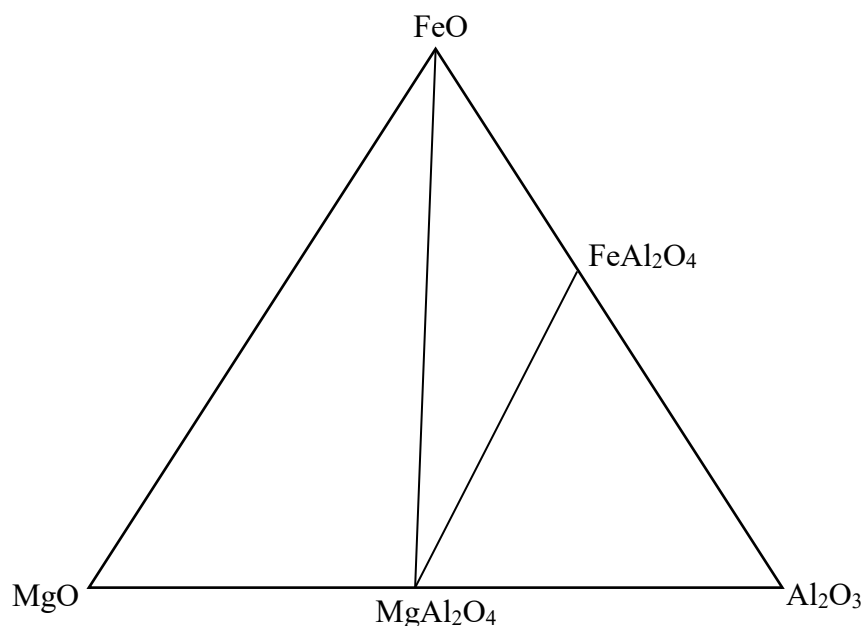


Рисунок 3.2 – Триангуляція системи MgO – FeO – Al₂O₃
вище температури 1141 К

З результатів табл. 3.3 видно, що у всьому інтервалі температур існує досить протяжна концентраційна область шпінельних фаз: герциніт (FeAl₂O₄) – благородна шпінель (MgAl₂O₄). Причому, периклаз (MgO) співіснує одночасно з обома шпінелями лише в низькотемпературній області. Це вказує на те, що під час отримання периклазошпінельних вогнетривів з підвищеною термостійкістю важливим технологічним параметром є швидкість охолодження нижче температур 1141 К, яка припускає розвиток оборотної твердофазної реакції (3.1).

Таблиця 3.3 – Довжини конод системи

| № | Позначення коноди | L, % |
|-----------------------|--|------|
| 1 | 2 | 3 |
| до температури 1141 К | | |
| 1 | MgO – FeO | 1000 |
| 2 | MgO – FeAl ₂ O ₄ | 870 |
| 3 | MgO – MgAl ₂ O ₄ | 719 |
| 4 | FeO – FeAl ₂ O ₄ | 586 |

Закінчення табл. 3.3

| 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|---|------|
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 414 |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 366 |
| 7 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 281 |
| вище температури 1141 К | | |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO}$ | 1000 |
| 2 | $\text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 893 |
| 3 | $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 719 |
| 4 | $\text{FeO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 586 |
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 414 |
| 6 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 281 |
| 7 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 165 |

При цьому слід вжити заходів, що запобігають легкому окисненню вюстіта (F) в гематит (F') зі значним збільшенням об'єму, тобто в вихідній шихті весь FeO повинен знаходитися в заздалегідь синтезованих фазах: у вигляді твердого розчину вюстіта в периклазі або у вигляді герциніта.

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}), площа областей, в яких існують фази, ймовірність існування фаз, наведені в табл. 3.4, 3.5.

Аналіз отриманих результатів показав, що до температури 1141 К найбільшу площу має елементарний трикутник $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, менша площа у елементарного трикутника $\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ і у якого відзначається найбільша ступінь асиметрії (табл. 3.4). Найменшу площу має трикутник $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, але у нього і найменший ступінь асиметрії. До 1141 К герциніт FeAl_2O_4 має найбільшу ймовірність існування (0,333), який присутній у всіх елементарних трикутниках досліджуваної системи (табл. 3.5).

Таблиця 3.4 – Характеристика елементарних трикутників системи MgO – FeO – Al₂O₃

| № | Елементарний трикутник | Площа, ‰ | Ступінь асиметрії |
|-------------------------|--|----------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| до температури 1141 К | | | |
| 1 | MgO – FeO – FeAl ₂ O ₄ | 586 | 1,706 |
| 2 | MgO – FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ | 298 | 2,377 |
| 3 | FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 116 | 1,473 |
| ∑ | | 1000 | – |
| max | | 586 | 2,377 |
| min | | 116 | 1,473 |
| вище температури 1141 К | | | |
| 1 | MgO – FeO – MgAl ₂ O ₄ | 719 | 1,390 |
| 2 | FeO – MgAl ₂ O ₄ – FeAl ₂ O ₄ | 165 | 2,440 |
| 3 | FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 116 | 1,473 |
| ∑ | | 1000 | – |
| max | | 719 | 2,440 |
| min | | 116 | 1,39 |

Вище температури 1141 К в результаті перебудови коннод змінюється розбиття системи на елементарні трикутники, при якому найбільшу площу має трикутник MgO – FeO – MgAl₂O₄ і найменший ступінь асиметрії.

Елементарні трикутники FeO – MgAl₂O₄ – FeAl₂O₄ і FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – Al₂O₃ (0,165 і 0,116 відповідно) приблизно рівні за площею, але елементарний трикутник FeO – MgAl₂O₄ – FeAl₂O₄ має найбільший ступінь асиметрії (табл. 3.4). Тут найбільшу ймовірність існування (0,333) має алюмомагнезіальна шпінель (MgAl₂O₄), яка присутня у всіх елементарних трикутниках системи (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи MgO – FeO – Al₂O₃

| Сполука | Зі скількома фазами співіснує | У скількох трикутниках існує | Площа існування, S _i , % | Ймовірність існування, ω |
|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| до температури 1141 К | | | | |
| MgO | 3 | 2 | 884 | 0,295 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 1 | 116 | 0,039 |
| FeO | 2 | 1 | 586 | 0,195 |
| FeAl ₂ O ₄ | 4 | 3 | 1000 | 0,333 |
| MgAl ₂ O ₄ | 3 | 2 | 414 | 0,138 |
| Σ | | | 3000 | 1 |
| max | | | 1000 | 0,333 |
| min | | | 116 | 0,039 |
| вище температури 1141 К | | | | |
| MgO | 2 | 1 | 719 | 0,239 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 1 | 116 | 0,039 |
| FeO | 3 | 2 | 884 | 0,295 |
| FeAl ₂ O ₄ | 3 | 2 | 281 | 0,094 |
| MgAl ₂ O ₄ | 4 | 3 | 1000 | 0,333 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 1000 | 0,333 |
| min | | | 116 | 0,039 |

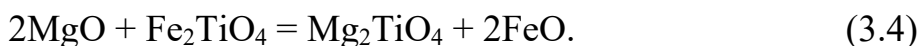
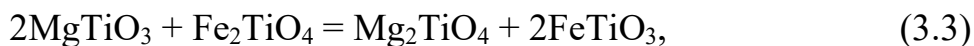
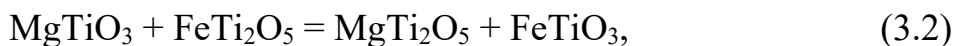
Найбільш раціональною концентраційною областю досліджуваної системи для отримання периклазошпінельних вогнетривів з розгалуженою мікротріщинуватою структурою за рахунок відмінностей коефіцієнтів термічного розширення периклаза, герциніта та благородної шпінелі – є область, яка спільна для двох елементарних трикутників (MgO – FeAl₂O₄ – MgAl₂O₄ и MgO – FeO – MgAl₂O₄), існуючих в різних температурних інтервалах. При високих температурах випалу елементарний трикутник MgO – FeO – MgAl₂O₄ має максимальну площу і мінімальний ступінь асиметрії, а при

охлажденні утворюється $\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ – досить значна за площею, але має високий ступінь асиметрії. Тому прогнозувати склади шихт для периклазошпінельних вогнетривів слід з високою точністю дозування і зі значним часом гомогенізації компонентів під час змішування, так як концентраційна область спільна для обох вище зазначених елементарних трикутників значно скорочується [200].

3.1.2 Термодинамічні дослідження в системі $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$

Дана система недостатньо вивчена і тому викликає дослідницький інтерес до її будови, а також до процесів, які відбуваються в ній за різних температур.

Проведено термодинамічний аналіз субсолідусної будови системи $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ шляхом зіставлення величини вільної енергії Гіббса, з використанням термодинамічних даних представлених в табл. 3.1, для наступних модельних реакцій обміну:



У табл. 3.6 представлені результати розрахунків значень зміни енергії Гіббса (ΔG) для твердофазних реакцій обміну в залежності від температури (Т, К).

Таблиця 3.6 – Результати розрахунку зміни величини вільної енергії Гіббса для реакцій системи $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$

| № реакції | ΔG , кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 1900 |
| 3.2 | 4,260 | 2,833 | 1,552 | 0,239 | -1,228 | -2,941 | -3,912 |
| 3.3 | 5,218 | 1,845 | -1,298 | -4,133 | -6,605 | -8,671 | -9,541 |
| 3.4 | -16,531 | -24,268 | -32,138 | -39,941 | -47,538 | -54,825 | -58,327 |

Спочатку розглянемо реакції (3.3) та (3.4), оскільки сполука FeTi_2O_5 стабільна вище 1413 К. Згідно з розрахунковими даними (табл. 3.6) реакція (3.3) оборотна за 1115 К, що забезпечує стабільність комбінації вихідних сполук MgTiO_3 і Fe_2TiO_4 до цієї температури, а вище 1115 К стабільна комбінація фаз Mg_2TiO_4 і FeTiO_3 . За реакцією (3.4) у всьому температурному інтервалі (табл. 3.6) стабільна комбінація фаз Mg_2TiO_4 і FeO . Отже, проводимо триангуляцію системи $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ до температури 1115 К (рис. 3.3) й в температурному інтервалі 1115 – 1413 К (рис. 3.4). Вище температури 1413 К беремо до уваги реакцію (3.2), згідно з якою стабільні сполуки MgTi_2O_5 і FeTiO_3 і проводимо триангуляцію даної системи (рис. 3.5).

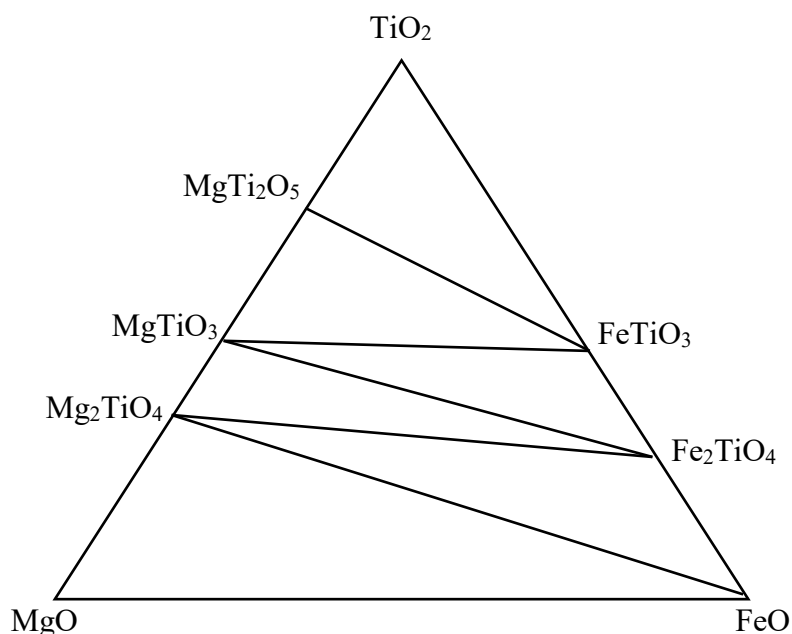


Рисунок 3.3 – Триангуляція системи $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ до температури 1115 К

Субсолідусна будова системи $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ складно організована та характеризується фазовою мінливістю. Вище 1115 К реалізується твердофазна взаємодія з перебудовою конод $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ на $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3$. До 1413 К псевдобрукіт не стабільний і тверді розчини псевдобрукітового типу можуть утворюватися лише на основі карроїту, що має подібний вид кристалічної решітки. Магнезіоферитові тверді розчини співіснують з кванділітом і не стабільні в комбінації з ульвошпінеллю.

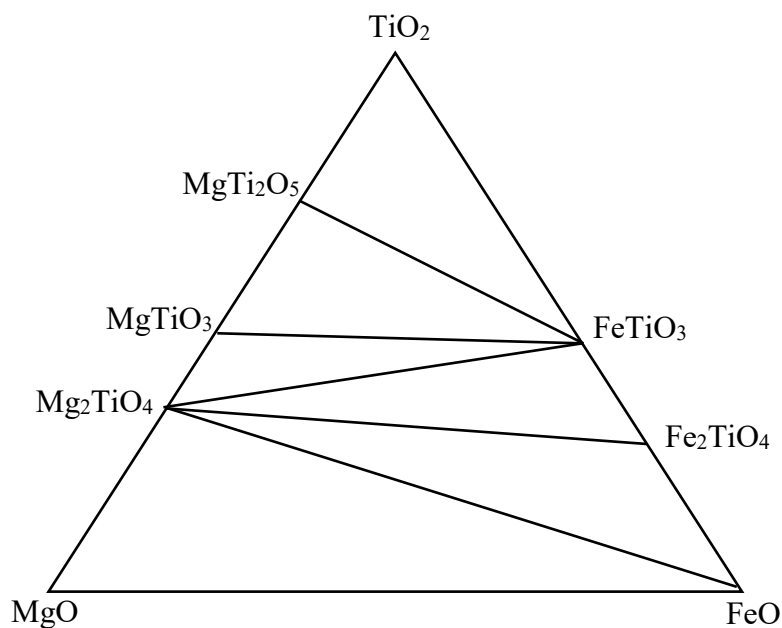


Рисунок 3.4 – Триангуляція системи FeO – MgO – TiO₂
в температурному інтервалі 1115–1413 К

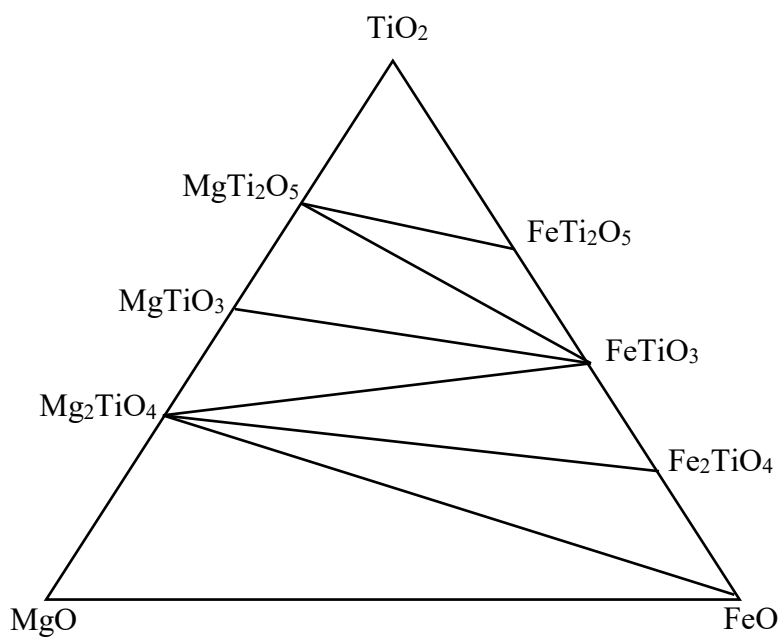


Рисунок 3.5 – Триангуляція системи FeO – MgO – TiO₂
вище температури 1413 К

В результаті проведеного термодинамічного аналізу системи MgO – FeO – TiO₂ встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах [192, 201, 202]:

I – до температури 1115 К співіснують такі комбінації фаз: TiO₂ – FeTiO₃,

$\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$, $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. Відповідно, система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 4) $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, 6) $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$;

II – в інтервалі температур 1115 – 1413 К відбувається перебудова коннод, а саме зникає коннода $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ та з'являється $-\text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, що вносить відповідні зміни до розбиття системи на елементарні трикутники: 1) $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 4) $\text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, 6) $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$;

III – вище температури 1413 К зміни в термодинамічній фазовій рівновазі системи обумовлено стабільністю псевдобрукіта FeTi_2O_5 , що вносить такі зміни: зникає коннода $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ і додаються конноди: $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, що розбиває систему на сім елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, 3) $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 4) $\text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, 7) $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$.

Результати розбиття системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [106, 168]: $X_I = 1 + 5 = 6$; $X_{II} = 1 + 5 = 6$; $X_{III} = 1 + 6 = 7$.

Через відсутність в системі потрійних сполук топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників у всіх температурних інтервалах є пряма лінія.

Для характеристики субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ зроблено розрахунок довжин коннод (L), результати якого представлені у табл. 3.6.

З табл. 3.6 видно, що довжина коннод максимальної та мінімальної ($\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ і $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, відповідно) зберігаються в усьому

температурному інтервалі субсолідуса ($\text{MgO} - \text{FeO}$ не враховували, так як вона збігається зі стороною концентраційного трикутника системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$). Співіснування $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ вказує на наявність протяжної області співіснуючих фаз, що мають кристалічну структуру кубічного типу.

Таблиця 3.6 – Довжини коннод системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| № | Позначення конноди | L, % |
|--------------------------------------|---|------|
| 1 | 2 | 3 |
| до температури 1115 К | | |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO}$ | 1000 |
| 2 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 866 |
| 3 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 585 |
| 4 | $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 557 |
| 5 | $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 500 |
| 6 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ | 474 |
| 7 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$ | 422 |
| 8 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 412 |
| 9 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 357 |
| 10 | $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 200 |
| 11 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 169 |
| 12 | $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 167 |
| 13 | $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ | 133 |
| в інтервалі температур 1115 – 1413 К | | |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO}$ | 1000 |
| 2 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 866 |
| 3 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 585 |
| 4 | $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 500 |
| 5 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 488 |
| 6 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ | 474 |
| 7 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$ | 422 |
| 8 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 412 |
| 9 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 357 |
| 10 | $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 200 |

Закінчення табл. 3.6

| 1 | 2 | 3 |
|-------------------------|---|------|
| 11 | FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 169 |
| 12 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 167 |
| 13 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 133 |
| вище температури 1413 К | | |
| 1 | MgO – FeO | 1000 |
| 2 | Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 866 |
| 3 | Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 585 |
| 4 | MgO – Mg ₂ TiO ₄ | 500 |
| 5 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 488 |
| 6 | FeTiO ₃ – MgTiO ₃ | 422 |
| 7 | MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 412 |
| 8 | Fe ₂ TiO ₄ – FeO | 357 |
| 9 | TiO ₂ – FeTi ₂ O ₅ | 310 |
| 10 | MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 272 |
| 11 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 200 |
| 12 | FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 169 |
| 13 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 167 |
| 14 | FeTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 164 |
| 15 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 133 |

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови системи і її фаз, що включають площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max}/L_{\min}), площу областей, в яких існують фази, ймовірність існування фаз в системі MgO – FeO – TiO₂ наведено в табл. 3.7, 3.8.

З наведених результатів видно, що найбільшою площею відрізняється елементарний трикутник MgO – FeO – Mg₂TiO₄ (500). Він також має найменший ступінь асиметрії (2,000) протягом усього температурного інтервалу. Однак, наявність FeO обмежує використання його для отримання вогнетривких матеріалів, що пов'язано з можливістю окиснення оксиду заліза в складі цих матеріалів, тобто переходу FeO у Fe₂O₃ зі збільшенням об'єму до 26 % і, як наслідок, руйнування цілісності вогнетриву.

Таблиця 3.7 – Характеристика елементарних трикутників системи MgO – FeO – TiO₂

| № | Елементарний трикутник | Площа, % | Ступінь асиметрії |
|--------------------------------------|--|----------|-------------------|
| до температури 1115 К | | | |
| 1 | TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 95 | 2,370 |
| 2 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 63 | 3,172 |
| 3 | FeTiO ₃ – MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 56 | 3,296 |
| 4 | MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 107 | 3,502 |
| 5 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 179 | 2,426 |
| 6 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 500 | 2,000 |
| Σ | | 1000 | – |
| max | | 500 | 3,502 |
| min | | 56 | 2,000 |
| в інтервалі температур 1115 – 1413 К | | | |
| 1 | TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 95 | 2,370 |
| 2 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 63 | 3,172 |
| 3 | MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 79 | 2,922 |
| 4 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 84 | 3,462 |
| 5 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 179 | 2,426 |
| 6 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 500 | 2,000 |
| Σ | | 1000 | – |
| max | | 500 | 3,462 |
| min | | 63 | 2,000 |
| вище температури 1413 К | | | |
| 1 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 62 | 1,550 |
| 2 | FeTi ₂ O ₅ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 33 | 2,512 |
| 3 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 63 | 3,172 |
| 4 | MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 79 | 2,922 |
| 5 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 84 | 3,462 |
| 6 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 179 | 2,426 |
| 7 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 500 | 2,000 |
| Σ | | 1000 | – |
| max | | 500 | 3,172 |
| min | | 33 | 1,550 |

Елементарний трикутник $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ в порівнянні з іншими елементарними трикутниками (за винятком $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$) має найбільшу площу (179) і середню ступінь асиметрії (2,426), що вказує на відсутність необхідності в точному дозуванні компонентів і ретельності їх змішування. У цьому трикутнику співіснують такі цінні шпінельні фази як Fe_2TiO_4 (ульвошпінель) – Mg_2TiO_4 (кванділіт), причому кванділіт має найбільшу ймовірність існування (0,262 до температури 1115 К, а вище цієї температури – 0,281), а ульвошпінель також має відносно високу ступінь існування в порівнянні з іншими подвійними сполуками системи виключаючи кванділіт (0,114 до температури 1115 К, а вище цієї температури – 0,087).

Таблиця 3.8 – Геометро-топологічна характеристика фаз системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

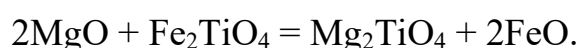
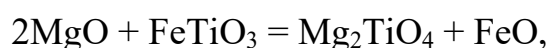
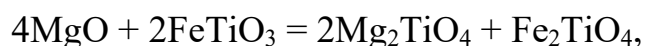
| Сполука | Зі скількома фазами співіснує | У скількох трикутниках існує | Площа існування, S_i , % | Можливість існування, ω |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| до температури 1115 К | | | | |
| MgO | 2 | 1 | 500 | 0,167 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 95 | 0,032 |
| FeO | 3 | 2 | 679 | 0,226 |
| Mg ₂ TiO ₄ | 4 | 3 | 786 | 0,262 |
| MgTiO ₃ | 4 | 3 | 226 | 0,075 |
| MgTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 158 | 0,053 |
| FeTiO ₃ | 4 | 3 | 214 | 0,071 |
| Fe ₂ TiO ₄ | 4 | 3 | 342 | 0,114 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 786 | 0,262 |
| min | | | 95 | 0,032 |
| в інтервалі температур 1115 – 1413 К | | | | |
| MgO | 2 | 1 | 500 | 0,167 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 95 | 0,032 |
| FeO | 3 | 2 | 679 | 0,226 |

Закінчення табл. 3.8

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------------|---|---|------|-------|
| Mg ₂ TiO ₄ | 5 | 4 | 842 | 0,281 |
| MgTiO ₃ | 3 | 2 | 142 | 0,047 |
| MgTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 158 | 0,053 |
| FeTiO ₃ | 5 | 4 | 321 | 0,107 |
| Fe ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 263 | 0,087 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 842 | 0,281 |
| min | | | 95 | 0,032 |
| вище температури 1413 К | | | | |
| MgO | 2 | 1 | 500 | 0,167 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 62 | 0,021 |
| FeO | 3 | 2 | 679 | 0,226 |
| Mg ₂ TiO ₄ | 5 | 4 | 842 | 0,281 |
| MgTiO ₃ | 3 | 2 | 142 | 0,047 |
| MgTi ₂ O ₅ | 4 | 3 | 158 | 0,053 |
| FeTiO ₃ | 5 | 4 | 259 | 0,086 |
| Fe ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 263 | 0,087 |
| FeTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 95 | 0,032 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 842 | 0,281 |
| min | | | 62 | 0,021 |

Вище температури 1115 К представляє інтерес ще один елементарний трикутник FeTiO₃ – Mg₂TiO₄ – Fe₂TiO₄, який має меншу площу, ніж попередні два, але найбільшу в порівнянні з іншими (84), хоча має високу ступінь асиметрії, що вказує на необхідність чіткого дотримання всіх технологічних параметрів масопідготовчих операцій. Фази, які входять до його складу, мають найбільшу ймовірність існування, виключаючи вихідні компоненти MgO та FeO (в температурному інтервалі 1115 – 1413 К: 0,107, 0,281 і 0,087, відповідно, для FeTiO₃, Mg₂TiO₄ і Fe₂TiO₄; вище температури 1413 К: 0,086, 0,281 і 0,087, відповідно, для FeTiO₃, Mg₂TiO₄ і Fe₂TiO₄).

У концентраційній області системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, що обмежена елементарним трикутником $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, раціонально розробляти нові види периклазошпінельних вогнетривів з підвищеною термостійкістю. Підвищення термостійкості для таких вогнетривів можна досягти за рахунок організації мікротріщинуватості структури через відмінності коефіцієнтів лінійного розширення периклазу (MgO) і титаномagneїєвої шпінелі (Mg_2TiO_4). При цьому слід виключити наявність вільного FeO у складі вихідної шихти: цього можна досягти застосуванням реакційнозпікаючих зв'язок, в яких FeO знаходиться в складі подвійних сполук – ільменіт (FeTiO_3) або ульвошпінель (Fe_2TiO_4). Фактично склад реакційнозпікаючих зв'язок повинен належати концентраційним областям, які відповідають елементарним трикутникам $\text{FeTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ і $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, а валовий склад шихти для периклазошпінельних вогнетривів – елементарному трикутнику $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. У такому випадку при випалюванні буде формуватися рівноважна комбінація фаз: тверді розчини FeO у MgO і кванділіт. Реакційне спікання буде підтримуватися протіканням твердофазних реакцій:

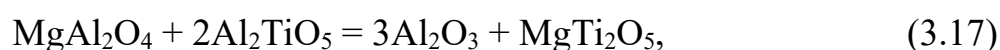
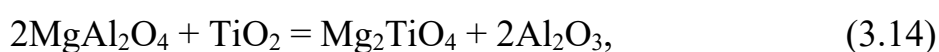
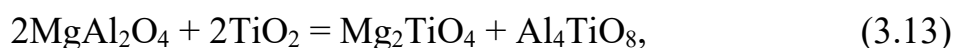
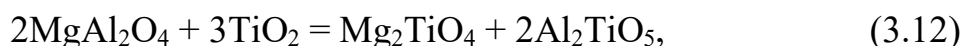
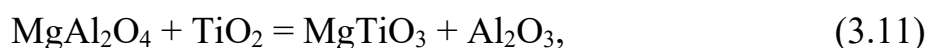
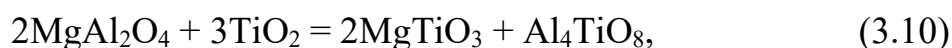
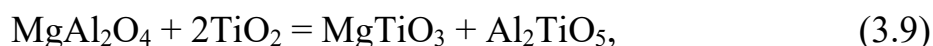
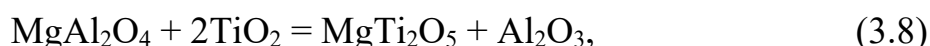
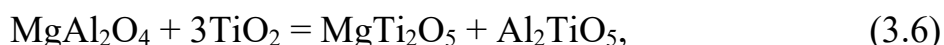
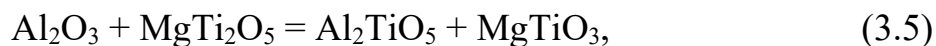


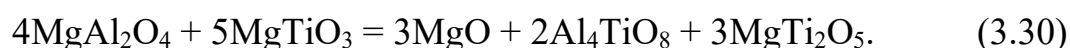
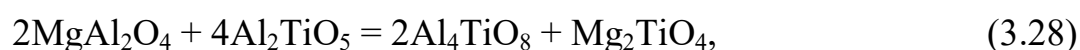
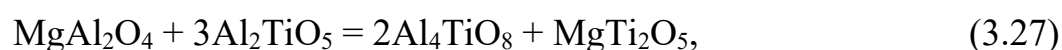
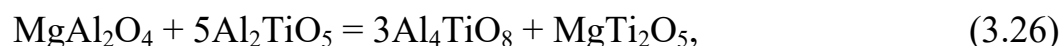
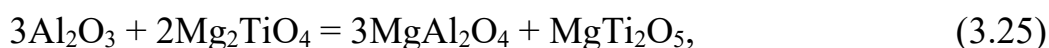
Таким чином, результати субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ надають дослідникам важливу інформацію для вибору раціональних технологічних операцій і параметрів проведення процесів синтезу вогнетривких матеріалів в цій системі з наперед заданим фазовим складом. Для розробки нових видів периклазошпінельних вогнетривів з підвищеною термостійкістю раціонально використовувати концентраційну область системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, яка обмежена елементарним трикутником $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ [203].

3.1.3 Термодинамічні дослідження в системі MgO – Al₂O₃ – TiO₂

В даному дослідженні розрахунок зміни вільної енергії Гіббса від температури $\Delta G = f(T)$ виконувалися з кроком 100 К для інтервалу 800 – 1900 К, який не включає область температурної стабільності Al₄TiO₈ (2076 – 2114 К) [115], однак враховували цю сполуку під час складання модельних реакцій. При цьому виходили з гіпотези, що тенденція поведінки залежності $\Delta G = f(T)$ для таких реакцій виявиться однозначною і буде достатньою для адекватних висновків про стабільність відповідних комбінацій фаз. Розрахунки виконувалися для твердофазних реакцій типу «2 = 2» і «2 = 3», відповідно до термодинамічних даних сполук, які представлені в табл. 3.1. Для низькотемпературного інтервалу (до 1300 К) враховували термодинамічні дані для поліморфної модифікації TiO₂ – анатаз, а при більш високих температурах – рутил.

У табл. 3.9 представлені результати розрахунків для 26 досліджуваних реакцій:





Таблиця 3.9 – Результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса для реакцій системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$

| № реакції | ΔG , кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|--|----------|----------|----------|--------|----------|----------|
| | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 1900 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 3.5 | – | – | – | 0,715 | -0,558 | -1,640 | -2,094 |
| 3.6** | – | – | – | 4,459 | 4,025 | 3,129 | 2,484 |
| 3.7** | – | – | – | – | – | -129,484 | -145,566 |
| 3.8* | -106,866 | -124,409 | -143,450 | -163,683 | – | – | – |
| 3.8** | – | – | – | -0,702 | -0,308 | -0,228 | -0,322 |
| 3.9** | – | – | – | 0,013 | -0,867 | -1,868 | -2,416 |
| 3.10** | – | – | – | – | – | -139,481 | -155,370 |
| 3.11* | -57,037 | -66,189 | -76,144 | -86,639 | – | – | – |
| 3.11** | – | – | – | -5,149 | -5,102 | -5,226 | -5,223 |
| 3.12** | – | – | – | 19,675 | 15,322 | 10,427 | 7,849 |
| 3.13** | – | – | – | – | – | -125,271 | -142,687 |
| 3.14* | -35,824 | -47,031 | -59,216 | -72,140 | – | – | – |
| 3.14** | – | – | – | 9,349 | 6,653 | 3,756 | 2,234 |

Закінчення табл. 3.9

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| 3.15** | – | – | – | 29,314 | 29,667 | 30,088 | 30,320 |
| 3.16** | – | – | – | – | – | -75,568 | -89,896 |
| 3.17 | – | – | – | -11,027 | -8,978 | -6,944 | -5,936 |
| 3.18 | – | – | – | -10,312 | -9,536 | -8,584 | -8,031 |
| 3.19 | – | – | – | 4,187 | 2,318 | 0,398 | -0,572 |
| 3.20 | – | – | – | – | – | 257,828 | 289,522 |
| 3.21 | – | – | – | – | – | 123,801 | 139,698 |
| 3.22 | – | – | – | – | – | 132,784 | 147,157 |
| 3.23** | – | – | – | 3,054 | 3,407 | 2,673 | 1,840 |
| 3.24 | -21,213 | -19,157 | -16,928 | -14,499 | -11,855 | -8,982 | -7,458 |
| 3.25 | -35,218 | -30,345 | -25,017 | -19,402 | -13,615 | -7,740 | -4,791 |
| 3.26 | – | – | – | – | – | -404,102 | -229,125 |
| 3.27 | – | – | – | – | – | -273,356 | -303,490 |
| 3.28 | – | – | – | – | – | -396,760 | -443,761 |
| 3.29 | – | – | – | – | – | -105,656 | -120,216 |
| 3.30 | – | – | – | – | – | -140,464 | -174,482 |

Примітка: * використовували термодинамічні дані анатазу, ** рутилу

За результатами розрахунків фазові рівноваги в низькотемпературному інтервалі, в якому тіаліт Al_2TiO_5 і недостатньо підтверджена сполука Al_4TiO_8 не існують (1537 і 2076 К, відповідні межі стабільності), а TiO_2 існує в поліморфній модифікації – анатаз (умовно розраховували до 1400 К), встановлюється в реакціях (3.8), (3.11), (3.14), (3.24) і (3.25) (табл. 3.9). У реакціях (3.8), (3.11) і (3.14) значення ΔG до 1400 К негативні, що вказує на термодинамічну перевагу їх протікання в прямому напрямку і стабільність парних комбінацій фаз в продуктах взаємодії. Відповідно, корунд (Al_2O_3) повинен співіснувати з карроїтом (MgTi_2O_5), гейкелітом (MgTiO_3) і кванділітом (Mg_2TiO_4). Однак, комбінації Al_2O_3 і Mg_2TiO_4 перешкоджає більш стабільна за реакцією (3.24) комбінація MgAl_2O_4 і MgTiO_3 .

Також відзначимо, що реакція (3.11) більш термодинамічно переважна (табл. 3.9) у порівнянні з конкурентною реакцією (3.25), тому що комбінація MgAl_2O_4 і MgTi_2O_5 не стабільна. Узагальнюючи, встановлюємо всі стабільні двофазні комбінації: Al_2O_3 і MgTi_2O_5 , Al_2O_3 і MgTiO_3 , MgTiO_3 і MgAl_2O_4 , Mg_2TiO_4 і MgAl_2O_4 . Ці двофазні комбінації зумовлюють триангуляцію (рис. 3.6) досліджуваної системи за температури до 1400 К на 5 елементарних трикутників, вершини яких визначають всі стабільні потрійні комбінації фаз.

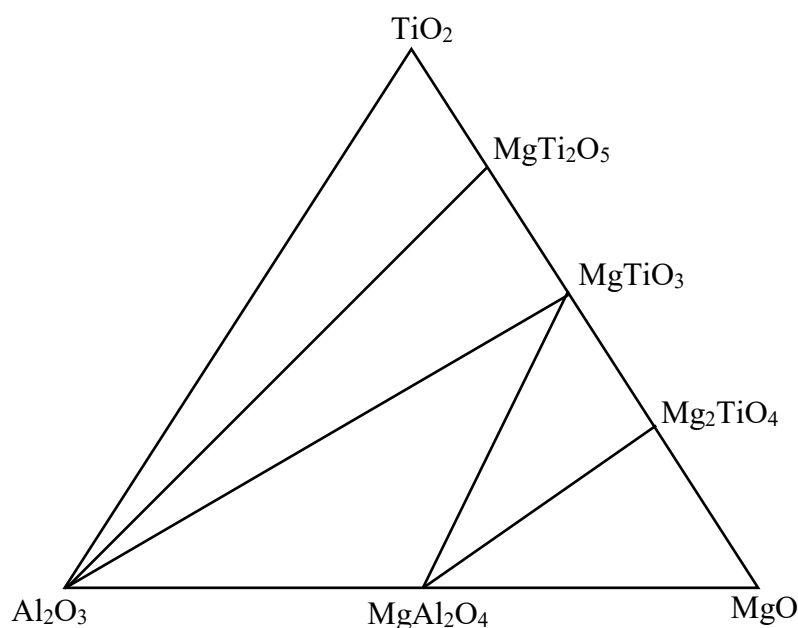
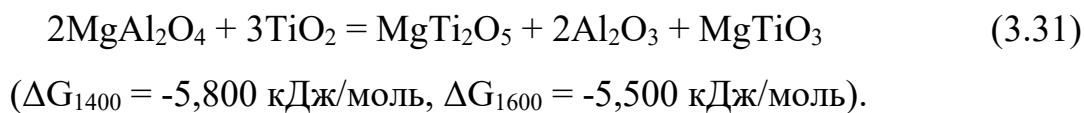


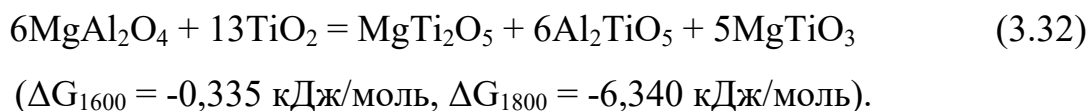
Рисунок 3.6 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ до 1573 К

В температурному інтервалі вище 1400 К фазовий перехід анатаз \rightarrow рутил завершено, і ситуація з рівновагою реакції (3.14) кардинально змінюється, термодинамічно переважно зворотний напрямок протікання і співіснування вихідних сполук MgAl_2O_4 і TiO_2 . Однак, встановлення співіснування цієї комбінації фаз перешкоджає стабільності трифазної комбінації Al_2O_3 , MgTiO_3 і MgTi_2O_5 (рис. 3.6). Дійсно, алгебраїчне підсумовування реакцій (3.8) та (3.11) і відповідне підсумовування значень ΔG вказує на перевагу співіснування продуктів взаємодії, а не вихідних сполук:



Зазначені обставини забезпечують стабільність усіх дво- і трифазних рівноваг та незмінність триангуляції системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (рис. 3.6) до 1537 К.

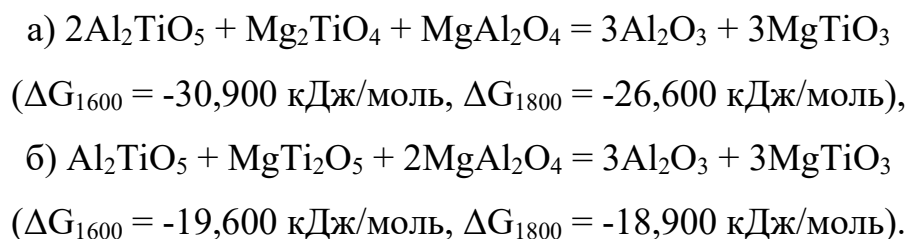
В температурному інтервалі вище 1537 К слід враховувати наявність в досліджуваній системі тіаліт і фазові рівноваги з його участю (реакції (3.5), (3.6), (3.9), (3.12), (3.15), (3.17), (3.19)). У реакціях (3.6), (3.12), (3.15) відзначаються позитивні значення ΔG , що вказує на можливість співіснування MgAl_2O_4 і TiO_2 . Однак, реакція (3.9) термодинамічно можлива у прямому напрямку і, незважаючи на невелике значення ΔG , забезпечує ефективну конкуренцію співіснування комбінації фаз MgAl_2O_4 і TiO_2 за рахунок встановлення стабільності трифазної комбінації:



Від'ємне значення ΔG для реакцій (3.17), (3.18), також не порушують стабільність комбінацій корунду з MgTi_2O_5 і MgTiO_3 , а комбінація Al_2O_3 і Mg_2TiO_4 не стабільна за реакцією (3.19) через меншу її термодинамічну перевагу в порівнянні з реакцією (3.24).

Звертає на себе увагу реакція (3.5), в якій більш переважне співіснування продуктів взаємодії. Тому комбінація Al_2O_3 і MgTi_2O_5 , що співіснує в інтервалі температур до 1537 К, поступається більш стабільній комбінації фаз Al_2TiO_5 і MgTiO_3 (рис. 3.7).

Стабільність комбінації Al_2O_3 і MgTiO_3 перевірена й підтверджена розрахунками ΔG твердофазних реакцій:



За умови існування сполуки Al_4TiO_8 вище 2076 К, фазові рівноваги в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ встановлюються в твердофазних реакціях обміну за участю цієї сполуки (табл. 3.9). У всіх цих реакціях термодинамічно вигідно попарне співіснування Al_4TiO_8 з усіма титанатами магнію, периклазом і алюмомагнезійною шпінеллю. Відповідно, усі стабільні двофазні комбінації визначено цією обставиною. З комбінацій фаз, які співіснували в інтервалі температур до 2076 К, зберігає стабільність Al_2TiO_5 і MgTi_2O_5 (рис. 3.8).

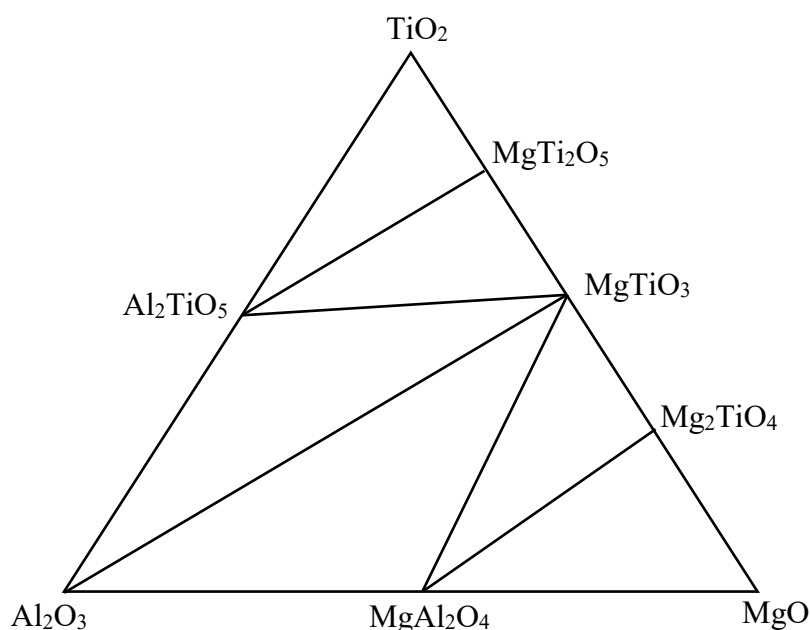


Рисунок 3.7 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1573 – 2076 К

Таким чином, триангуляція системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ зазнає змін у трьох температурних інтервалах [192, 204]:

I – до температури 1537 К термодинамічно стабільними є сполуки: Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MgTi_2O_5 , MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , MgAl_2O_4 ; співіснують такі комбінації

фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (917), $\text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (882), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$ (694), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на п'ять елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$, 4) $\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;

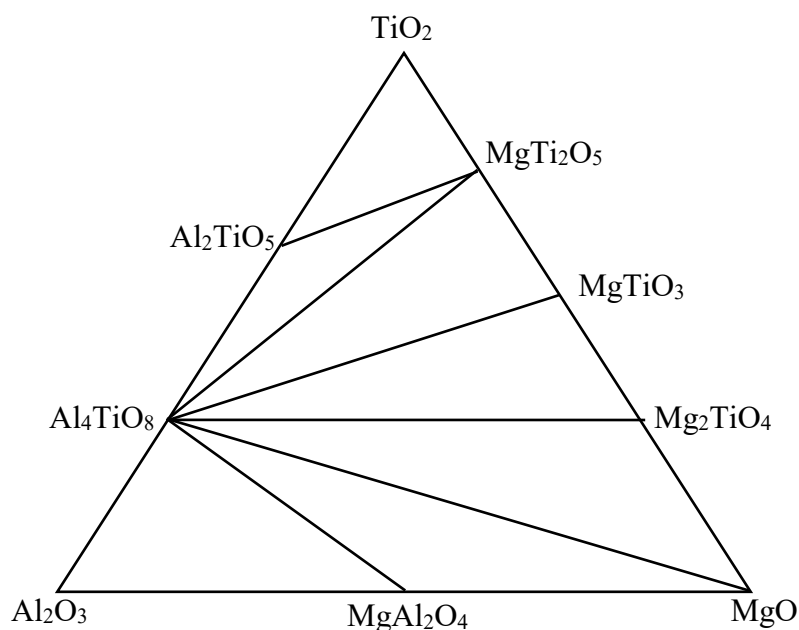


Рис. 3.8. Субсолидусне строєння системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ вище 2076 К

II – в інтервалі температур 1537 – 2076 К: вище температури 1537 К з'являється ще одна термодинамічно стабільна сполука тіаліт (Al_2TiO_5), яка вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (882), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (694), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (492), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3$ (488), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (440), $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); відповідно система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3 -$

Al_2O_3 , 4) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, 5) $\text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$,
6) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$;

III – вище температури 2076 К умовно враховуємо сполуку Al_4TiO_8 , яка є термодинамічно стабільною вище даної температури, відповідно до цього йде перебудова коннод системи: $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgO}$ (893), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (719), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (642), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (638), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTiO}_3$ (622), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$ (500), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (492), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (282), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (282), $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (281), $\text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (200), $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (167), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (158), $\text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ (133), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); що вносить значні зміни до розділення системи на елементарні трикутники: 1) $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$, 3) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$, 4) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgO}$, 6) $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, 7) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Результати розбиття системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [106, 168]: $X_I = 1 + 4 = 5$, $X_{II} = 1 + 5 = 6$, $X_{III} = 1 + 6 = 7$, де X_i – кількість елементарних трикутників.

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}), площа областей, в яких існують фази, ймовірність існування фаз, наведені в табл. 3.10, 3.11.

Аналіз отриманих результатів показав, що до температури 2076 К найбільшу площу має елементарний трикутник $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ і у нього відзначається середня ступінь асиметрії (див. табл. 3.10). Також алюмагnezіальна шпінель має найбільшу ймовірність існування (0,223). Тому в цій концентраційній області можна прогнозувати склади шихт шпінельвміщуючих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками [205].

Таблиця 3.10 – Характеристика елементарних трикутників системи MgO – FeO – Al₂O₃

| № | Елементарний трикутник | Площа, ‰ | Ступінь асиметрії |
|--------------------------------------|--|----------|-------------------|
| до температури 1537 К | | | |
| 1 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 200 | 5,000 |
| 2 | Al ₂ O ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 133 | 6,894 |
| 3 | Al ₂ O ₃ – MgAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ | 187 | 1,271 |
| 4 | MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 120 | 4,156 |
| 5 | Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – MgO | 360 | 2,270 |
| ∑ | | 1000 | – |
| max | | 360 | 6,894 |
| min | | 120 | 1,271 |
| в інтервалі температур 1537 – 2076 К | | | |
| 1 | TiO ₂ – Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ | 112 | 2,800 |
| 2 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 74 | 3,699 |
| 3 | Al ₂ TiO ₅ – MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 147 | 2,005 |
| 4 | Al ₂ O ₃ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ | 187 | 1,271 |
| 5 | MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 120 | 4,156 |
| 6 | Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – MgO | 360 | 2,270 |
| ∑ | | 1000 | – |
| max | | 360 | 4,156 |
| min | | 74 | 1,271 |
| вище температури 2076 К | | | |
| 1 | TiO ₂ – Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ | 112 | 2,800 |
| 2 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ – Al ₄ TiO ₈ | 32 | 4,063 |
| 3 | Al ₄ TiO ₈ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 95 | 4,827 |
| 4 | Al ₄ TiO ₈ – MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 120 | 3,820 |
| 5 | Al ₄ TiO ₈ – Mg ₂ TiO ₄ – MgO | 359 | 1,786 |
| 6 | Al ₄ TiO ₈ – MgO – MgAl ₂ O ₄ | 203 | 3,178 |
| 7 | Al ₂ O ₃ – Al ₄ TiO ₈ – MgAl ₂ O ₄ | 79 | 2,550 |
| ∑ | | 1000 | – |
| max | | 359 | 4,827 |
| min | | 32 | 1,786 |

В розглянутому елементарному трикутнику присутні лише сполуки з кубічною кристалічною решіткою, що надає їм ізотропності та, наряду з різницею у термічних коефіцієнтів лінійного розширення, – дозволяє розраховувати на отримання матеріалів з мікротріщинуватою структурою. Саме така структура потрібна для запобігання розповсюдження тріщин та досягнення високої термостійкості.

Таблиця 3.11 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи

| Сполука | Зі скількома фазами співіснує | У скількох трикутниках існує | Площа існування, S_i , % | Ймовірність існування, ω |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| до температури 1537 К | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 4 | 3 | 520 | 0,172 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 200 | 0,067 |
| MgO | 2 | 1 | 360 | 0,120 |
| MgTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 333 | 0,111 |
| MgTiO ₃ | 4 | 3 | 440 | 0,147 |
| Mg ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 480 | 0,160 |
| MgAl ₂ O ₄ | 4 | 3 | 667 | 0,223 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 667 | 0,223 |
| min | | | 200 | 0,067 |
| в інтервалі температур 1537 – 2076 К | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 3 | 2 | 334 | 0,111 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 112 | 0,037 |
| MgO | 2 | 1 | 360 | 0,120 |
| MgTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 186 | 0,062 |
| MgTiO ₃ | 5 | 4 | 528 | 0,176 |
| Mg ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 480 | 0,160 |
| MgAl ₂ O ₄ | 4 | 3 | 667 | 0,223 |
| Al ₂ TiO ₅ | 4 | 3 | 333 | 0,111 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 667 | 0,223 |
| min | | | 112 | 0,037 |

Закінчення табл. 3.11

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------------|---|---|------|-------|
| вище температури 2076 К | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 1 | 79 | 0,026 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 112 | 0,037 |
| MgO | 3 | 2 | 562 | 0,187 |
| MgTi ₂ O ₅ | 4 | 3 | 239 | 0,080 |
| MgTiO ₃ | 3 | 2 | 215 | 0,072 |
| Mg ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 479 | 0,160 |
| MgAl ₂ O ₄ | 3 | 2 | 282 | 0,094 |
| Al ₄ TiO ₈ | 7 | 6 | 888 | 0,296 |
| Al ₂ TiO ₅ | 3 | 2 | 144 | 0,048 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| max | | | 888 | 0,296 |
| min | | | 79 | 0,026 |

До температури 1537 К найменшу площу має елементарний трикутник MgTiO₃ – MgAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ і високий ступінь асиметрії. В температурному інтервалі 1537 – 2076 К найменшу площу має елементарний трикутник Al₂TiO₅ – MgTi₂O₅ – MgTiO₃ і високий ступінь асиметрії. Що вказує на необхідність застосування спеціальних технологічних прийомів масопідготовки для синтезу композиційних матеріалів в цих областях.

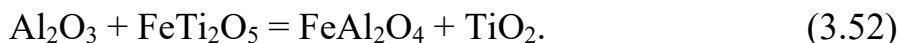
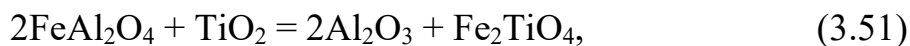
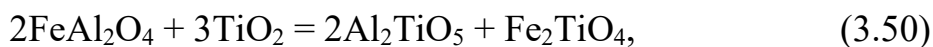
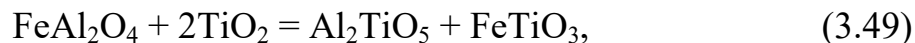
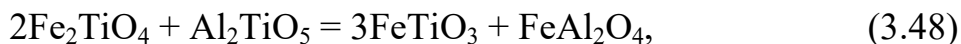
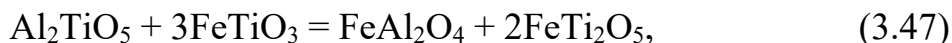
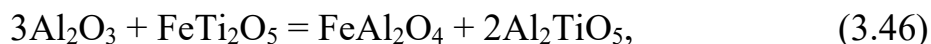
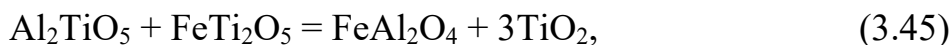
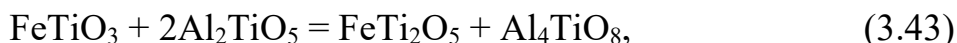
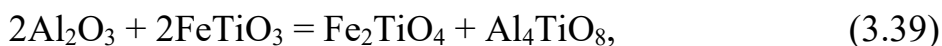
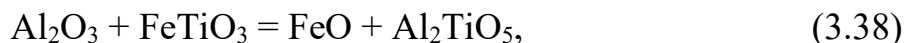
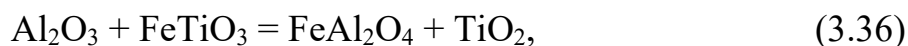
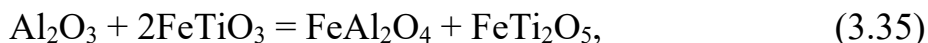
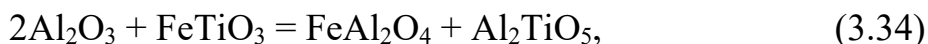
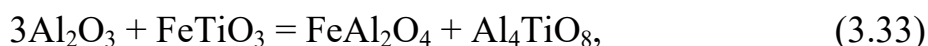
Елементарний трикутник, який привертає увагу, це TiO₂ – Al₂TiO₅ – MgTi₂O₅, в температурному інтервалі 1537 – 2076 К має середнє значення площі і доволі низький ступінь асиметрії. Тобто працюючи в цій концентраційній області не потрібно дотримуватися особливих умов синтезу. Цю область можна використовувати для отримання термостійких матеріалів на основі Al₂TiO₅ стабілізованого MgTi₂O₅.

Для підвищення термостійкості корундових вогнетривів та композиційних матеріалів за його участю доцільно використовувати область елементарного трикутника Al₂O₃ – MgTiO₃ – MgAl₂O₄, у якого середнє значення площі та найменший показник ступеня асиметрії.

Отриманні розрахункові данні вище температури 2076 К, в наслідок не доведення існування сполуки Al_4TiO_8 , мають рекомендований характер та потребують наступних теоретичних та практичних досліджень.

3.1.4 Термодинамічні дослідження в системі $FeO - TiO_2 - Al_2O_3$

Термодинамічний аналіз субсолідусної будови досліджуваної трикомпонентної системи проводився шляхом зіставлення величини зміни вільної енергії Гіббса, з використанням термодинамічних даних представлених в табл. 3.1, для наступних модельних реакцій обміну:



Для низькотемпературного інтервалу (до 1400 К) враховували термодинамічні дані для поліморфної модифікації TiO_2 – анатаз, а при більш високих температурах – рутил.

У табл. 3.12 представлені результати розрахунків значень зміни енергії Гіббса (ΔG) для твердофазних реакцій обміну в залежності від температури (Т, К).

Таблиця 3.12 – Результати розрахунку зміни величини вільної енергії Гіббса для реакцій системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

| № реакції | ΔG , кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|--|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 1900 |
| 3.33 | – | – | – | – | – | -134,198 | -149,324 |
| 3.34 | -4,728 | -3,969 | -3,414 | -2,835 | -2,279 | -1,780 | -1,560 |
| 3.35 | -13,643 | -10,378 | -7,088 | -3,790 | -0,493 | 2,801 | 4,446 |
| 3.36* | 40,445 | 50,675 | 61,770 | 73,492 | – | – | – |
| 3.36** | – | – | – | -7,998 | -6,614 | -5,138 | -4,367 |
| 3.37 | – | – | – | – | – | -120,179 | -136,612 |
| 3.38 | 23,039 | 20,869 | 18,713 | 16,560 | 14,402 | 12,237 | 11,151 |
| 3.39 | – | – | – | – | – | -106,178 | -122,732 |
| 3.40 | – | – | – | 28,945 | 27,996 | 26,238 | 25,031 |
| 3.41 | – | – | – | – | – | -136,999 | -157,771 |
| 3.42 | 9,215 | 6,408 | 3,673 | 0,955 | -1,786 | -4,582 | -6,007 |
| 3.43 | – | – | – | – | – | -127,835 | -141,756 |
| 3.44 | -32,588 | -32,826 | -32,600 | -31,781 | -30,276 | -28,019 | -26,591 |
| 3.45 | – | – | – | -17,354 | -17,054 | -16,418 | -15,969 |
| 3.46 | 4,787 | 2,438 | 0,258 | -1,880 | -4,066 | -6,362 | -7,568 |
| 3.47 | -22,858 | -16,786 | -10,761 | -4,745 | 1,293 | 7,383 | 10,453 |
| 3.48 | -60,748 | -61,682 | -61,786 | -60,726 | -58,273 | -54,258 | -51,623 |
| 3.49 | – | – | – | 13,160 | 10,948 | 8,497 | 7,175 |
| 3.50 | – | – | – | 50,104 | 45,560 | 39,874 | 36,574 |
| 3.51* | -7,857 | -17,849 | -29,170 | -41,711 | – | – | – |
| 3.51** | – | – | – | 39,779 | 36,891 | 33,158 | 30,959 |
| 3.52* | 94,534 | 11,729 | 130,629 | 150,775 | – | – | – |
| 3.52** | – | – | – | -12,205 | -12,735 | -13,079 | -13,182 |

Примітка: * використовували термодинамічні дані для анатазу, ** – рутилу

Результати розрахунків (табл. 3.12) для деяких реакцій показують зміну знака функції $\Delta G = f(T)$, що свідчить про оборотності відповідних реакцій і складність процесів у субсолідусі досліджуваної системи. Наявність фазового переходу анатаз – рутил (за [106] фазовий перехід реконструктивного типу, що реалізується в інтервалі 893 – 1373 К із зменшенням об'єму на 8 %, тому що за 1270 К $\rho_{\text{анатазу}} = 4,05$, а $\rho_{\text{рутилу}} = 4,21$ г/см³), стабільність псевдобрукіту лише вище 1413 К, а також тіаліту і Al_4TiO_8 – лише вище 1573 К і 2073 К обумовлюють необхідність виділити умовну низькотемпературну область (до 1413 К) і проаналізувати фазові рівноваги в системі без псевдобрукіта і тіаліта.

Фазові рівноваги в температурному інтервалі до 1413 К, коли FeTi_2O_5 , Al_2TiO_5 і Al_4TiO_8 в системі відсутні та TiO_2 знаходиться в поліморфній модифікації анатаз, визначаються в твердофазних реакціях обміну (3.36), (3.44), (3.51) (табл. 3.12). Реакція (3.36) найбільш термодинамічно можлива і забезпечує стабільність комбінації вихідних сполук Al_2O_3 і FeTiO_3 (позитивні і максимальні за модулем значення ΔG), за реакцією (3.44) стабільніша комбінація сполук в продуктах взаємодії: FeAl_2O_4 і FeTiO_3 (реакція (3.51) термодинамічно менш вигідна). Термодинамічна стабільність комбінації герциніт – ульвошпінель при цьому безальтернативна (рис. 3.9).

В температурному інтервалі 1413 – 1537 К вже стабільний псевдобрукіт, але ще не стабільні Al_2TiO_5 і Al_4TiO_8 , а TiO_2 існує в поліморфній модифікації – рутилу. Тому слід додатково до раніше проаналізованих фазових рівноваг додати вплив реакцій (3.36), (3.52), (3.51) через участь в них TiO_2 в модифікації рутилу. У реакціях (3.36), (3.52), (3.51) встановлюється співіснування герциніту і рутилу; реакція (3.35) термодинамічно можлива в прямому напрямку і стабільна комбінація сполук в продуктах взаємодії FeAl_2O_4 і FeTi_2O_5 ; реакція (3.44) як і раніше забезпечує співіснування герциніту і ільменіту, що автоматично встановлює стабільність комбінації герциніт – ульвошпінель. Зазначені двофазні рівноваги однозначно визначають усі стабільні трифазні комбінації (рис. 3.10), які відрізняються від існуючих в більш низькотемпературному інтервалі (рис. 3.9).

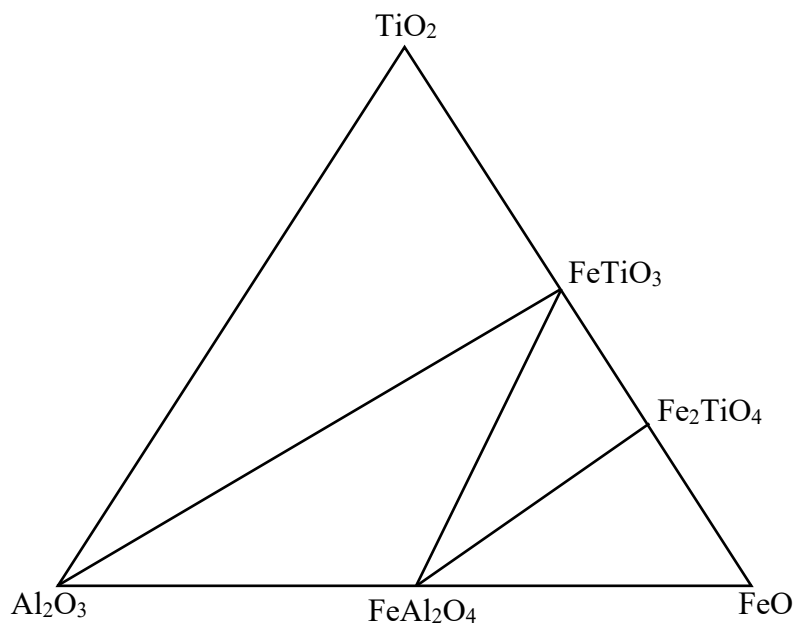


Рисунок 3.9 – Триангуляція системи FeO – TiO₂ – Al₂O₃ до 1413 К

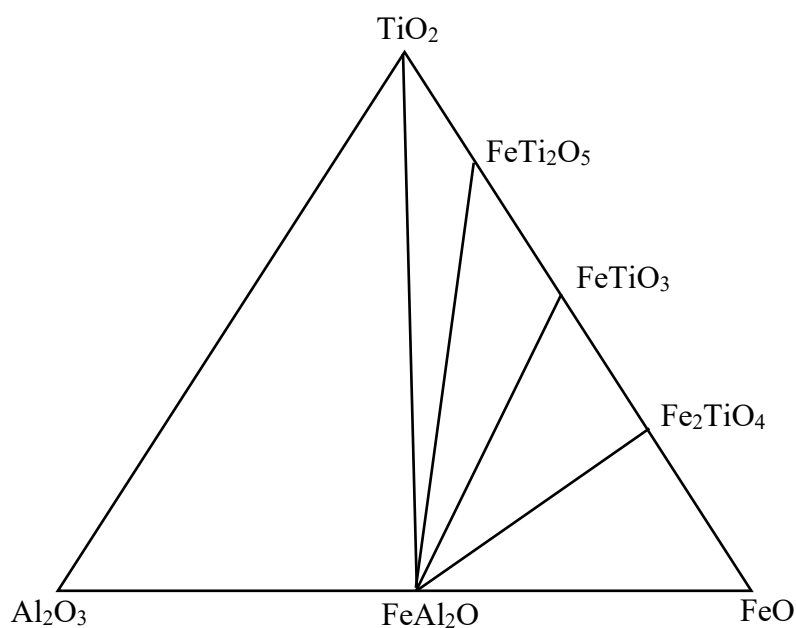


Рисунок 3.10 – Триангуляція системи FeO – TiO₂ – Al₂O₃
в температурному інтервалі 1413 – 1537 К

Вище 1537 К стабільний тіаліт і під час аналізу фазових рівноваг слід врахувати і реакції з його участю (табл. 3.12). Результати розрахунків ΔG для таких реакцій вказують на співіснування рутилу з герцинітом (реакції (3.45), (3.49) і (3.50)). Зберігається така тенденція і в інших реакціях (3.36), (3.51) і (3.52). У разі стабільності комбінації TiO₂ і FeAl₂O₄, безальтернативна і

стабільність комбінації FeAl_2O_4 і Al_2TiO_5 , що повністю характеризує усі дво- і трифазні рівноваги в субсолідусній будові системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.11).

Однак, слід перевірити співіснування TiO_2 і FeAl_2O_4 , тому що в результатах розрахунку (табл. 3.12) присутні дані про розвиток реакцій в напрямках, які забезпечують конкретні комбінації фаз. Для спростування співіснування досить виявити реакцію, що протікає в напрямку протилежному утворенню комбінації TiO_2 і FeAl_2O_4 , в т.ч. у складі трифазної комбінації. Звернемо увагу на оборотні реакції (3.42) і (3.47), які здатні сполучатися [167] і сумарно забезпечують механізм реакції (3.35). У свою чергу, реакція (3.35) вище 1630 К забезпечує стабільність комбінації Al_2TiO_5 і FeTiO_3 в порівнянні з FeAl_2O_4 і FeTi_2O_5 , яка повинна бути стабільна у разі співіснування FeAl_2O_4 і TiO_2 (рис. 3.11).

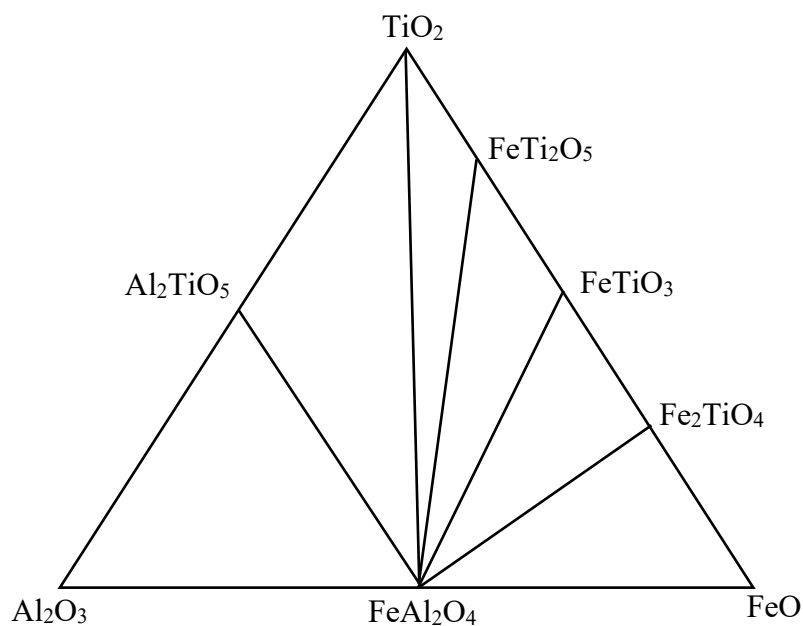
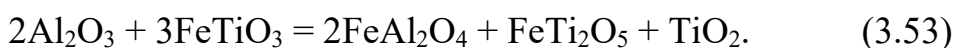


Рисунок 3.11 – Триангуляція системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1537 – 1630 К

Звернемо також увагу на реакцію (3.52), яка може доповнювати механізм взаємодії реакції (3.35) і забезпечити реакцію типу «2 = 3»:



Реакція (3.53) обернена за 1630 К і вище цієї температури термодинамічно вигідний зворотній напрямок розвитку взаємодії, тобто Al_2O_3 і FeTiO_3 більш стабільна комбінація в порівнянні з трифазною комбінацією продуктів, в яких присутня аналізована комбінація FeAl_2O_4 і TiO_2 . Тому комбінація FeAl_2O_4 і TiO_2 вище 1630 К стає нестабільною і співіснує Al_2O_3 і FeTiO_3 . Механізм реакції (3.53) вище 1630 К реалізується через первинну втрату стійкості комбінації FeAl_2O_4 і FeTi_2O_5 , які за реакцією (3.35) реагують до утворення Al_2O_3 і FeTiO_3 . Енергетика цього процесу здатна подолати термодинамічну невідповідність реакції (3.52), яка йде «в гору» через взаємодію FeAl_2O_4 і TiO_2 до утворення Al_2O_3 і FeTi_2O_5 , що і завершує дестабілізацію трифазної комбінації FeAl_2O_4 , FeTi_2O_5 і TiO_2 . У цьому процесі спряженість реакцій (3.35) і (3.52) реалізується за рахунок своєрідного каталітичного впливу FeTi_2O_5 .

Після встановлення стабільності корунду і ільменіту вище 1630 К (в природних мінеральних асоціаціях така комбінація фаз відзначається [106], що додатково свідчить про співіснування Al_2O_3 і FeTiO_3) досить порівняти стабільність комбінацій Al_2O_3 і FeTi_2O_5 по відношенню до Al_2TiO_5 і FeTi_2O_5 . За вище розглянута реакція (3.47) більш термодинамічно переважна стабільність Al_2TiO_5 і FeTi_2O_5 . Відповідно, в температурному інтервалі 1537 – 1630 К зберігається субсолідусна будова системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.11), а вище 1630 К змінюється (рис. 3.12).

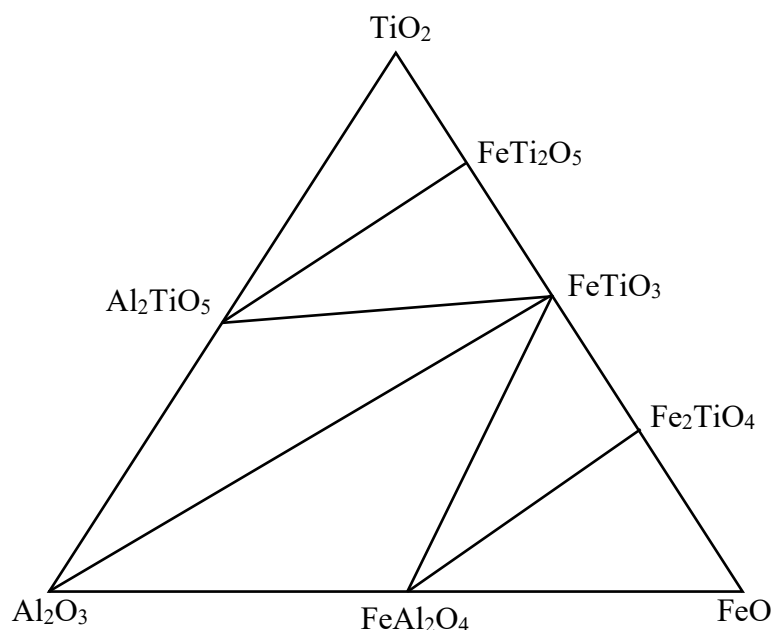


Рисунок 3.12 – Триангуляція системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1630 – 2076 К

В температурному інтервалі вище 2076 К допускаємо наявність стехіометричної сполуки Al_4TiO_8 з термодинамічними характеристиками [115]. Результати розрахунків ΔG для реакцій за участю Al_4TiO_8 (табл. 3.12) однозначно вказують на його максимальну термодинамічну стабільність в комбінаціях з усіма титанатами заліза, вюститом і герцинітом. При цьому стабільність комбінацій фаз Al_2TiO_5 і FeTi_2O_5 , FeAl_2O_4 і Al_4TiO_8 реалізується автоматично (рис. 3.13).

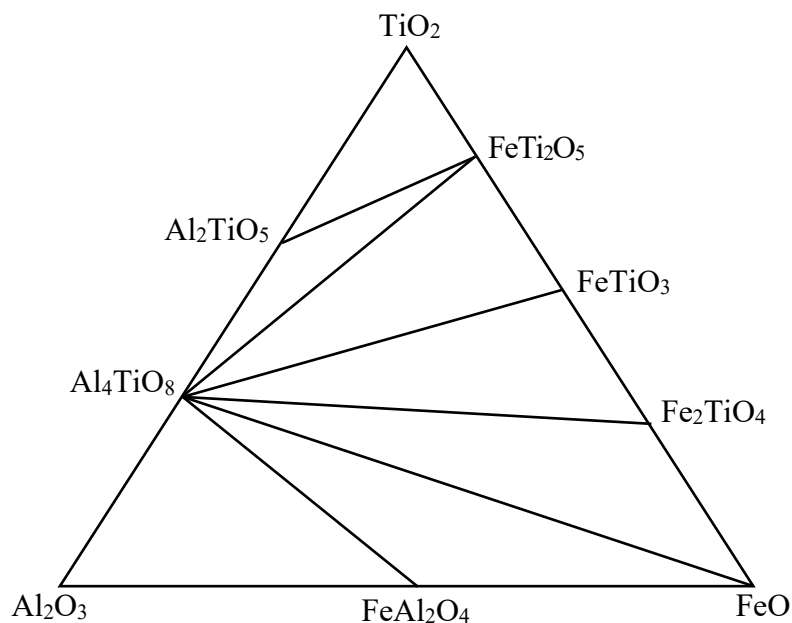


Рисунок 3.13 – Триангуляція системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі вище 2076 К

Таким чином, встановлено, що розбиття системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на елементарні трикутники зазнає змін у п'яти температурних інтервалах [192, 206]:

I – до температури 1413 К термодинамічно стабільними є фази: Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , FeTiO_3 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 ; співіснують такі комбінації фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ (866), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ (474), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на чотири елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 3) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 4) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

II – в інтервалі температур 1413 – 1537 К: вище температури 1413 К з'являється ще одна термодинамічно стабільна фаза псевдобрукіт (FeTi_2O_5) та відбувається фазовий перехід анатаз – рутил (для спрощення розрахунків приймаємо ~ 1413 К), що вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (870), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (644), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на п'ять елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 2) $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 3) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, 4) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

III – в інтервалі температур 1537 – 1630 К: вище температури 1537 К термодинамічно стабільна фаза тіаліт (Al_2TiO_5), яка вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ (870), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (644), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{TiO}_2$ (560), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (440), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (428), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$, 3) $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 4) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

IV – в інтервалі температур 1630 – 2076 К: відбувається перебудова коннод і співіснують наступні комбінації фаз: $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (866), $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (588), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$ (522), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (486), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (440), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$, 2) $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

V – вище температури 2076 К – вище температури 2076 К умовно враховуємо фазу Al_4TiO_8 , яка є термодинамічно стабільною вище даної температури, відповідно до цього йде перебудова коннод системи: $Al_4TiO_8 - FeO$ (893), $Al_4TiO_8 - Fe_2TiO_4$ (684), $Al_4TiO_8 - FeTiO_3$ (632), $Al_4TiO_8 - FeTi_2O_5$ (624), $FeAl_2O_4 - FeO$ (586), $TiO_2 - Al_2TiO_5$ (560), $FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5$ (486), $Al_2O_3 - FeAl_2O_4$ (414), $Al_4TiO_8 - FeAl_2O_4$ (366), $FeO - Fe_2TiO_4$ (357), $FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5$ (310), $Al_2O_3 - Al_4TiO_8$ (282), $Fe_2TiO_4 - FeTiO_3$ (169), $FeTiO_3 - FeTi_2O_5$ (164), $Al_4TiO_8 - Al_2TiO_5$ (158), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на сім елементарних трикутників: 1) $Al_2O_3 - Al_4TiO_8 - FeAl_2O_4$, 2) $FeAl_2O_4 - Al_4TiO_8 - FeO$, 3) $FeO - Al_4TiO_8 - Fe_2TiO_4$, 4) $Fe_2TiO_4 - Al_4TiO_8 - FeTiO_3$, 5) $FeTiO_3 - Al_4TiO_8 - FeTi_2O_5$, 6) $FeTi_2O_5 - Al_4TiO_8 - Al_2TiO_5$, 7) $TiO_2 - FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5$.

Результати розбиття системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [192, 204]: $X_I = 1 + 3 = 4$, $X_{II} = 1 + 4 = 5$, $X_{III} = 1 + 5 = 6$, $X_{IV} = 1 + 5 = 6$, $X_V = 1 + 6 = 7$, де X_i – кількість елементарних трикутників.

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{max} / L_{min}), площа областей, в яких існують фази та ймовірність існування фаз, наведені в табл. 3.13, 3.14.

Таблиця 3.13 – Характеристика елементарних трикутників системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

| № | Елементарний трикутник | Площа, % | Ступінь асиметрії |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| до температури 1413 К | | | |
| 1 | $Al_2O_3 - TiO_2 - FeTiO_3$ | 474 (max) | 2,109 |
| 2 | $Al_2O_3 - FeTiO_3 - FeAl_2O_4$ | 218 | 2,092 |
| 3 | $FeTiO_3 - FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4$ | 99 (min) | 3,302 (max) |
| 4 | $FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4 - FeO$ | 209 | 1,641 |
| Σ | | 1000 | – |

Закінчення табл. 3.13

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|---|-----------|-------------|
| у температурному інтервалі 1413 – 1537 К | | | |
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 414 (max) | 2,415 |
| 2 | $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 182 | 2,806 |
| 3 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 96 (min) | 3,927 (max) |
| 4 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 99 | 3,302 |
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 209 | 1,641 (min) |
| Σ | | 1000 | – |
| у температурному інтервалі 1537 – 1630 К | | | |
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 182 | 1,063 (min) |
| 2 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ | 232 (max) | 2,033 |
| 3 | $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 182 | 2,806 |
| 4 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 96 (min) | 3,927 (max) |
| 5 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 99 | 3,302 |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 209 | 1,641 |
| Σ | | 1000 | – |
| у температурному інтервалі 1630 – 2076 К | | | |
| 1 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 174 | 1,806 |
| 2 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 92 (min) | 3,183 |
| 3 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 209 | 1,968 |
| 4 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 217 (max) | 2,092 |
| 5 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 99 | 3,302 (max) |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 209 | 1,641 (min) |
| Σ | | 1000 | – |
| вище температури 2076 К | | | |
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 117 | 1,468 (min) |
| 2 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeO}$ | 165 | 2,439 |
| 3 | $\text{FeO} - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 256 (max) | 2,501 |
| 4 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTiO}_3$ | 121 | 4,047 (max) |
| 5 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 118 | 3,854 |
| 6 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 49 (min) | 3,949 |
| 7 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 174 | 1,806 |
| Σ | | 1000 | – |

Аналіз отриманих результатів розрахунків геометро-топологічних характеристик системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ показав, що до температури 2076 К

не змінним залишається елементарний трикутник $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, який має малу площу та високий ступінь асиметрії. Ще одним елементарним трикутником, який не змінюється, є $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ з відносно великою площею та достатньо малим ступенем асиметрії, а фаза FeAl_2O_4 вище температури 1413 К має найбільшу ймовірність існування, все це вказує на надійність прогнозування фазового складу синтезованих матеріалів у цій області та не вимагає особливих технологічних умов до точності дозування і часу гомогенізації прекурсорів.

Таблиця 3.14 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| Сполука | Зі скількома фазами співіснує | У скількох трикутниках існує | Площа існування, S_i , % | Ймовірність існування, ω |
|--|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| до температури 1413 К | | | | |
| Al_2O_3 | 3 | 2 | 692 | 0,231 |
| TiO_2 | 2 | 1 | 474 | 0,158 |
| FeO | 2 | 1 | 209 (min) | 0,069 (min) |
| FeTiO_3 | 4 | 3 | 791 (max) | 0,264 (max) |
| Fe_2TiO_4 | 3 | 2 | 308 | 0,103 |
| FeAl_2O_4 | 4 | 3 | 526 | 0,175 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| у температурному інтервалі 1413 – 1537 К | | | | |
| Al_2O_3 | 2 | 1 | 414 | 0,138 |
| TiO_2 | 3 | 2 | 596 | 0,199 |
| FeO | 2 | 1 | 209 | 0,069 |
| FeTi_2O_5 | 3 | 2 | 278 | 0,093 |
| FeTiO_3 | 3 | 2 | 195 (min) | 0,065 (min) |
| Fe_2TiO_4 | 3 | 2 | 308 | 0,103 |
| FeAl_2O_4 | 6 | 5 | 1000 (max) | 0,333 (max) |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| у температурному інтервалі 1537 – 1630 К | | | | |
| Al_2O_3 | 2 | 1 | 182 | 0,061 |
| TiO_2 | 3 | 2 | 414 | 0,138 |

Закінчення табл. 3.14

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|---|---|------------|-------------|
| FeO | 2 | 1 | 209 (min) | 0,069 (min) |
| Al ₂ TiO ₅ | 3 | 2 | 414 | 0,138 |
| FeTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 278 | 0,093 |
| FeTiO ₃ | 3 | 2 | 195 | 0,065 |
| Fe ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 308 | 0,103 |
| FeAl ₂ O ₄ | 7 | 6 | 1000 (max) | 0,333 (max) |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| у температурному інтервалі 1630 – 2076 К | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 3 | 2 | 426 | 0,142 |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 174 | 0,058 |
| FeO | 2 | 1 | 209 (min) | 0,069 (min) |
| Al ₂ TiO ₅ | 4 | 3 | 475 | 0,158 |
| FeTi ₂ O ₅ | 3 | 2 | 266 | 0,089 |
| FeTiO ₃ | 5 | 4 | 617 (max) | 0,206 (max) |
| Fe ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 308 | 0,103 |
| FeAl ₂ O ₄ | 4 | 3 | 525 | 0,175 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |
| вище температури 2076 К | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 1 | 117 (min) | 0,039 (min) |
| TiO ₂ | 2 | 1 | 174 | 0,058 |
| FeO | 3 | 2 | 421 | 0,140 |
| Al ₄ TiO ₈ | 7 | 6 | 826 (max) | 0,275 (max) |
| Al ₂ TiO ₅ | 3 | 2 | 223 | 0,074 |
| FeTi ₂ O ₅ | 4 | 3 | 341 | 0,114 |
| FeTiO ₃ | 3 | 2 | 239 | 0,080 |
| Fe ₂ TiO ₄ | 3 | 2 | 377 | 0,126 |
| FeAl ₂ O ₄ | 3 | 2 | 282 | 0,094 |
| Σ | | | 3000 | 1,000 |

Вище температури 1537 К викликають інтерес елементарні трикутники до складу яких входить тіаліт, на основі якого отримують матеріали з високою термостійкістю.

В температурному інтервалі 1537 – 1630 К найбільшу площу має

елементарний трикутник $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$, але вище температури 1630 К відбувається перебудова коннод. В цьому інтервалі дослідникам може бути цікавий елементарний трикутник $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$, що має найменшу площу і найбільший ступінь асиметрії. Звичайно можливо зробити додаткові розрахунки щодо приналежності складів до сумісної області двох елементарних трикутників $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ і $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$, але працюючи в цій області потрібно суворо дотримуватися спеціальних технологічних прийомів масопідготовки та синтезу.

Для корундових вогнетривів та матеріалів на його основі з підвищеною термостійкістю доцільно розрахувати приналежність складів до сумісної області $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (в температурному інтервалі 1537 – 1630 К) та $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (вище температури 1630 К).

Отриманні розрахункові данні вище температури 2076 К, в наслідок не доведення існування сполуки Al_4TiO_8 , мають рекомендований характер та потребують наступних теоретичних та практичних досліджень.

Таким чином, аналіз геометро-топологічних характеристик субсолідусної будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ показав, що вона складна, та змінюється в п'яти температурних інтервалах. Лише два елементарних трикутника не змінюються $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ та $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$. Прогнозування складів композиційних матеріалів з високою термостійкістю в інших областях потребує додаткових розрахунків та спеціальних вимог до масопідготовчих технологічних операцій [207].

3.2 Термодинамічні дослідження в системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

Система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ перспективна для отримання периклазошпінельних вогнетривів, що використовують для футерування обертових печей під час випалу цементного клінкеру, які відрізняються

високою стійкістю до хімічної корозії при впливі газового середовища і компонентів цементного клінкеру, добре набирають обмазку і здатні протистояти розтріскуванню під час термомеханічних напружень.

Проведено термодинамічний аналіз субсолідусного будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ шляхом зіставлення величин змін вільної енергії Гіббса в інтервалі температур 800 – 2076 К, з використанням термодинамічних даних представлених у табл. 3.1, для модельних твердофазних реакцій обміну [198, 201, 204, 206]. Розрахунок зміни вільної енергії Гіббса від температури дозволяє судити про напрямок протікання твердофазних реакцій і переваги утворення тих чи інших комбінацій фаз [167].

У трикомпонентній підсистемі $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ згідно з розрахунками зміни значень вільної енергії Гіббса (табл. 3.6) за реакцією (3.3) до температури 1115 К стабільна комбінація вихідних сполук MgTiO_3 та Fe_2TiO_4 . Величини зміни вільної енергії Гіббса для реакції (3.4) негативні в усьому температурному інтервалі (табл. 3.6), що свідчить про стабільність комбінації фаз Mg_2TiO_4 і FeO у продуктах взаємодії.

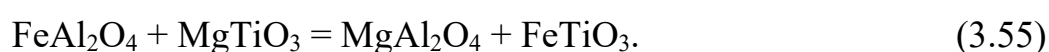
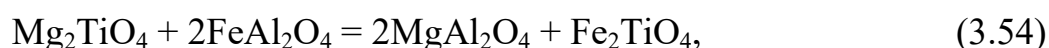
У підсистемі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ єдиною реакцією, яка визначає субсолідусну будову, є (3.1). Вона оборотна за температури 1141 К (табл. 3.2) і до цієї температури стабільна комбінація фаз MgO і FeAl_2O_4 .

У підсистемі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ реакція (3.36*) найбільш термодинамічно можлива і забезпечує стабільність комбінацій вихідних сполук Al_2O_3 і FeTiO_3 (позитивні і максимальні за модулем значення ΔG згідно табл. 3.12), за реакцією (3.44) більш стабільна комбінація сполук у продуктах взаємодії: FeAl_2O_4 і FeTiO_3 (негативні значення ΔG у всьому досліджуваному температурному інтервалі (див. табл. 3.1)).

Будова підсистеми $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ у низькотемпературній області (до поліморфного перетворення анатаз – рутил) визначають реакції (3.8*), (3.11*), (3.24). В реакціях (3.8*), (3.11*) значення ΔG до 1400 К негативні (табл. 3.9), що вказує на термодинамічну перевагу їх протікання в прямому напрямку і на стабільність парних комбінацій сполук в продуктах взаємодії. Для реакції (3.24)

значення ΔG негативні в усьому температурному інтервалі. Таким чином, встановлюємо стабільні двофазні комбінації: Al_2O_3 і MgTi_2O_5 , Al_2O_3 і MgTiO_3 , MgTiO_3 і MgAl_2O_4 , Mg_2TiO_4 і MgAl_2O_4 .

Для спрощення розрахунків першим температурним інтервалом для аналізу субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ визначаємо – 800 – 1141 К. Для тетраедрації досліджуваної системи ще необхідно врахувати наступні реакції:



Результати розрахунку ΔG для реакції (3.54) свідчать про термодинамічну стабільність вихідних сполук (табл. 3.15), що визначає наявність в субсолідусній будові системи «внутрішньої» конноди Mg_2TiO_4 і FeAl_2O_4 . Згідно позитивних значень ΔG для реакції (3.55) – співіснують вихідні сполуки (табл. 3.15), що встановлює «внутрішню» конноду $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$.

Таблиця 3.15 – Результати розрахунку зміни значень вільної енергії Гіббса в залежності від температури для реакцій (3.54), (3.55)

| № реакції | ΔG , кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 1900 |
| 3.54 | 27,966 | 29,182 | 30,046 | 30,429 | 30,237 | 29,402 | 28,725 |
| 3.55 | 16,592 | 15,513 | 14,374 | 13,147 | 11,816 | 10,365 | 9,591 |

Таким чином, при об'єднанні трикомпонентних підсистем в концентраційний тетраedr і при наявності двох «внутрішніх» коннод визначаємо у субсолідусній будові досліджуваної системи в температурному інтервалі 800 – 1141 К наявність 10 елементарних тетраедрів (рис. 3.14).

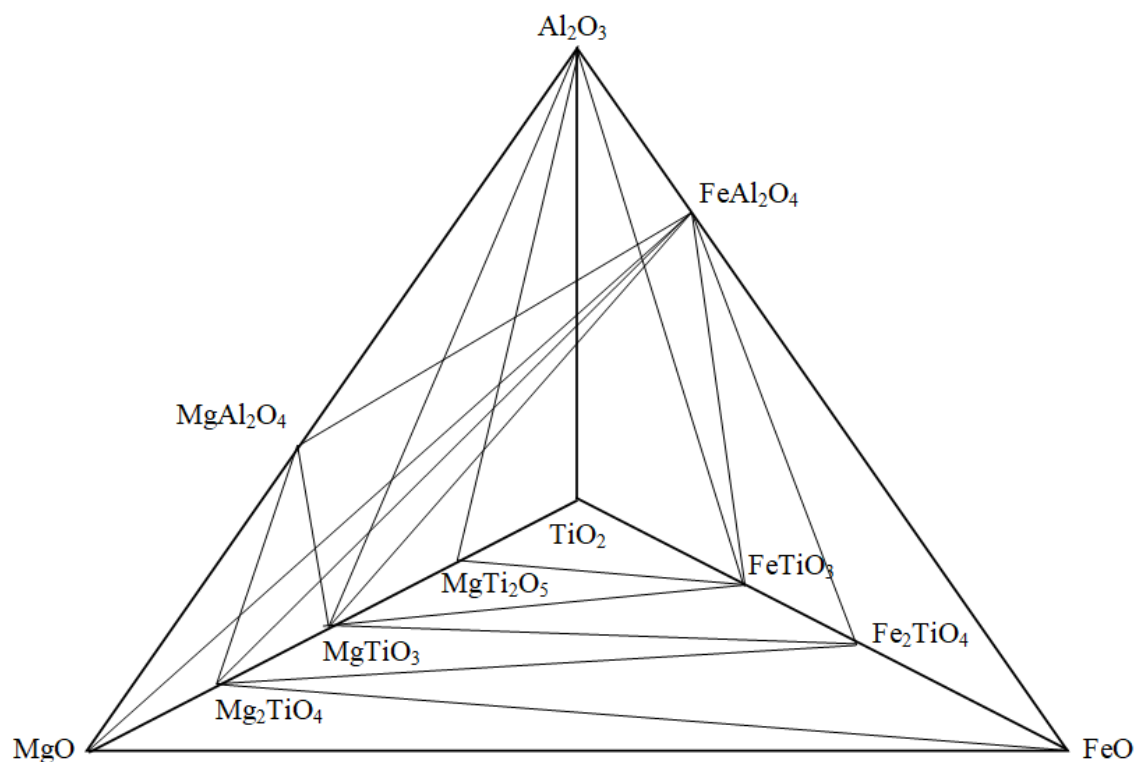


Рисунок 3.14 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 800 – 1141 К

В підсистемі $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ вище температури 1115 К відбувається перебудова коннод (реакція (3.3), табл. 3.6): $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ змінюється на $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 2\text{FeTiO}_3$. Вище температури 1141 К в підсистемі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ відповідно до рівняння (3.1) також відбувається перебудова коннод (табл. 3.2): зникає $\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ і з'являється $\text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$. Дані обставини вносять корективи до будови $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$. В потрібних підсистемах, до складу яких входить бінарна підсистема $\text{FeO} - \text{TiO}_2$, вище температури 1413 К необхідно враховувати таку сполуку, як псевдобрукіт (FeTi_2O_5), яка стабільна вище згаданої температури [136]. Також необхідно врахувати фазовий перехід анатаз – рутил і для спрощення розрахунків приймаємо його ~ 1413 К. Таким чином, другим температурним інтервалом для розгляду субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ приймаємо – 1141 – 1413 К. При об'єднанні усіх трикомпонентних підсистем в концентраційний тетраедр враховуємо реакції (3.54) і (3.55), які

визначають наявність двох «внутрішніх коннод» і чотирикомпонентна система розбивається на 10 елементарних тетраедрів (рис. 3.15).

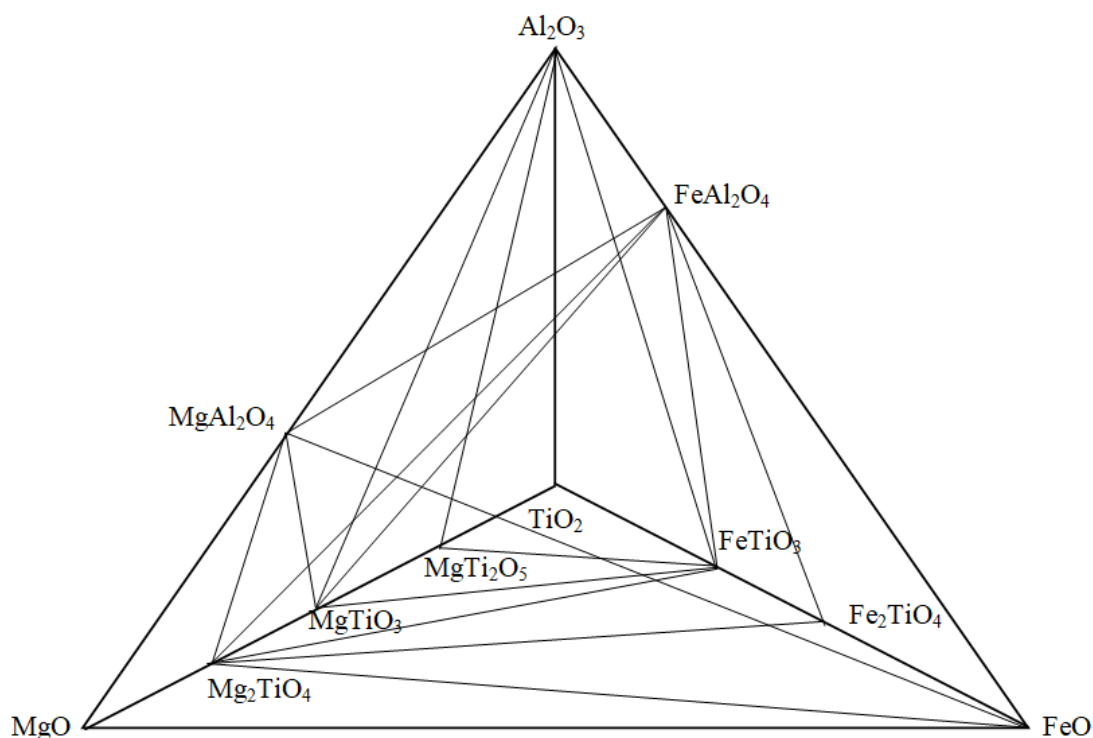
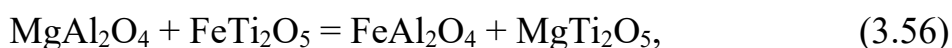


Рисунок 3.15 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1141 – 1413 К

У подальших дослідженнях враховуємо сполуку псевдобрукіт, яка вносить відповідні зміни до субсолідусної будови трикомпонентних підсистем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ та $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$. Вище температури 1413 К у підсистемі $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ беремо до уваги реакцію (3.2), згідно з якою (табл. 3.6) стабільна комбінація фаз MgTi_2O_5 та FeTiO_3 . У підсистемі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ враховуємо наступні реакції: (3.36), (3.51), (3.52) та (3.35).

В реакціях (3.36), (3.51), (3.52) (табл. 3.12) встановлюється співіснування герциніту (FeAl_2O_4) і рутилу (TiO_2), реакція (3.35) до температури 1630 К термодинамічно можлива в прямому напрямку і стабільна комбінація сполук в продуктах взаємодії FeAl_2O_4 і FeTi_2O_5 , реакція (3.44) забезпечує співіснування герциніту і ільменіту (FeTiO_3) (табл. 3.12), що автоматично встановлює стабільність комбінації герциніт – ульвошпінель.

Сполука тіаліт (Al_2TiO_5) стабільна вище температури 1537 К [117]. Виходячи зі стабільності псевдобрукіту та тіаліту, а також фазового переходу анатаз – рутил визначаємо наступний температурний інтервал у будові чотирикомпонентної системи – 1413 – 1537 К. Для визначення субсолідусної будови чотирикомпонентної системи в даному інтервалі враховуємо реакції (3.54) і (3.55), а також:



згідно з якою (табл. 3.16) встановлюється третя «внутрішня» коннода FeAl_2O_4 – MgTi_2O_5 .

Таблиця 3.16 – Результати розрахунку зміни значень вільної енергії Гіббса в залежності від температури для реакцій (3.56)

| № реакції | ΔG , кДж/моль, за температури, К | | | | | | |
|-----------|--|------|------|---------|---------|---------|---------|
| | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 1900 |
| 3.56 | – | – | – | -12,908 | -13,044 | -13,307 | -13,504 |

Відповідно система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1413 – 1537 К розбивається на 12 елементарних тетраедри (рис. 3.16).

Вище температури 1537 К тіаліт вносить зміни у будову підсистем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ і $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

В температурному інтервалі вище 1537 К в підсистемі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ слід враховувати реакції (3.9**), (3.18), (3.5). Відповідно до від'ємних показників ΔG (табл. 3.9) для реакції (3.9**) забезпечується стабільність комбінації фаз MgTiO_3 та Al_2TiO_5 , що також перевіряється реакцією (3.32).

Негативне значення ΔG для реакції (3.18) (табл. 3.9) не порушує стабільність комбінації Al_2O_3 з MgTiO_3 , яка також перевірена та підтверджена розрахунками ΔG твердофазних реакцій (а), (б).

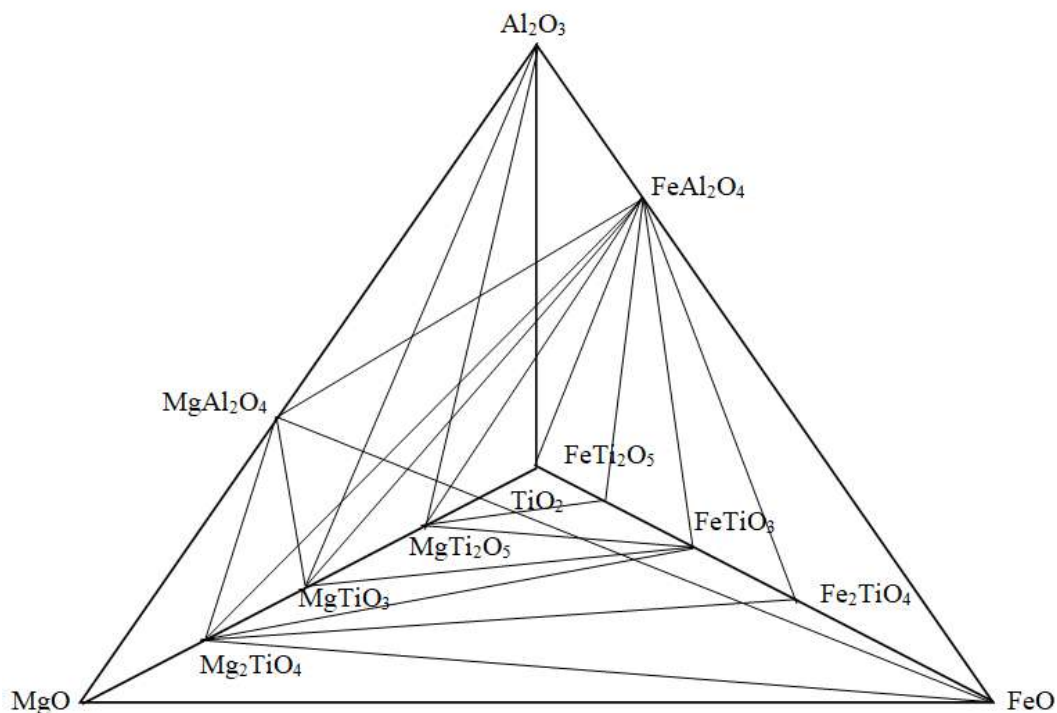


Рисунок 3.16 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1413 – 1537 К

За реакцією (3.5) відповідно до значень ΔG (табл. 3.9) стабільна комбінація фаз $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3$.

При аналізі фазової рівноваги в підсистемі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ також враховуємо вплив тіаліту. Результати розрахунків ΔG (табл. 3.12) для таких реакцій (3.45), (3.49), (3.50), вказують на співіснування рутилу з герцинітом. У разі стабільності комбінації TiO_2 і FeAl_2O_4 , безальтернативна і стабільна комбінація FeAl_2O_4 і Al_2TiO_5 .

Згідно реакції (3.35), яка описана вище до температури 1630 К стабільна комбінація сполук $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$.

Таким чином, четвертий температурний інтервал, в якому змінюється субсолідусна будова досліджуваної чотирикомпонентної системи – 1537 – 1630 К. Відповідно до реакцій (3.54) – (3.56) встановлюємо три «внутрішні» конноди: $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, що визначає розбиття системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ на 13 елементарних тетраєдрів (рис. 3.17).

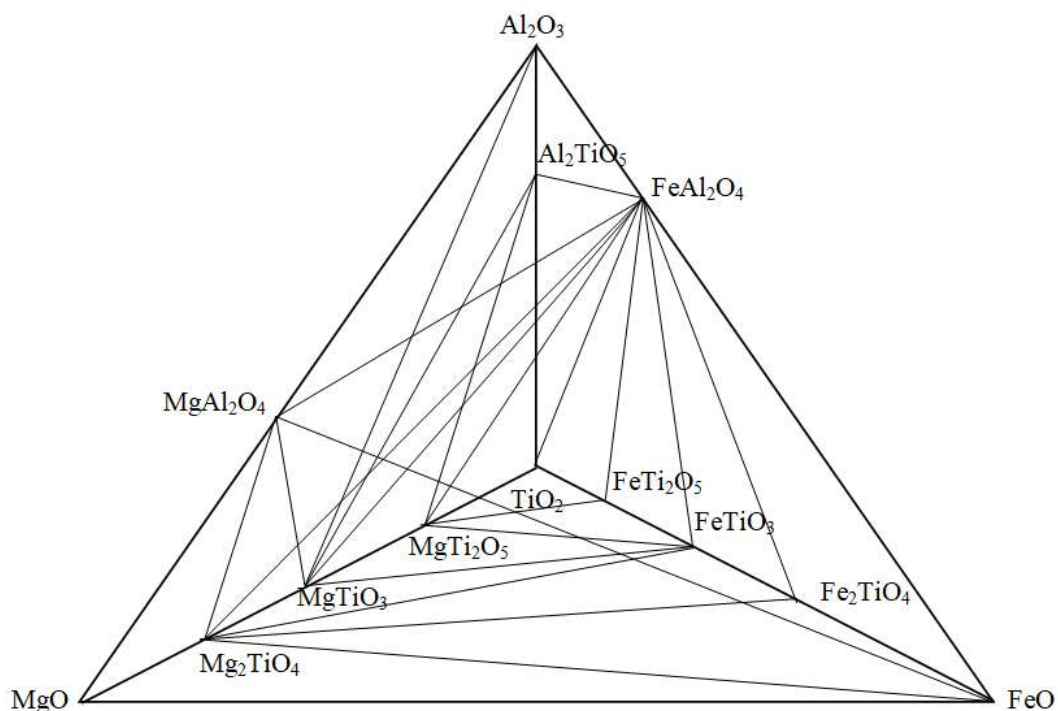


Рисунок 3.17 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1537 – 1630 К

Вище температури 2076 К припускаємо існування сполуки Al_4TiO_8 [115], що визначає п'ятий температурний інтервал – 1630 – 2076 К і шостий – вище температури 2076 К.

У температурному інтервалі 1630 – 2076 К беремо до уваги реакцію (3.35) згідно з якою (табл. 3.12) вище температури 1630 К співіснують фази Al_2O_3 і FeTiO_3 , що вносить свої зміни в субсолідусну будову трикомпонентної підсистеми $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, а як наслідок, змінюється перебудова досліджуваної чотирикомпонентної системи. В цьому випадку ми враховуємо реакції (3.55) і (3.54), що визначають наявність двох «внутрішніх» коннод і відповідно розбиття системи на 12 елементарних тетраедрів (рис. 3.18).

В температурному інтервалі вище 2076 К результати розрахунків ΔG (табл. 3.12) для реакцій за участю Al_4TiO_8 однозначно вказують на його максимальну термодинамічну стабільність в комбінаціях з усіма титанатами заліза (3.39), (3.41), (3.43), вюститом (3.37), герцинітом (3.33), титанатом магнію (3.26) – (3.28), периклазом (3.29) і алюмомагнезійальною шпінеллю (3.20).

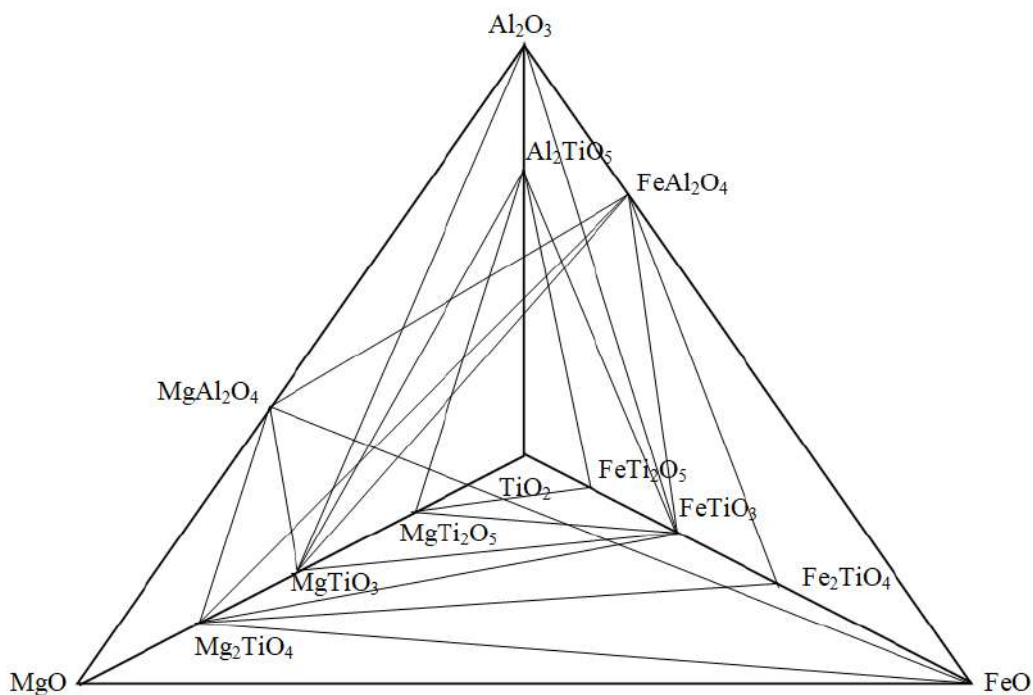


Рисунок 3.18 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1630 – 2076 К

Отже, чотирикомпонентна система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ розбивається на 11 елементарних тетраєдрів (3.19).

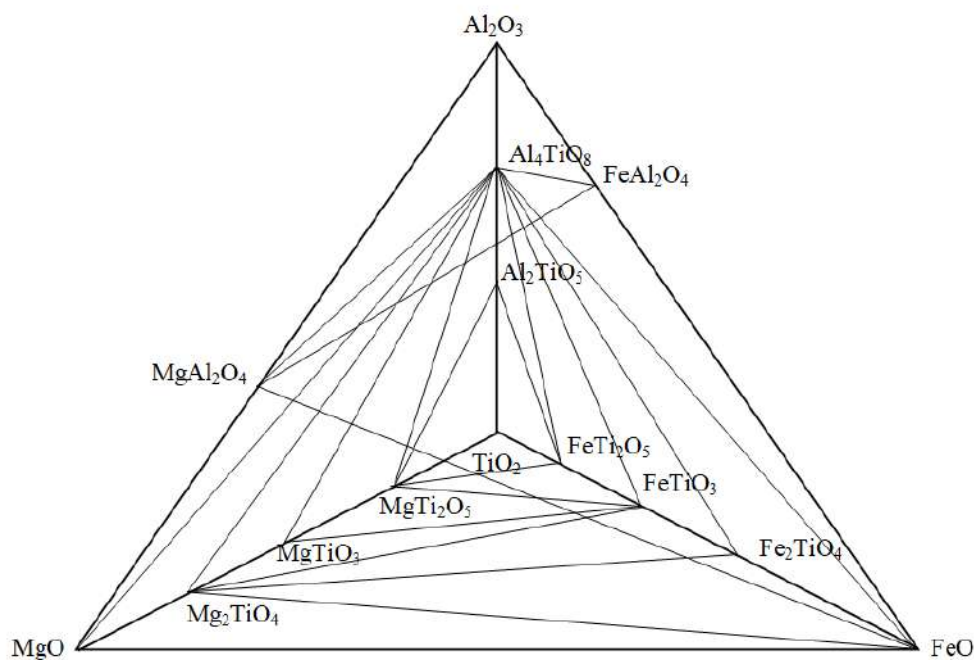


Рисунок 3.19 – Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ вище температури 2076 К

Таким чином, проведений термодинамічний аналіз реакцій, які лімітують субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, вказує на фазові зміни в даній системі, що відбувається в шести температурних інтервалах [208]:

I – 800 – 1141 К, в якому система розбивається на 11 елементарних тетраедрів;

II – 1141 – 1413 К, в якому система розбивається на 10 елементарних тетраедрів;

III – 1413 – 1537 К, в якому система розбивається на 12 елементарних тетраедрів;

IV – 1537 – 1630 К, в якому система розбивається на 13 елементарних тетраедрів;

V – 1630 – 2076 К, в якому система розбивається на 12 елементарних тетраедрів;

VI – вище 2076 К, в якому система розбивається на 11 елементарних тетраедрів.

Для кожного температурного інтервалу були розраховані геометро-топологічні характеристики $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ системи та її фаз: об'єми елементарних тетраедрів (V_i , %), довжини конод, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}) і ймовірність існування фаз. Для опису взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи побудовані топологічні графи для кожного температурного інтервалу. Перевірка правильності побудови за кількістю ребер топологічного графу проводилася за формулою Ейлера [166].

Відповідно до рис. 3.14 концентраційний тетраедр чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 800 – 1141 К має дві «внутрішні» коноди, що визначає наявність в ньому 10 елементарних тетраедрів, геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.17 – 3.19.

В даному температурному інтервалі найбільший об'єм має тетраедр $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ і найменший ступінь асиметрії. Тетраедри

$Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - MgO - MgAl_2O_4$ та $Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ також мають відносно великі об'єми і низькі ступеня асиметрії. До складу трьох цих тетраедрів входять важливі для периклазошпінельних вогнетривів фази: герцинит (володіє найбільшою ймовірністю існування і співіснує з найбільшою кількістю фаз), алюмомагнезіальна шпінель (ймовірність існування в порівнянні з іншими сполуками середня) і кванділіт (ймовірність існування відносно висока).

Таблиця 3.17 – Характеристика конод системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ до температури 1141 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини конод, L, % |
|-------------|--|
| MgO | FeO (1000), $FeAl_2O_4$ (870), $MgAl_2O_4$ (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | TiO_2 (1000), $MgTi_2O_5$ (917), $FeTiO_3$ (866), $MgTiO_3$ (882), $FeAl_2O_4$ (414), $MgAl_2O_4$ (281) |
| FeO | MgO (1000), Mg_2TiO_4 (866), $FeAl_2O_4$ (586), Fe_2TiO_4 (357) |
| TiO_2 | Al_2O_3 (1000), $FeTiO_3$ (474), $MgTi_2O_5$ (200) |
| $MgAl_2O_4$ | MgO (719), $MgTiO_3$ (694), Mg_2TiO_4 (638), $FeAl_2O_4$ (366), Al_2O_3 (281) |
| $FeAl_2O_4$ | MgO (870), $MgTiO_3$ (732), Mg_2TiO_4 (712), FeO (586), $FeTiO_3$ (558), Fe_2TiO_4 (512), Al_2O_3 (414), $MgAl_2O_4$ (366) |
| Fe_2TiO_4 | Mg_2TiO_4 (585), $MgTiO_3$ (555), $FeAl_2O_4$ (512), FeO (357), $FeTiO_3$ (169) |
| $FeTiO_3$ | Al_2O_3 (866), $FeAl_2O_4$ (558), TiO_2 (474), $MgTiO_3$ (422), $MgTi_2O_5$ (412), Fe_2TiO_4 (169) |
| $MgTi_2O_5$ | Al_2O_3 (917), $FeTiO_3$ (412), TiO_2 (200), $MgTiO_3$ (133) |
| $MgTiO_3$ | Al_2O_3 (882), $FeAl_2O_4$ (732), $MgAl_2O_4$ (694), Fe_2TiO_4 (555), $FeTiO_3$ (422), Mg_2TiO_4 (167), $MgTi_2O_5$ (133) |
| Mg_2TiO_4 | FeO (866), $FeAl_2O_4$ (712), $MgAl_2O_4$ (638), Fe_2TiO_4 (585), MgO (500), $MgTiO_3$ (167) |

Таблиця 3.18 – Елементарні тетраедри системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ до температури 1141 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, ‰ | Ступінь асиметрії |
|----------|--|-----------|-------------------|
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 94 | 5,000 |
| 2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3$ | 63 | 6,895 (max) |
| 3 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 149 | 2,377 |
| 4 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO} - \text{FeO}$ | 293 (max) | 2,000 (min) |
| 5 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 105 | 2,426 |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 50 | 4,383 |
| 7 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 63 | 4,383 |
| 8 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3$ | 33 (min) | 4,331 |
| 9 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 78 | 3,139 |
| 10 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ | 72 | 2,092 |
| Σ | | 1,000 | – |

Таблиця 3.19 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ до температури 1141 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетраедрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, ‰ | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----------|---------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 2 | 442 | 0,1105 |
| 2 | Al_2O_3 | 4 | 307 | 0,0767 |
| 3 | FeO | 2 | 395 | 0,0995 |
| 4 | TiO_2 | 1 | 94 (min) | 0,0235 (min) |
| 5 | MgAl_2O_4 | 3 | 277 | 0,0693 |
| 6 | FeAl_2O_4 | 8 | 843 (max) | 0,2108 (max) |
| 7 | Fe_2TiO_4 | 3 | 201 | 0,0503 |
| 8 | FeTiO_3 | 4 | 262 | 0,0655 |
| 9 | MgTi_2O_5 | 2 | 157 | 0,0392 |
| 10 | MgTiO_3 | 6 | 359 | 0,0897 |
| 11 | Mg_2TiO_4 | 5 | 660 | 0,1650 |
| Σ | | | 4000 | 1,0000 |

На рис. 3.20 представлений топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи, він плоский і без вставних тетраедрів. Відповідно до формули Ейлера кількість ребер топологічного графа (R) дорівнює 11, що доводить правильність побудови графа. «Висяча» вершина графа відповідає першому із зазначених елементарних тетраедрів, що означає вихід трьох з його чотирьох граней за межі концентраційного тетраедра системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. Три вершини графа мають ступінь зв'язаності 3, тобто у тетраедрів 6, 7 і 10 лише по одній грані виходять на грань концентраційного тетраедра системи.

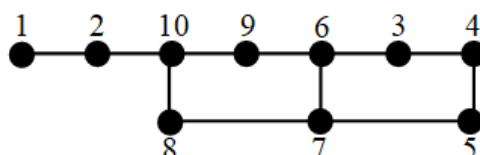


Рисунок 3.20 – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 800 – 1141 К

При розбитті концентраційного тетраедра на елементарні тетраедри в температурній області 1141 – 1413 К встановлено дві «внутрішні» конноди, які визначають наявність в субсолідусній будові досліджуваної системи 10 елементарних тетраедрів (рис. 3.15), геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.20 – 3.22.

Таблиця 3.20 – Характеристика конод систем $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1141 – 1413 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини конод, L, % |
|-------------------------|--|
| 1 | 2 |
| MgO | FeO (1000), MgAl_2O_4 (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | TiO_2 (1000), MgTi_2O_5 (917), FeTiO_3 (866), MgTiO_3 (882), FeAl_2O_4 (414), MgAl_2O_4 (281) |
| FeO | MgO (1000), MgAl_2O_4 (893), Mg_2TiO_4 (866), FeAl_2O_4 (586), Fe_2TiO_4 (357) |

Закінчення табл. 3.20

| 1 | 2 |
|----------------------------------|--|
| TiO ₂ | Al ₂ O ₃ (1000), FeTiO ₃ (474), MgTi ₂ O ₅ (200) |
| MgAl ₂ O ₄ | FeO (893), MgO (719), MgTiO ₃ (694), Mg ₂ TiO ₄ (638), FeAl ₂ O ₄ (366), Al ₂ O ₃ (281) |
| FeAl ₂ O ₄ | MgTiO ₃ (732), Mg ₂ TiO ₄ (712), Al ₂ O ₃ (414), FeO (586), FeTiO ₃ (558), Fe ₂ TiO ₄ (512), MgAl ₂ O ₄ (366) |
| Fe ₂ TiO ₄ | Mg ₂ TiO ₄ (585), FeAl ₂ O ₄ (512), FeO (357), FeTiO ₃ (169) |
| FeTiO ₃ | Al ₂ O ₃ (866), FeAl ₂ O ₄ (558), Mg ₂ TiO ₄ (488), TiO ₂ (474), MgTiO ₃ (422), MgTi ₂ O ₅ (412), Fe ₂ TiO ₄ (169) |
| MgTi ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ (917), FeTiO ₃ (412), TiO ₂ (200), MgTiO ₃ (133) |
| MgTiO ₃ | Al ₂ O ₃ (882), FeAl ₂ O ₄ (732), MgAl ₂ O ₄ (694), FeTiO ₃ (422), Mg ₂ TiO ₄ (167), MgTi ₂ O ₅ (133) |
| Mg ₂ TiO ₄ | FeO (866), FeAl ₂ O ₄ (712), MgAl ₂ O ₄ (638), Fe ₂ TiO ₄ (585), MgO (500), FeTiO ₃ (488), MgTiO ₃ (167) |

Таблиця 3.21 – Елементарні тетраедри системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ в інтервалі температур 1141 – 1413 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, % | Ступінь асиметрії |
|----|---|-----------|-------------------|
| 1 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 94 | 5,000 |
| 2 | Al ₂ O ₃ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 63 | 6,895 (max) |
| 3 | MgO – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 361 (max) | 2,000 (min) |
| 4 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – FeO | 82 | 2,440 |
| 5 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO – Fe ₂ TiO ₄ | 105 | 2,426 |
| 6 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ | 49 | 4,213 |
| 7 | Mg ₂ TiO ₄ – MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – FeAl ₂ O ₄ | 46 (min) | 4,383 |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 50 | 4,383 |
| 9 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 78 | 3,139 |
| 10 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ – FeTiO ₃ | 72 | 2,092 |
| | Σ | 1000 | – |

В температурному інтервалі 1141 – 1413 К найбільший об'єм має тетраедр MgO – MgAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – FeO і найменший ступінь асиметрії. Тетраедри FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – FeO – Fe₂TiO₄, Al₂O₃ – TiO₂ – FeTiO₃ – MgTi₂O₅, FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄ – FeO, FeAl₂O₄ – MgTiO₃ – MgAl₂O₄ – Al₂O₃ і

$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ мають порівняно високі об'єми і середні ступеня асиметрії, крім тетраедра $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$, який має високу ступінь асиметрії. До складу цих тетраедрів входять різного виду шпінелі. Кванділіт має найбільшу ймовірність існування і співіснує з найбільшою кількістю фаз, далі за зменшенням йдуть герцинит і алюмомагнезіальна шпінель.

Таблиця 3.22 – Геометро-топологічна характеристика фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1141 – 1413 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетраедрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, ‰ | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----------|----------------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 1 | 361 | 0,0903 |
| 2 | Al ₂ O ₃ | 4 | 307 | 0,0767 |
| 3 | FeO | 3 | 548 | 0,1370 |
| 4 | TiO ₂ | 1 | 94 (min) | 0,0235 (min) |
| 5 | MgAl ₂ O ₄ | 4 | 571 | 0,1428 |
| 6 | FeAl ₂ O ₄ | 7 | 482 | 0,1205 |
| 7 | Fe ₂ TiO ₄ | 2 | 154 | 0,0385 |
| 8 | FeTiO ₃ | 5 | 324 | 0,0810 |
| 9 | MgTi ₂ O ₅ | 2 | 157 | 0,0392 |
| 10 | MgTiO ₃ | 5 | 309 | 0,0773 |
| 11 | Mg ₂ TiO ₄ | 6 | 693 (max) | 0,1732 (max) |
| Σ | | | 4000 | 1,0000 |

Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи для даного температурного інтервалу (рис. 3.21) плоский і без вставних тетраедрів, однак більш складно організований в центральній частині: дві «висячі» точки і чотири вершини зі ступенем зв'язаності 3. Відповідно до формули Ейлера кількість ребер топологічного графа (R) дорівнює 11, що доводить правильність побудови графа.

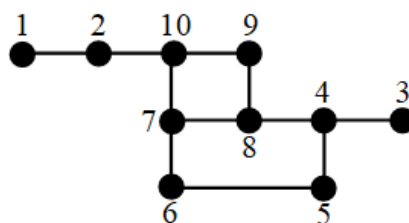


Рисунок 3.21 – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетрадрів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ у температурному інтервалі 1141 – 1413 К

В температурному інтервалі 1413 – 1537 К в результаті розбиття концентраційного тетраедра на елементарні тетраедри (рис. 3.16) встановлено три «внутрішні» конноди, які визначають наявність в субсолідусній будові досліджуваної системи 12 елементарних тетрадрів, геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.23 – 3.25.

Таблиця 3.23 – Характеристика коннод системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1413 – 1537 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини конод, L, % |
|---------------------------|--|
| MgO | FeO (1000), MgAl_2O_4 (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | TiO_2 (1000), MgTi_2O_5 (917), MgTiO_3 (882), FeAl_2O_4 (414), MgAl_2O_4 (281) |
| FeO | MgO (1000), MgAl_2O_4 (893), Mg_2TiO_4 (866), FeAl_2O_4 (586), Fe_2TiO_4 (357) |
| TiO_2 | Al_2O_3 (1000), FeAl_2O_4 (870), FeTi_2O_5 (310), MgTi_2O_5 (200) |
| MgAl_2O_4 | FeO (893), MgO (719), MgTiO_3 (694), Mg_2TiO_4 (638), FeAl_2O_4 (366), Al_2O_3 (281) |
| FeAl_2O_4 | TiO_2 (870), MgTi_2O_5 (773), MgTiO_3 (732), Mg_2TiO_4 (712), FeTi_2O_5 (644), FeO (586), FeTiO_3 (558), Fe_2TiO_4 (512), Al_2O_3 (414), MgAl_2O_4 (366) |
| Fe_2TiO_4 | Mg_2TiO_4 (585), FeAl_2O_4 (512), FeO (357), FeTiO_3 (169) |
| FeTiO_3 | FeAl_2O_4 (558), Mg_2TiO_4 (488), MgTiO_3 (422), MgTi_2O_5 (412), Fe_2TiO_4 (169), FeTi_2O_5 (164) |
| FeTi_2O_5 | FeAl_2O_4 (644), TiO_2 (310), MgTi_2O_5 (272), FeTiO_3 (164) |
| MgTi_2O_5 | Al_2O_3 (917), FeAl_2O_4 (773), FeTiO_3 (412), FeTi_2O_5 (272), TiO_2 (200), MgTiO_3 (133) |
| MgTiO_3 | Al_2O_3 (882), FeAl_2O_4 (732), MgAl_2O_4 (694), FeTiO_3 (422), Mg_2TiO_4 (167), MgTi_2O_5 (133) |
| Mg_2TiO_4 | FeO (866), FeAl_2O_4 (712), MgAl_2O_4 (638), Fe_2TiO_4 (585), MgO (500), FeTiO_3 (488), MgTiO_3 (167) |

Таблиця 3.24 – Елементарні тетраедри системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ в інтервалі температур 1413 – 1537 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, % | Ступінь асиметрії |
|----|---|-----------|-------------------|
| 1 | $MgO - FeO - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ | 360 (max) | 2,000 (min) |
| 2 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ | 82 | 2,440 |
| 3 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ | 105 | 2,426 |
| 4 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4 - FeTiO_3$ | 49 | 4,213 |
| 5 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ | 50 | 4,383 |
| 6 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Mg_2TiO_4 - FeTiO_3$ | 46 | 4,383 |
| 7 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ | 78 | 3,139 |
| 8 | $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3 - Al_2O_3$ | 55 | 6,895 (max) |
| 9 | $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3 - FeTiO_3$ | 37 | 5,812 |
| 10 | $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - FeTiO_3 - FeTi_2O_5$ | 19 (min) | 4,713 |
| 11 | $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - FeTi_2O_5 - TiO_2$ | 36 | 4,350 |
| 12 | $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - TiO_2 - Al_2O_3$ | 83 | 5,000 |
| | Σ | 1000 | – |

В даному інтервалі температур найбільший об'єм у елементарного тетраедра $MgO - FeO - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$, також як і в попередньому температурному інтервалі, і найменший ступінь асиметрії. У елементарних тетраедрів $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$, $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - TiO_2 - Al_2O_3$, $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ і $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ порівняно високі об'єми і середні ступеня асиметрії, крім тетраедра $FeAl_2O_4 - MgTi_2O_5 - TiO_2 - Al_2O_3$, який має високу ступінь асиметрії. До складу цих тетраедрів також входять різного виду шпінелі. Кванділіт має найбільшу ймовірність існування і співіснує з найбільшою кількістю фаз, далі за зменшенням йде герциніт, а потім алюмомагнезіальна шпінель.

Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи для даного температурного інтервалу (рис. 3.22) ще більш складний: одна «висяча» точка і чотири вершини зі ступенем зв'язаності 3. Відповідно до формули Ейлера кількість ребер топологічного графа (R) дорівнює 14, що доводить правильність побудови графа.

Таблиця 3.25 – Геометро-топологическая характеристика фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1413 – 1537 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетраедрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, % | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----------|---------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 1 | 360 | 0,0900 |
| 2 | Al_2O_3 | 3 | 216 | 0,0540 |
| 3 | FeO | 3 | 547 | 0,1367 |
| 4 | TiO_2 | 2 | 119 | 0,0297 |
| 5 | MgAl_2O_4 | 4 | 570 | 0,1425 |
| 6 | FeAl_2O_4 | 11 | 640 | 0,1600 |
| 7 | Fe_2TiO_4 | 2 | 154 | 0,0385 |
| 8 | FeTiO_3 | 4 | 151 | 0,0378 |
| 9 | FeTi_2O_5 | 2 | 55 (min) | 0,0138 (min) |
| 10 | MgTi_2O_5 | 5 | 230 | 0,0575 |
| 11 | MgTiO_3 | 5 | 266 | 0,0665 |
| 12 | Mg_2TiO_4 | 6 | 692 (max) | 0,1730 (max) |
| Σ | | | 4000 | 1,0000 |

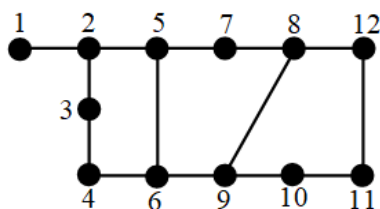


Рисунок 3.22 – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в температурному інтервалі 1413– 1537 К

В температурному інтервалі 1537 – 1630 К встановлено три «внутрішні» конноди, які визначають наявність в субсолідусій будові системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ 13 елементарних тетраедрів (рис. 3.17), геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.26 – 3.28.

Таблиця 3.26 – Характеристика коннод системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1537 – 1630 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини коннод, L, ‰ |
|---------------------------|--|
| MgO | FeO (1000), MgAl_2O_4 (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | MgTiO_3 (882), Al_2TiO_5 (440), FeAl_2O_4 (414), MgAl_2O_4 (281) |
| FeO | MgO (1000), FeAl_2O_4 (586), Fe_2TiO_4 (357), Mg_2TiO_4 (866), MgAl_2O_4 (893) |
| TiO_2 | FeAl_2O_4 (870), Al_2TiO_5 (560), FeTi_2O_5 (310), MgTi_2O_5 (200) |
| MgAl_2O_4 | FeO (893), MgO (719), MgTiO_3 (694), Mg_2TiO_4 (638), FeAl_2O_4 (366), Al_2O_3 (281) |
| Al_2TiO_5 | TiO_2 (560), MgTi_2O_5 (492), MgTiO_3 (488), Al_2O_3 (440), FeAl_2O_4 (428) |
| FeAl_2O_4 | TiO_2 (870), MgTi_2O_5 (773), MgTiO_3 (732), Mg_2TiO_4 (712), FeTi_2O_5 (644), FeO (586), FeTiO_3 (558), Fe_2TiO_4 (512), Al_2TiO_5 (428), Al_2O_3 (414), MgAl_2O_4 (366) |
| Fe_2TiO_4 | Mg_2TiO_4 (585), FeAl_2O_4 (512), FeO (357), FeTiO_3 (169) |
| FeTiO_3 | FeAl_2O_4 (558), Mg_2TiO_4 (488), MgTiO_3 (422), MgTi_2O_5 (412), Fe_2TiO_4 (169), FeTi_2O_5 (164) |
| FeTi_2O_5 | FeAl_2O_4 (644), TiO_2 (310), MgTi_2O_5 (272), FeTiO_3 (164) |
| MgTi_2O_5 | FeAl_2O_4 (773), Al_2TiO_5 (492), FeTiO_3 (412), FeTi_2O_5 (272), TiO_2 (200), MgTiO_3 (133) |
| MgTiO_3 | Al_2O_3 (882), FeAl_2O_4 (732), MgAl_2O_4 (694), Al_2TiO_5 (488), FeTiO_3 (422), Mg_2TiO_4 (167), MgTi_2O_5 (133) |
| Mg_2TiO_4 | FeO (866), FeAl_2O_4 (712), MgAl_2O_4 (638), Fe_2TiO_4 (585), MgO (500), FeTiO_3 (488), MgTiO_3 (167) |

У цьому інтервалі найбільший об'єм у тетраедра $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, також як і в попередніх температурних інтервалах, і найменший ступінь асиметрії. У тетраедрів $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ відносно високі об'єми і середні ступеня симетрії. До складу цих тетраедрів входять різного виду шпінелі – кванділіт володіє найбільшою ймовірністю існування і співіснує з найбільшою кількістю фаз, далі за зменшенням йде герцинит, а потім алюмомагнезіальна шпінель.

Таблиця 3.27 – Елементарні тетраедри системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1537 – 1630 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, % | Ступінь асиметрії |
|----|--|-----------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 360 (max) | 2,000 (min) |
| 2 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 105 | 2,426 |
| 3 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3$ | 49 | 4,213 |
| 4 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ | 82 | 2,440 |
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 61 | 2,000 |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 50 | 4,383 |
| 7 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3$ | 46 | 4,383 |
| 8 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 78 | 3,139 |
| 9 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 31 | 5,812 |
| 10 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{TiO}_2$ | 46 | 4,350 |
| 11 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 19 (min) | 4,713 |
| 12 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 36 | 4,350 |
| 13 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3$ | 37 | 5,812 (max) |
| | Σ | 1000 | – |

Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи для даного температурного інтервалу (рис. 3.23) плоский і без вставних тетраедрів, але будова його ще більш складна: одна «висяча» точка і п'ять вершин зі ступенем зв'язаності 3. Відповідно до формули Ейлера кількість ребер топологічного графа (R) дорівнює 15, що доводить правильність побудови графа.

На рис. 3.18 визначено наявність двох «внутрішніх» конод в субсолідусній будові досліджуваної системи в температурному інтервалі 1630 – 2076 К і концентраційний тетраедр розбивається на 12 елементарних тетраедрів, геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.29 – 3.31.

Таблиця 3.28 – Геометро-топологічна характеристика фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1537 – 1630 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетраедрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, ‰ | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----------|---------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 1 | 360 | 0,0900 |
| 2 | Al_2O_3 | 2 | 139 | 0,0347 |
| 3 | FeO | 3 | 547 | 0,1367 |
| 4 | TiO_2 | 2 | 82 | 0,0205 |
| 5 | MgAl_2O_4 | 4 | 570 | 0,1425 |
| 6 | Al_2TiO_5 | 3 | 138 | 0,0345 |
| 7 | FeAl_2O_4 | 12 | 640 | 0,1600 |
| 8 | Fe_2TiO_4 | 2 | 154 | 0,0385 |
| 9 | FeTiO_3 | 4 | 151 | 0,0378 |
| 10 | FeTi_2O_5 | 2 | 55 (min) | 0,0138 (min) |
| 11 | MgTi_2O_5 | 5 | 169 | 0,0423 |
| 12 | MgTiO_3 | 6 | 303 | 0,0757 |
| 13 | Mg_2TiO_4 | 6 | 692 (max) | 0,1730 (max) |
| Σ | | | 4000 | 1,0000 |

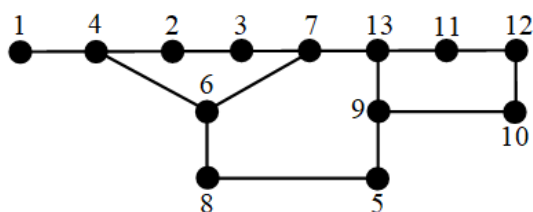


Рисунок 3.23 – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в температурному інтервалі 1537– 1630 К

У розглянутому температурному інтервалі найбільший об'єм має тетраedr $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, також як і в попередніх температурних інтервалах, і найменший ступінь асиметрії. У тетраедрів $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$,

$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ відносно високі об'єми і середні ступеня асиметрії.

Таблиця 3.29 – Характеристика конод системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1630 – 2076 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини конод, L, % |
|---------------------------|---|
| 1 | 2 |
| MgO | FeO (1000), MgAl_2O_4 (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | MgTiO_3 (882), FeTiO_3 (866), Al_2TiO_5 (440), FeAl_2O_4 (414), MgAl_2O_4 (281) |
| FeO | MgO (1000), MgAl_2O_4 (893), Mg_2TiO_4 (866), FeAl_2O_4 (586), Fe_2TiO_4 (357) |
| TiO_2 | Al_2TiO_5 (560), FeTi_2O_5 (310), MgTi_2O_5 (200) |
| MgAl_2O_4 | FeO (893), MgO (719), MgTiO_3 (694), Mg_2TiO_4 (638), FeAl_2O_4 (366), Al_2O_3 (281) |
| Al_2TiO_5 | TiO_2 (560), FeTiO_3 (522), MgTi_2O_5 (492), MgTiO_3 (488), FeTi_2O_5 (486), Al_2O_3 (440) |
| FeAl_2O_4 | MgTi_2O_5 (773), MgTiO_3 (732), Mg_2TiO_4 (712), FeO (586), FeTiO_3 (558), Fe_2TiO_4 (512), Al_2O_3 (414), MgAl_2O_4 (366) |
| Fe_2TiO_4 | Mg_2TiO_4 (585), FeAl_2O_4 (512), FeO (357), FeTiO_3 (169) |
| FeTiO_3 | Al_2O_3 (866), FeAl_2O_4 (558), Al_2TiO_5 (522), Mg_2TiO_4 (488), MgTiO_3 (422), MgTi_2O_5 (412), Fe_2TiO_4 (169), FeTi_2O_5 (164) |
| FeTi_2O_5 | Al_2TiO_5 (486), TiO_2 (310), MgTi_2O_5 (272), FeTiO_3 (164) |
| MgTi_2O_5 | FeAl_2O_4 (773), Al_2TiO_5 (492), FeTiO_3 (412), FeTi_2O_5 (272), TiO_2 (200), MgTiO_3 (133) |
| MgTiO_3 | Al_2O_3 (882), FeAl_2O_4 (732), MgAl_2O_4 (694), Al_2TiO_5 (488), FeTiO_3 (422), Mg_2TiO_4 (167), MgTi_2O_5 (133) |
| Mg_2TiO_4 | FeO (866), FeAl_2O_4 (712), MgAl_2O_4 (638), Fe_2TiO_4 (585), MgO (500), FeTiO_3 (488), MgTiO_3 (167) |

Таблиця 3.30 – Елементарні тетраедри системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1630 – 2076 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, % | Ступінь асиметрії |
|---|--|-----------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 360 (max) | 2,000 (min) |
| 2 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{TiO}_2 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 35 | 2,800 |
| 3 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 18 (min) | 3,183 |
| 4 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$ | 35 | 3,925 |

Закінчення табл. 3.30

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|--|------|-------------|
| 5 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 69 | 2,000 |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 78 | 3,139 |
| 7 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ | 73 | 2,130 |
| 8 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3$ | 50 | 4,383 (max) |
| 9 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{FeTiO}_3$ | 46 | 4,383 (max) |
| 10 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 49 | 4,213 |
| 11 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 105 | 2,426 |
| 12 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 82 | 2,440 |
| Σ | | 1000 | – |

Таблиця 3.31 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в інтервалі температур 1630 – 2076 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетрадрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, ‰ | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----------|---------------------------|--|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 1 | 360 | 0,0900 |
| 2 | Al_2O_3 | 3 | 220 | 0,0550 |
| 3 | FeO | 3 | 547 | 0,1367 |
| 4 | TiO_2 | 1 | 35 | 0,0087 |
| 5 | MgAl_2O_4 | 4 | 570 | 0,1425 |
| 6 | Al_2TiO_5 | 4 | 157 | 0,0393 |
| 7 | FeAl_2O_4 | 7 | 483 | 0,1208 |
| 8 | Fe_2TiO_4 | 2 | 154 | 0,0385 |
| 9 | FeTiO_3 | 6 | 290 | 0,0725 |
| 10 | FeTi_2O_5 | 2 | 53 | 0,0133 |
| 11 | MgTi_2O_5 | 3 | 88 | 0,0220 |
| 12 | MgTiO_3 | 6 | 351 | 0,0877 |
| 13 | Mg_2TiO_4 | 6 | 692 | 0,1730 |
| Σ | | | 1000 | 40000 |

Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетрадрів системи для даного температурного інтервалу (рис. 3.24) плоский і без вставних тетрадрів, присутні дві «висячі» точки і чотири вершини зі ступенем зв'язаності 3.

Відповідно до формули Ейлера кількість ребер топологічного графа (R) дорівнює 13, що доводить правильність побудови графа.

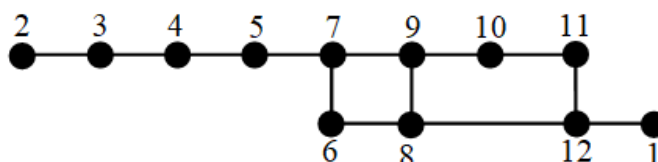


Рисунок 3.24 – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраedrів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ в температурному інтервалі 1630 – 2076 К

Вище температури 2076 К в концентраційному тетраedrі досліджуваної системи автоматично замикаються усі елементарні тетраедри (рис. 3.19), геометро-топологічні характеристики яких представлено в табл. 3.32 – 3.34.

Таблиця 3.32 – Характеристика конод системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ вище температури 2076 К

| Фаза | Співіснуючі фази та довжини конод, L, % |
|---------------------------|--|
| 1 | 2 |
| MgO | FeO (1000), Al_4TiO_8 (893), MgAl_2O_4 (719), Mg_2TiO_4 (500) |
| Al_2O_3 | FeAl_2O_4 (414), Al_4TiO_8 (282), MgAl_2O_4 (281) |
| FeO | MgO (1000), MgAl_2O_4 (893), Al_4TiO_8 (893), Mg_2TiO_4 (866), FeAl_2O_4 (586), Fe_2TiO_4 (357) |
| TiO_2 | Al_2TiO_5 (560), FeTi_2O_5 (310), MgTi_2O_5 (200) |
| MgAl_2O_4 | FeO (893), MgO (719), FeAl_2O_4 (366), Al_4TiO_8 (282), Al_2O_3 (281), |
| Al_4TiO_8 | FeO (893), MgO (893), Fe_2TiO_4 (684), MgTi_2O_5 (642), Mg_2TiO_4 (638), FeTiO_3 (632), FeTi_2O_5 (624), MgTiO_3 (622), FeAl_2O_4 (366), Al_2O_3 (282), MgAl_2O_4 (282), Al_2TiO_5 (158) |
| Al_2TiO_5 | TiO_2 (560), MgTi_2O_5 (492), FeTi_2O_5 (486), Al_4TiO_8 (158) |

Закінчення табл. 3.32

| 1 | 2 |
|----------------------------------|--|
| FeAl ₂ O ₄ | FeO (586), Al ₂ O ₃ (414), MgAl ₂ O ₄ (366), Al ₄ TiO ₈ (366) |
| Fe ₂ TiO ₄ | Al ₄ TiO ₈ (684), Mg ₂ TiO ₄ (585), FeO (357), FeTiO ₃ (169) |
| FeTiO ₃ | Al ₄ TiO ₈ (632), Mg ₂ TiO ₄ (488), MgTiO ₃ (422), MgTi ₂ O ₅ (412), Fe ₂ TiO ₄ (169), FeTi ₂ O ₅ (164) |
| FeTi ₂ O ₅ | Al ₄ TiO ₈ (624), Al ₂ TiO ₅ (486), TiO ₂ (310), MgTi ₂ O ₅ (272), FeTiO ₃ (164) |
| MgTi ₂ O ₅ | Al ₄ TiO ₈ (642), Al ₂ TiO ₅ (492), FeTiO ₃ (412), FeTi ₂ O ₅ (272), TiO ₂ (200), MgTiO ₃ (133) |
| MgTiO ₃ | Al ₄ TiO ₈ (622), FeTiO ₃ (422), Mg ₂ TiO ₄ (167), MgTi ₂ O ₅ (133) |
| Mg ₂ TiO ₄ | FeO (866), Al ₄ TiO ₈ (638), Fe ₂ TiO ₄ (585), MgO (500), FeTiO ₃ (488), MgTiO ₃ (167) |

Таблиця 3.33 – Елементарні тетраедри системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ вище температури 2076 К

| № | Елементарні тетраедри | Об'єм, % | Ступінь асиметрії |
|----|---|-----------|-------------------|
| 1 | Al ₂ O ₃ – Al ₄ TiO ₈ – FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ | 32 | 1,473 (min) |
| 2 | Al ₄ TiO ₈ – FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ – FeO | 46 | 3,167 |
| 3 | Al ₄ TiO ₈ – MgAl ₂ O ₄ – MgO – FeO | 203 | 3,546 |
| 4 | Al ₄ TiO ₈ – MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 359 (max) | 2,000 |
| 5 | Al ₄ TiO ₈ – FeO – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 128 | 2,501 |
| 6 | Al ₄ TiO ₈ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ | 61 | 4,047 |
| 7 | Al ₄ TiO ₈ – Mg ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ – MgTiO ₃ | 57 | 3,820 |
| 8 | Al ₄ TiO ₈ – FeTiO ₃ – MgTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 45 | 4,827 (max) |
| 9 | Al ₄ TiO ₈ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 24 | 3,915 |
| 10 | Al ₄ TiO ₈ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ – Al ₂ TiO ₅ | 10 (min) | 4,063 |
| 11 | MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ – Al ₂ TiO ₅ – TiO ₂ | 35 | 2,800 |
| | Σ | 1000 | – |

Отримані розрахункові дані вище температури 2076 К, з огляду на те, що існування сполуки Al₄TiO₈ не доведено [115], мають рекомендаційний характер і вимагають наступних теоретичних і практичних досліджень.

Аналізуючи всі отримані результати відзначимо, що вище температури 1141 К незмінними залишаються чотири елементарних тетраедра: MgO – FeO – Mg₂TiO₄ – MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ – FeO – Fe₂TiO₄, FeAl₂O₄ – Mg₂TiO₄ –

$MgAl_2O_4 - FeO$ і $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$, які мають відносно великі об'єми [209]. Ці області мають більш високу надійність прогнозування фазового складу матеріалів без спеціальних технологічних прийомів для одержання шпінельвміщуючих матеріалів.

Таблиця 3.34 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ вище температури 2076 К

| № | Фаза | Кількість елементарних тетраєдрів, де присутня фаза | Сумарний обсяг існування, % | Ймовірність існування, ω , частки од. |
|----|----------------------------------|---|-----------------------------|--|
| 1 | MgO | 2 | 562 | 0,1405 |
| 2 | Al ₂ O ₃ | 1 | 32 | 0,0080 |
| 3 | FeO | 4 | 736 | 0,1840 |
| 4 | TiO ₂ | 1 | 35 | 0,0087 |
| 5 | MgAl ₂ O ₄ | 3 | 281 | 0,0702 |
| 6 | Al ₄ TiO ₈ | 10 | 965 | 0,2413 |
| 7 | Al ₂ TiO ₅ | 2 | 45 | 0,0113 |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ | 2 | 78 | 0,0195 |
| 9 | Fe ₂ TiO ₄ | 2 | 189 | 0,0472 |
| 10 | FeTiO ₃ | 4 | 187 | 0,0467 |
| 11 | FeTi ₂ O ₅ | 3 | 69 | 0,0173 |
| 12 | MgTi ₂ O ₅ | 4 | 114 | 0,0285 |
| 13 | MgTiO ₃ | 2 | 102 | 0,0255 |
| 14 | Mg ₂ TiO ₄ | 4 | 605 | 0,1513 |
| Σ | | | 4000 | 1,0000 |

Решта областей також можна використовувати для отримання різних композиційних матеріалів на основі композицій системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ [210 – 220]. Однак для цього необхідно провести додаткові розрахунки допустимої похибки дозування компонентів. Також під час синтезу матеріалів в областях, які мають малі об'єми і високий ступінь асиметрії, потрібна особлива точність дозування сировинних компонентів і різні спеціальні технологічні прийоми для досягнення гомогенного розподілу компонентів в шихті для синтезу.

3.3 Висновки за розділом 3

Досліджено будову системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що триангуляція системи змінюється у двох температурних інтервалах: I – до температури 1141 К (система розбивається на три елементарних трикутника) та II – вище температури 1141 К (система також розбивається на три елементарних трикутника). Для отримання периклазошпінельних вогнетривів з мікротріщинуватою структурою за рахунок відмінностей коефіцієнтів термічного розширення периклаза, герциніта та благородної шпінелі найбільш раціональною концентраційною областю досліджуваної системи є область, яка спільна для двох елементарних трикутників ($\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ і $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$), існуючих в різних температурних інтервалах.

Проведено термодинамічний аналіз трикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у трьох температурних інтервалах: I – до температури 1115 К (система також розбивається на шість елементарних трикутників), II – в інтервалі температур 1115 – 1413 К (система також розбивається на шість елементарних трикутників), III – вище температури 1413 К (система розбивається на сім елементарних трикутників). Результати дослідження субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ надають дослідникам важливу інформацію для розробки нових видів периклазошпінельних вогнетривів з підвищеною термостійкістю. Для цього раціонально використовувати концентраційну область $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$.

Встановлено триангуляцію системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, що зазнає змін у трьох температурних інтервалах: I – до температури 1537 (система розбивається на п'ять елементарних трикутників), II – в інтервалі температур 1537 – 2076 К (система розбивається на шість елементарних трикутників), III – вище температури 2076 К (система розбивається на сім елементарних трикутників). Встановлено, що до температури 2076 К найбільшу площу має елементарний трикутник $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ і у нього відзначається

середня ступінь асиметрії, також алюмагnezіальна шпінель має найбільшу ймовірність існування, що дозволяє в цій концентраційній області прогнозувати склади шихт шпінельвміщуючих вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками.

Досліджено будову системи $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ та встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у п'яти температурних інтервалах: I – до температури 1413 К (система розбивається на чотири елементарних трикутника), II – в інтервалі температур 1413 – 1537 К (система розбивається на п'ять елементарних трикутників), III – в інтервалі температур 1537 – 1630 К (система розбивається на шість елементарних трикутників), IV – в інтервалі температур 1630 – 2076 К (система розбивається на шість елементарних трикутників), V – вище температури 2076 К – вище температури 2076 К (система розбивається на сім елементарних трикутників). Аналіз отриманих результатів розрахунків геометро-топологічних характеристик системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ дозволяють цілеспрямовано планувати склади нових композиційних матеріалів у елементарних трикутників $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ та $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$, що не змінюються у всьому температурному інтервалі. Прогнозування складів композиційних матеріалів з високою термостійкістю в інших областях потребує додаткових розрахунків та спеціальних вимог до масопідготовчих технологічних операцій.

Встановлено будову чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, яка змінюється в шести температурних інтервалах: I – 800 – 1141 К, в якому система розбивається на 11 елементарних тетраедрів; II – 1141 – 1413 К, в якому система розбивається на 10 елементарних тетраедрів; III – 1413 – 1537 К, в якому система розбивається на 12 елементарних тетраедрів; IV – 1537 – 1630 К, в якому система розбивається на 13 елементарних тетраедрів; V – 1630 – 2076 К, в якому система розбивається на 12 елементарних тетраедрів; VI – вище 2076 К, в якому система розбивається на 11 елементарних тетраедрів. Отримані розрахункові дані вище температури 2076 К мають рекомендаційний характер, оскільки існування сполуки Al_4TiO_8 не доведено, а тому вимагають

наступних теоретичних і практичних досліджень. Вище температури 1141 К незмінними залишаються чотири елементарних тетраедра: $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, які мають відносно великі об'єми, тобто ці області мають більш високу надійність прогнозування фазового складу матеріалів без спеціальних технологічних прийомів для одержання шпінельвміщуючих матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ОБГРУНТУВАННЯ ВВЕДЕННЯ ШПІНЕЛЬНИХ ФАЗ ДО СКЛАДУ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Оцінка температур та складів евтектик у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

Оскільки периклазошпінельні вогнетриви, отримані на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, експлуатують в умовах підвищених температур, в роботі проведено розрахунки та аналіз температур та складів евтектик бінарних, потрійних та четверних перетинів системи з метою прогнозування появи розплаву у відповідних матеріалах та розробки технологічних рішень щодо раціональної кількості розплаву під час спікання і як затравки для набору обмазки.

Для побудови поверхонь ліквідусу полікомпонентних перетинів використовували програму для розрахунків температур евтектик в багатокомпонентних системах Eutektika 1.3.3 [169].

Вихідні дані для розрахунків температур і складів евтектик наведено у табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| Сполука | Кількість атомів у сполуці, N | Температура, К |
|---------------------------|-------------------------------|----------------|
| 1 | 2 | 3 |
| MgO | 2 | 3098 [106] |
| Al_2O_3 | 5 | 2316 [106] |
| FeO | 2 | 1648 [106] |
| TiO_2 | 3 | 1270 [106] |
| TiO_2 | 3 | 2143 [106] |
| MgAl_2O_4 | 7 | 2378 [106] |

Закінчення табл. 4.1

| 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------|---|------------|
| $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ | 8 | 2093 [106] |
| FeAl_2O_4 | 7 | 2053 [106] |
| Fe_2TiO_4 | 7 | 1933 [106] |
| FeTiO_3 | 5 | 1688 [106] |
| FeTi_2O_5 | 8 | 1753 [106] |
| MgTi_2O_5 | 8 | 1925 [106] |
| MgTiO_3 | 5 | 1903 [106] |
| $2\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 7 | 2005 [106] |

Характеристики евтектичних точок перетинів системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ представлено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Характеристика евтектичних точок бінарних та потрійних перетинів в системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

| № | Перетин | $T_{\text{евт}}, \text{K}$ | Склад евтектик, мол. % | | |
|-----------------------|---|----------------------------|------------------------|-------|-------|
| | | | X_1 | X_2 | X_3 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| до температури 1141 K | | | | | |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO}$ | 1539 | 13,20 | 86,80 | – |
| 2 | $\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1950 | 30,80 | 69,20 | – |
| 3 | $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 2196 | 44,00 | 56,00 | – |
| 4 | $\text{FeO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1559 | 89,19 | 10,81 | – |
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 1928 | 63,50 | 36,50 | – |
| 6 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 1976 | 76,00 | 24,00 | – |
| 7 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 2102 | 39,90 | 60,10 | – |
| 8 | $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1429 | 11,63 | 81,17 | 7,21 |
| 9 | $\text{MgO} - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 1893 | 28,00 | 55,36 | 16,65 |
| 10 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 1881 | 52,76 | 15,74 | 31,48 |

Закінчення табл. 4.2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|--|------|-------|-------|-------|
| вище температури 1141 К | | | | | |
| 11 | MgO – FeO | 1539 | 13,20 | 86,80 | – |
| 12 | FeO – MgAl ₂ O ₄ | 1618 | 96,30 | 3,70 | – |
| 13 | MgO – MgAl ₂ O ₄ | 2196 | 44,00 | 56,00 | – |
| 14 | FeO – FeAl ₂ O ₄ | 1559 | 89,19 | 10,81 | – |
| 15 | FeAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 1923 | 63,50 | 36,50 | – |
| 16 | MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 2102 | 39,90 | 60,10 | – |
| 17 | MgAl ₂ O ₄ – FeAl ₂ O ₄ | 1976 | 24,00 | 76,00 | – |
| 18 | MgO – FeO – MgAl ₂ O ₄ | 1526 | 12,75 | 85,24 | 2,01 |
| 19 | FeO – MgAl ₂ O ₄ – FeAl ₂ O ₄ | 1546 | 87,62 | 2,31 | 10,06 |
| 20 | FeAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 1881 | 52,76 | 15,74 | 31,48 |

Характеристики евтектичних точок перетинів системи MgO – Al₂O₃ – TiO₂ представлено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристика евтектичних точок бінарних та потрійних перетинів в системі MgO – Al₂O₃ – TiO₂

| № | Перетин | T _{евт} , К | Склад евтектик, мол. % | | |
|-----------------------|---|----------------------|------------------------|----------------|----------------|
| | | | X ₁ | X ₂ | X ₃ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| до температури 1537 К | | | | | |
| 1 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ (анатаз) | 1264 | 1,56 | 98,44 | – |
| 1.1 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ (рутил) | 1893 | 32,70 | 67,30 | – |
| 2 | Al ₂ O ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 1848 | 28,20 | 71,80 | – |
| 3 | MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 1804 | 75,90 | 24,10 | – |
| 4 | Al ₂ O ₃ – MgAl ₂ O ₄ | 2102 | 60,10 | 39,90 | – |
| 5 | MgAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ | 1849 | 13,50 | 86,50 | – |
| 6 | MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 1941 | 20,70 | 79,30 | – |
| 7 | Mg ₂ TiO ₄ – MgO | 1912 | 71,10 | 28,90 | – |
| 8 | MgAl ₂ O ₄ – MgO | 2196 | 56,00 | 44,00 | – |

Закінчення табл. 4.3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|---|------|-------|-------|-------|
| 9 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ (анатаз) | 1264 | 98,49 | 1,51 | – |
| 9.1 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ (рутил) | 1762 | 52,30 | 47,70 | – |
| 10 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1749 | 64,30 | 35,70 | – |
| 11 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1727 | 40,00 | 60,00 | – |
| 12 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ (анатаз) – MgTi ₂ O ₅ | 1258 | 1,49 | 97,08 | 1,43 |
| 12.1 | Al ₂ O ₃ – TiO ₂ (рутил) – MgTi ₂ O ₅ | 1709 | 16,93 | 46,68 | 36,38 |
| 13 | Al ₂ O ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1686 | 15,42 | 32,11 | 52,48 |
| 14 | Al ₂ O ₃ – MgAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ | 1773 | 21,60 | 9,16 | 69,24 |
| 15 | MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 1728 | 60,26 | 7,18 | 32,55 |
| 16 | Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – MgO | 1864 | 58,89 | 14,51 | 26,61 |
| в інтервалі температур 1537 – 2076 К | | | | | |
| 17 | MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 1804 | 75,90 | 24,10 | – |
| 18 | Al ₂ O ₃ – MgAl ₂ O ₄ | 2102 | 60,10 | 39,90 | – |
| 19 | MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ | 1849 | 86,50 | 13,50 | – |
| 20 | MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 1941 | 20,70 | 79,30 | – |
| 21 | TiO ₂ – Al ₂ TiO ₅ | 1860 | 63,30 | 36,70 | – |
| 22 | Mg ₂ TiO ₄ – MgO | 1912 | 71,10 | 28,90 | – |
| 23 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ | 1835 | 32,50 | 67,50 | – |
| 24 | Al ₂ TiO ₅ – MgTiO ₃ | 1794 | 26,30 | 73,70 | – |
| 25 | Al ₂ TiO ₅ – Al ₂ O ₃ | 1964 | 59,20 | 40,80 | – |
| 26 | MgAl ₂ O ₄ – MgO | 2196 | 56,00 | 44,00 | – |
| 27 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 1762 | 52,30 | 47,70 | – |
| 28 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1749 | 64,30 | 35,70 | – |
| 29 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1727 | 40,00 | 60,00 | – |
| 30 | TiO ₂ – Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ | 1710 | 46,78 | 16,66 | 36,56 |
| 31 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1688 | 14,65 | 32,49 | 52,86 |
| 32 | Al ₂ TiO ₅ – MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 1736 | 19,32 | 61,85 | 18,83 |
| 33 | Al ₂ O ₃ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ | 1773 | 21,60 | 69,24 | 9,16 |
| 34 | MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 1728 | 60,26 | 7,18 | 32,55 |
| 35 | Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – MgO | 1864 | 58,89 | 14,51 | 26,61 |

Характеристики евтектичних точок перетинів системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂ представлено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Характеристика евтектичних точок бінарних та потрійних перетинів в системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| № | Перетин | $T_{\text{евт}}, \text{K}$ | Склад евтектик, мол. % | | |
|--------------------------------------|--|----------------------------|------------------------|-------|-------|
| | | | X_1 | X_2 | X_3 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| до температури 1413 К | | | | | |
| 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ | 1264 | 1,56 | 98,44 | – |
| 2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ | 1643 | 12,90 | 87,10 | – |
| 3 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 4 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1630 | 83,70 | 16,30 | – |
| 5 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1807 | 38,60 | 61,40 | – |
| 6 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ | 1210 | 86,10 | 13,90 | – |
| 7 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1928 | 36,60 | 63,40 | – |
| 8 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ | 1559 | 10,89 | 89,11 | – |
| 9 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 10 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ | 1207 | 1,01 | 85,40 | 13,60 |
| 11 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1599 | 10,62 | 75,68 | 13,70 |
| 12 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1570 | 68,61 | 11,59 | 19,80 |
| 13 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1488 | 7,01 | 13,33 | 80,66 |
| в інтервалі температур 1413 – 1537 К | | | | | |
| 14 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ | 1264 | 1,56 | 98,44 | – |
| 15 | $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1822 | 58,90 | 41,10 | – |
| 16 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1697 | 23,00 | 77,00 | – |
| 17 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ | 1559 | 10,89 | 89,11 | – |
| 18 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ | 1630 | 16,30 | 83,70 | – |
| 19 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1796 | 36,80 | 63,20 | – |
| 20 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1928 | 36,60 | 63,40 | – |
| 21 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 22 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1647 | 40,50 | 59,50 | – |
| 23 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 24 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1552 | 35,50 | 64,50 | – |
| 25 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1748 | 19,71 | 50,78 | 29,50 |
| 26 | $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1608 | 36,88 | 14,43 | 48,68 |

Продовження табл. 4.4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|---|------|-------|-------|-------|
| 27 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1530 | 9,14 | 31,17 | 59,68 |
| 28 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1570 | 68,61 | 11,59 | 19,80 |
| 29 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1488 | 7,01 | 13,33 | 80,66 |
| в інтервалі температур 1537 – 1630 К | | | | | |
| 30 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ | 1822 | 41,10 | 58,90 | – |
| 31 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1697 | 23,00 | 77,00 | – |
| 32 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ | 1559 | 10,89 | 89,11 | – |
| 33 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{TiO}_2$ | 1860 | 36,70 | 63,30 | – |
| 34 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ | 1630 | 16,30 | 83,70 | – |
| 35 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1796 | 36,80 | 63,20 | – |
| 36 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 1965 | 40,90 | 59,10 | – |
| 37 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1897 | 43,80 | 56,20 | – |
| 38 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1928 | 36,60 | 63,40 | – |
| 39 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 40 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1647 | 40,50 | 59,50 | – |
| 41 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 42 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1552 | 35,50 | 64,50 | – |
| 43 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1828 | 26,33 | 31,38 | 42,28 |
| 44 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ | 1746 | 20,35 | 29,15 | 50,51 |
| 45 | $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1608 | 36,88 | 14,43 | 48,68 |
| 46 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1530 | 9,14 | 31,17 | 59,68 |
| 47 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1570 | 68,61 | 11,59 | 19,80 |
| 47 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1488 | 7,01 | 13,33 | 80,66 |
| в інтервалі температур 1630 – 2076 К | | | | | |
| 49 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 1643 | 87,10 | 12,90 | – |
| 50 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1630 | 83,70 | 16,30 | – |
| 51 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ | 1559 | 10,89 | 89,11 | – |
| 52 | $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 1860 | 63,30 | 36,70 | – |
| 53 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1648 | 11,50 | 88,50 | – |
| 54 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1796 | 36,80 | 63,20 | – |
| 55 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 1713 | 83,00 | 17,00 | – |

Закінчення табл. 4.4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|--|------|-------|-------|-------|
| 56 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 1965 | 59,10 | 40,90 | – |
| 57 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1928 | 36,60 | 63,40 | – |
| 58 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 59 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | 1647 | 40,50 | 59,50 | – |
| 60 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 61 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1552 | 35,50 | 64,50 | – |
| 62 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | 1621 | 38,07 | 52,18 | 9,75 |
| 63 | $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$ | 1539 | 35,82 | 5,60 | 61,57 |
| 64 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 1613 | 9,28 | 79,38 | 11,34 |
| 65 | $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | 1599 | 75,68 | 10,62 | 13,70 |
| 66 | $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1570 | 68,61 | 11,59 | 19,80 |
| 67 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1488 | 7,01 | 13,33 | 80,66 |

Характеристики евтектичних точок перетинів системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ представлено у табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Характеристика евтектичних точок бінарних та потрійних перетинів в системі $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| № | Перетин | $T_{\text{евт}}, \text{K}$ | Склад евтектик, мол. % | | |
|-----------------------|---|----------------------------|------------------------|-------|-------|
| | | | X_1 | X_2 | X_3 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| до температури 1115 K | | | | | |
| 1 | $\text{MgO} - \text{FeO}$ | 1539 | 13,20 | 86,80 | – |
| 2 | $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1546 | 12,50 | 87,50 | – |
| 3 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 1789 | 57,00 | 43,00 | – |
| 4 | $\text{MgTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1718 | 58,40 | 41,60 | – |
| 5 | $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ | 1912 | 28,90 | 71,10 | – |
| 6 | $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ | 1210 | 86,10 | 13,90 | – |
| 7 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTiO}_3$ | 1561 | 66,60 | 33,40 | – |
| 8 | $\text{FeTiO}_3 - \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | 1612 | 78,90 | 21,10 | – |
| 9 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |

Продовження табл. 4.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|--|------|-------|-------|-------|
| 10 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 1264 | 98,49 | 1,51 | – |
| 11 | FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 1588 | 76,50 | 23,50 | – |
| 12 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1749 | 64,30 | 35,70 | – |
| 13 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1727 | 40,00 | 60,00 | – |
| 14 | TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 1207 | 85,50 | 13,63 | 0,86 |
| 15 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1525 | 58,69 | 12,30 | 29,01 |
| 16 | FeTiO ₃ – MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 1518 | 57,11 | 28,13 | 14,76 |
| 17 | MgTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ | 1653 | 46,93 | 30,54 | 22,52 |
| 18 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 1481 | 11,80 | 8,40 | 79,80 |
| 19 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 1484 | 11,35 | 80,12 | 8,54 |
| в інтервалі температур 1115 – 1413 К | | | | | |
| 20 | MgO – FeO | 1539 | 13,20 | 86,80 | – |
| 21 | Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 1546 | 12,50 | 87,50 | – |
| 22 | Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 1789 | 43,00 | 57,00 | – |
| 23 | MgO – Mg ₂ TiO ₄ | 1912 | 28,90 | 71,10 | – |
| 24 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1620 | 81,00 | 19,00 | – |
| 25 | TiO ₂ – FeTiO ₃ | 1210 | 86,10 | 13,90 | – |
| 26 | FeTiO ₃ – MgTiO ₃ | 1561 | 66,60 | 33,40 | – |
| 27 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 1612 | 78,90 | 21,10 | – |
| 28 | Fe ₂ TiO ₄ – FeO | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 29 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 1264 | 98,49 | 1,51 | – |
| 30 | FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 31 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1749 | 64,30 | 35,70 | – |
| 32 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1727 | 40,00 | 60,00 | – |
| 33 | TiO ₂ – FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ | 1207 | 85,50 | 13,63 | 0,86 |
| 34 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1525 | 58,69 | 12,30 | 29,01 |
| 35 | MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1529 | 29,38 | 59,35 | 11,28 |
| 36 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 1563 | 67,08 | 13,83 | 19,09 |
| 37 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 1481 | 11,80 | 8,40 | 79,80 |
| 38 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 1484 | 11,35 | 80,12 | 8,54 |

Закінчення табл. 4.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|--|------|-------|-------|-------|
| вище температури 1413 К | | | | | |
| 39 | MgO – FeO | 1539 | 13,20 | 86,80 | – |
| 40 | Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 1546 | 12,50 | 87,50 | – |
| 41 | Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 1789 | 43,00 | 57,00 | – |
| 42 | MgO – Mg ₂ TiO ₄ | 1912 | 28,90 | 71,10 | – |
| 43 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1620 | 81,00 | 19,00 | – |
| 44 | FeTiO ₃ – MgTiO ₃ | 1561 | 66,60 | 33,40 | – |
| 45 | MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 1612 | 21,10 | 78,90 | – |
| 46 | Fe ₂ TiO ₄ – FeO | 1523 | 15,20 | 84,80 | – |
| 47 | TiO ₂ – FeTi ₂ O ₅ | 1647 | 40,50 | 59,50 | – |
| 48 | MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 1677 | 30,60 | 69,40 | – |
| 49 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ | 1762 | 52,30 | 47,70 | – |
| 50 | FeTiO ₃ – Fe ₂ TiO ₄ | 1602 | 76,50 | 23,50 | – |
| 51 | MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1749 | 64,30 | 35,70 | – |
| 52 | FeTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 1552 | 64,50 | 35,50 | – |
| 53 | MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1727 | 40,00 | 60,00 | – |
| 54 | TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 1595 | 33,66 | 19,09 | 45,24 |
| 55 | FeTi ₂ O ₅ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 1523 | 29,81 | 12,08 | 58,10 |
| 56 | FeTiO ₃ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ | 1525 | 58,69 | 12,30 | 29,01 |
| 57 | MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ | 1529 | 29,38 | 59,35 | 11,28 |
| 58 | FeTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ | 1563 | 67,08 | 13,83 | 19,09 |
| 59 | Fe ₂ TiO ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO | 1481 | 11,80 | 8,40 | 79,80 |
| 60 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ | 1484 | 11,35 | 80,12 | 8,54 |

Характеристики евтектичних точок перетинів системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ представлено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Характеристика евтектичних точок четверних перетинів в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

| № | Перетин | $T_{евт}, K$ | Склад евтектик, мол. % | | | |
|---------------|---|--------------|------------------------|-------|-------|-------|
| | | | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 800 – 1141 K | | | | | | |
| 1 | $Al_2O_3 - TiO_2 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5$ | 1204 | 0,99 | 84,80 | 13,39 | 0,83 |
| 2 | $Al_2O_3 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$ | 1461 | 5,36 | 64,74 | 7,88 | 22,03 |
| 3 | $Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - MgO - MgAl_2O_4$ | 1762 | 38,01 | 31,41 | 21,93 | 8,63 |
| 4 | $Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - MgO - FeO$ | 1456 | 7,12 | 5,65 | 10,47 | 76,76 |
| 5 | $Mg_2TiO_4 - FeAl_2O_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ | 1457 | 7,19 | 5,71 | 76,95 | 10,15 |
| 6 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ | 1671 | 20,19 | 49,95 | 5,17 | 24,68 |
| 7 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4$ | 1616 | 15,05 | 41,12 | 18,53 | 25,30 |
| 8 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Fe_2TiO_4 - FeTiO_3$ | 1499 | 7,53 | 26,00 | 13,19 | 53,28 |
| 9 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ | 1698 | 23,12 | 54,64 | 6,05 | 16,19 |
| 10 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Al_2O_3 - FeTiO_3$ | 1516 | 8,36 | 27,86 | 7,13 | 56,63 |
| 1141 – 1413 K | | | | | | |
| 1 | $Al_2O_3 - TiO_2 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5$ | 1204 | 0,99 | 84,80 | 13,39 | 0,83 |
| 2 | $Al_2O_3 - FeTiO_3 - MgTi_2O_5 - MgTiO_3$ | 1461 | 5,36 | 64,74 | 7,88 | 22,03 |
| 3 | $MgO - MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO$ | 1477 | 11,13 | 1,40 | 8,17 | 79,30 |
| 4 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ | 1497 | 7,41 | 9,28 | 1,62 | 81,69 |
| 5 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ | 1457 | 5,71 | 7,19 | 76,95 | 10,15 |
| 6 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4 - FeTiO_3$ | 1539 | 9,66 | 12,02 | 16,67 | 61,65 |
| 7 | $Mg_2TiO_4 - MgTiO_3 - FeTiO_3 - FeAl_2O_4$ | 1508 | 9,96 | 27,00 | 55,07 | 7,97 |
| 8 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ | 1671 | 20,19 | 49,95 | 5,17 | 24,68 |
| 9 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ | 1698 | 23,12 | 54,64 | 6,05 | 16,19 |
| 10 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Al_2O_3 - FeTiO_3$ | 1516 | 8,36 | 27,86 | 7,13 | 56,63 |
| 1413 – 1537 K | | | | | | |
| 1 | $MgO - FeO - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ | 1477 | 11,13 | 79,30 | 8,18 | 1,40 |
| 2 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ | 1497 | 7,41 | 9,28 | 1,62 | 81,69 |
| 3 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ | 1457 | 5,71 | 7,19 | 76,95 | 10,15 |
| 4 | $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4 - FeTiO_3$ | 1539 | 9,66 | 12,02 | 16,67 | 61,65 |
| 5 | $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ | 1671 | 20,19 | 49,95 | 24,68 | 5,17 |

Продовження табл. 4.6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------|---|------|-------|-------|-------|-------|
| 6 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ | 1508 | 7,97 | 27,00 | 9,96 | 55,07 |
| 7 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 1698 | 23,12 | 54,64 | 6,05 | 16,19 |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 1641 | 17,23 | 25,01 | 44,97 | 12,78 |
| 9 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ – FeTiO ₃ | 1506 | 7,86 | 10,78 | 26,74 | 54,61 |
| 10 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ – FeTi ₂ O ₅ | 1506 | 7,84 | 10,76 | 54,55 | 26,84 |
| 11 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ – TiO ₂ | 1568 | 11,49 | 16,21 | 38,98 | 33,31 |
| 12 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – TiO ₂ – Al ₂ O ₃ | 1654 | 18,44 | 26,90 | 41,15 | 13,50 |
| 1537 – 1630 K | | | | | | |
| 1 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ | 1477 | 11,13 | 79,30 | 8,18 | 1,40 |
| 2 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – FeO – Fe ₂ TiO ₄ | 1457 | 5,71 | 7,19 | 76,95 | 10,15 |
| 3 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – Fe ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ | 1539 | 9,66 | 12,02 | 16,67 | 61,65 |
| 4 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – FeO | 1497 | 7,41 | 9,28 | 1,62 | 81,69 |
| 5 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Al ₂ TiO ₅ – Al ₂ O ₃ | 1676 | 20,71 | 50,80 | 13,66 | 14,82 |
| 6 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ | 1671 | 20,19 | 49,95 | 24,68 | 5,17 |
| 7 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Mg ₂ TiO ₄ – FeTiO ₃ | 1508 | 7,97 | 27,00 | 9,96 | 55,07 |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 1698 | 23,12 | 54,64 | 6,05 | 16,19 |
| 9 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ – Al ₂ TiO ₅ | 1678 | 20,97 | 30,87 | 34,29 | 13,86 |
| 10 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – Al ₂ TiO ₅ – TiO ₂ | 1657 | 18,80 | 27,47 | 12,21 | 41,51 |
| 11 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ – FeTi ₂ O ₅ | 1506 | 7,84 | 10,76 | 54,55 | 26,84 |
| 12 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – TiO ₂ – FeTi ₂ O ₅ | 1568 | 11,49 | 16,21 | 33,31 | 38,98 |
| 13 | FeAl ₂ O ₄ – MgTi ₂ O ₅ – MgTiO ₃ – FeTiO ₃ | 1506 | 7,86 | 10,78 | 26,74 | 54,61 |
| 1630 – 2076 K | | | | | | |
| 1 | MgO – FeO – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ | 1477 | 11,13 | 79,30 | 8,18 | 1,40 |
| 2 | Al ₂ TiO ₅ – TiO ₂ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ | 1578 | 7,36 | 34,18 | 17,24 | 41,22 |
| 3 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ – FeTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ | 1513 | 4,64 | 11,29 | 28,05 | 56,01 |
| 4 | Al ₂ TiO ₅ – MgTi ₂ O ₅ – FeTiO ₃ – MgTiO ₃ | 1514 | 4,69 | 11,39 | 56,27 | 27,66 |
| 5 | Al ₂ TiO ₅ – MgTiO ₃ – FeTiO ₃ – Al ₂ O ₃ | 1525 | 5,07 | 28,92 | 58,54 | 7,46 |
| 6 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – MgAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃ | 1698 | 23,12 | 54,64 | 6,05 | 16,19 |
| 7 | FeAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ – Al ₂ O ₃ – FeTiO ₃ | 1516 | 8,36 | 27,86 | 7,13 | 56,63 |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – MgAl ₂ O ₄ – MgTiO ₃ | 1671 | 20,19 | 24,68 | 5,17 | 49,95 |
| 9 | FeAl ₂ O ₄ – Mg ₂ TiO ₄ – MgTiO ₃ – FeTiO ₃ | 1508 | 7,97 | 9,96 | 27,00 | 55,07 |

Закінчення табл. 4.6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|--|------|------|-------|-------|-------|
| 10 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ | 1539 | 9,66 | 12,02 | 61,65 | 16,67 |
| 11 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ | 1457 | 5,71 | 7,19 | 10,15 | 76,95 |
| 12 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ | 1497 | 7,41 | 9,28 | 81,69 | 1,62 |

Аналіз отриманих результатів показує, що найвищі температури евтектик спостерігаються у перетинах, до складу яких входять одна або більше шпінельних фаз (табл. 4.1 – 4.6). Поєднання різних типів шпінелей у фазовому складі матеріалу сприяє більш інтенсивному утворенню рівномірної павутинної мікропористої структури у процесі випалу за рахунок різного термічного розширення цих шпінелей. Таку мікроструктуру часто називають термопластичною, тому що вона ефективно гасить ріст тріщин під час різких перепадів температур та забезпечує високу термостійкість матеріалу. Крім того, периклазошпінельні матеріали тільки з MgAl_2O_4 не змочуються розплавом портландцементного клінкеру, а наявність у фазовому складі вогнетриву сполук Fe (II) забезпечує умови набору гарнісажної обмазки.

У перетинах, до складу яких входить FeO (табл. 4.1, 4.3 – 4.6), необхідно ретельно слідкувати за його вмістом. Вільний FeO окиснюється до Fe_2O_3 зі значним збільшенням об'єму, що сприяє руйнуванню цілісності вогнетриву. Спільна присутність MgO і FeO дозволяє формувати неперервний ряд твердих розчинів – магнезійовюститів [106], що визначає умовність евтектик.

У перетину $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 4.6) найбільша температура евтектики серед чотирикомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. У цьому перетині, як і у $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$, найбільшу температуру має евтектика, розташована на ребрі $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (алюмагнезіальна шпінель – герциніт) (табл. 4.6). Тобто, для отримання матеріалу з високими експлуатаційними властивостями необхідно коригувати фазовий склад вогнетриву в сторону збільшення FeAl_2O_4 та MgAl_2O_4 , але значне збільшення вмісту алюмагнезіальної шпінелі та герциніту може призвести до руйнування структури вогнетриву, що пов'язано зі значним

збільшенням об'єму в результаті різноманітних перетворень, які відбуваються у процесі експлуатації матеріалу [90]. Усі перетини, до складу яких входять шпінельні фази: $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ (1941 К), $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ (1845 К), $FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4$ (1807 К), $Mg_2TiO_4 - Fe_2TiO_4$ (1789 К), $FeAl_2O_4 - MgAl_2O_4$ (1976 К), мають відносно високі температури евтектик. Але вміст шпінельних фаз, як і FeO необхідно чітко регламентувати.

Таким чином, проведений розрахунковий аналіз температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів $MgO - FeO - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$, $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ та $FeAl_2O_4 - MgTiO_3 - MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ підтверджує можливість синтезу периклазошпінельних вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками в цій системі та надає необхідну технологічну інформацію для цільового керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» під час їх отримання [221, 222].

4.2 Аналіз співіснування шпінелей в системі $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

У чотирикомпонентній системі $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$ протягом усього температурного інтервалу незмінними залишаються тетраедри, до складу яких входять шпінелі: $MgO - FeO - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - FeO - Fe_2TiO_4$ и $FeAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - FeO$ [208]. На основі раніше проведених термодинамічних розрахунків для наочності на рис. 4.1 представлена спрощена схема тетраедрації системи (бінарні сполуки $FeTi_2O_5$, $MgTiO_3$, $MgTi_2O_5$, $FeTiO_3$, Al_2TiO_5 не відображено).

Як видно з рис. 4.1 індивідуальні шпінелі не утворюють індивідуального елементарного тетраедра, що свідчить про термодинамічну нестабільність такої чотирифазної комбінації у складі матеріалу. Однак, дво- та трифазні комбінації шпінелей термодинамічно стабільні і саме вони можуть утворювати термопластичну матрицю. Враховуючи можливість утворення необмежених

твердих розчинів між периклазом і вюститом (FeO), також мають кристалічні решітки кубічного типу, – їх доцільно застосовувати у вигляді зернистого наповнювача, обмежуючи вміст легкоплавкого вюститу для збереження вогнетривких властивостей матеріалу. При цьому кількість залізо- та титановмісних сполук у складі вогнетриву не повинна виводити валовий оксидний склад термопластичної матриці з концентраційної області елементарного тетраедра $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$.

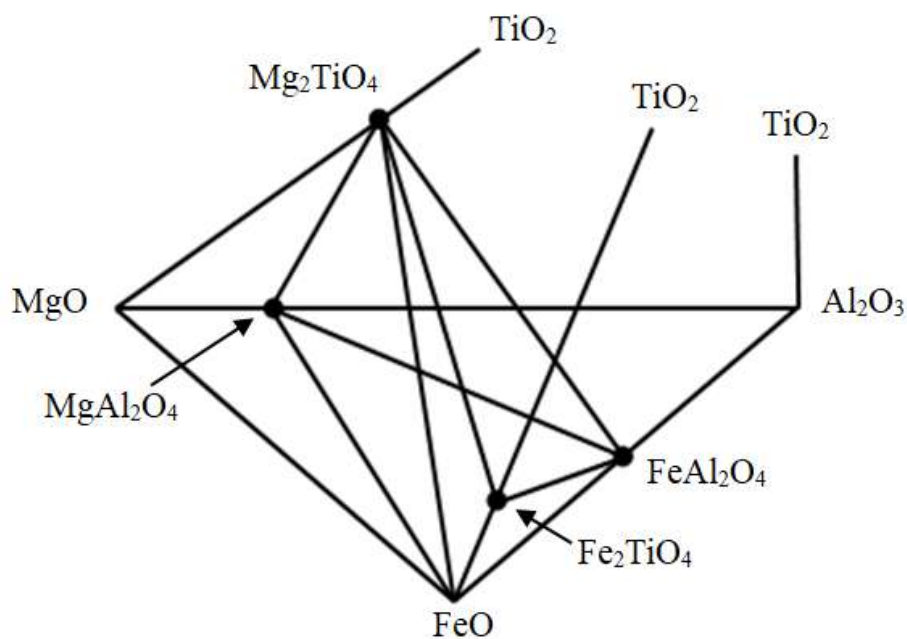
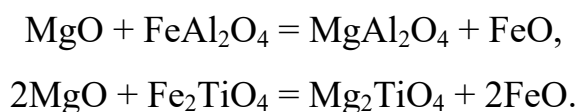


Рисунок 4.1 – Спрощена схема тетраедрації системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$

Згідно з рис. 4.1 співіснують такі комбінації шпінельних фаз: $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ та $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. Також співіснують потрібні комбінації шпінелей: $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ і $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ [223]. Зазначені комбінації також можуть утворювати термопластичну матричну фазу периклазошпінельних матеріалів. Така матрична фаза забезпечуватиме реакційне спікання з периклазовим наповнювачем, що кількісно переважає в матеріалі. При цьому протікатимуть реакції обмінного типу [167], кінцевими продуктами яких будуть

сполуки, що утворюють елементарний тетраедр з наявністю периклазу (рис. 4.1). Зокрема, можуть протікати твердофазні реакції:



Відповідно, у зоні спікання матриця – зерно периклазу можуть спостерігатися об'ємні зміни, характерні для відповідних твердофазних реакцій обміну. Об'ємні ефекти здатні забезпечувати мікротріщинувату структуру і виступати додатковим фактором протидії термомеханічним напругам і зростанню магістральних тріщин. Для обґрунтованого вибору раціональної комбінації шпінелей у матричній фазі слід також оцінити можливість евтектичної їх взаємодії, оскільки вище температур евтектик характер спікання стане рідкофазним, а наявність розплаву в матеріалі має бути обмежена (менше 10 % за 1846 К).

Для полікомпонентних перетинів зі шпінельними фазами на основі розрахункових значень евтектик (табл. 4.2 – 4.6) побудовано криві ліквідусу бінарних та потрійних перерізів, які наведено на рис. 4.2 та 4.3.

Всі шпінелі в досліджуваній системі мають високі температури плавлення (табл. 4.1), отже, і подвійні та потрійні перерізи співіснуючих шпінелей мають відносно високі температури евтектик (рис. 4.2 та 4.3).

Як впливає з рис. 4.2 серед бінарних комбінацій шпінелей для забезпечення вогнетривких властивостей найменше підходить поєднання кванділіт – ульвошпінель, а найвищі температури евтектик відповідають варіантам поєднання кванділіту та герциніту з алюмомагнезіальною шпінеллю. При цьому слід враховувати, що в обох останніх випадках склад евтектик значно зміщений у бік легкоплавкої шпінелі (рис 4.2 а, б), що вказує на доцільність обмеження кількості кванділіту або герциніту в бінарних комбінаціях з алюмомагнезіальною шпінеллю.

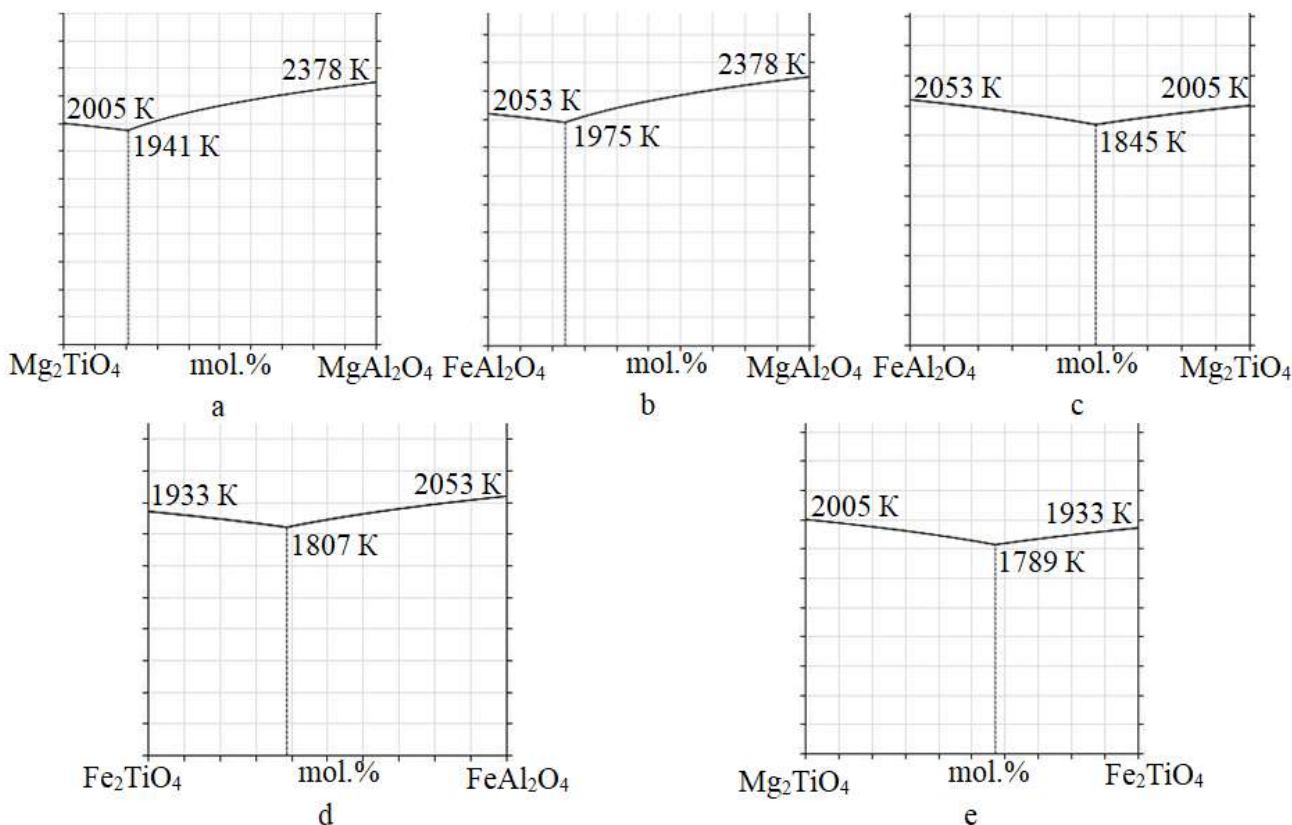


Рисунок 4.2 – Криві ліквідусу бінарних перерізів:

- a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$; b) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$; c) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$;
 d) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$; e) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$

Звернімо також увагу на майже рівне співвідношення кількостей шпінелей у складі потрійної композиції: герциніт – кванділіт – ульвошпінель (точка близька до центру рівностороннього трикутника на рис. 4.3 b). Разом з тим, більш асиметричний склад потрійної евтектики (рис. 4.3 a) більш кращий для забезпечення вогнетривких властивостей композиції, оскільки заміна ульвошпінелі на алюмомагnezіальну шпінель підвищує температуру евтектичної взаємодії майже на 373 K [223].

Безперечно, що для технологічної практики зазначені обставини мають важливе значення. Однак, тверді розчини, що утворюються, вносять частку невизначеності в отримані результати, оскільки можуть мати температуру плавлення як нижче, ніж у найбільш легкоплавкого компонента в них вхідного, так і вище температури плавлення навіть найбільш тугоплавкого компонента системи. Незважаючи на тривалий розвиток розрахункових методів визначення

характеру утворення твердих розчинів, навіть сучасне комп'ютерне моделювання дає суттєві відхилення від експериментальних результатів.

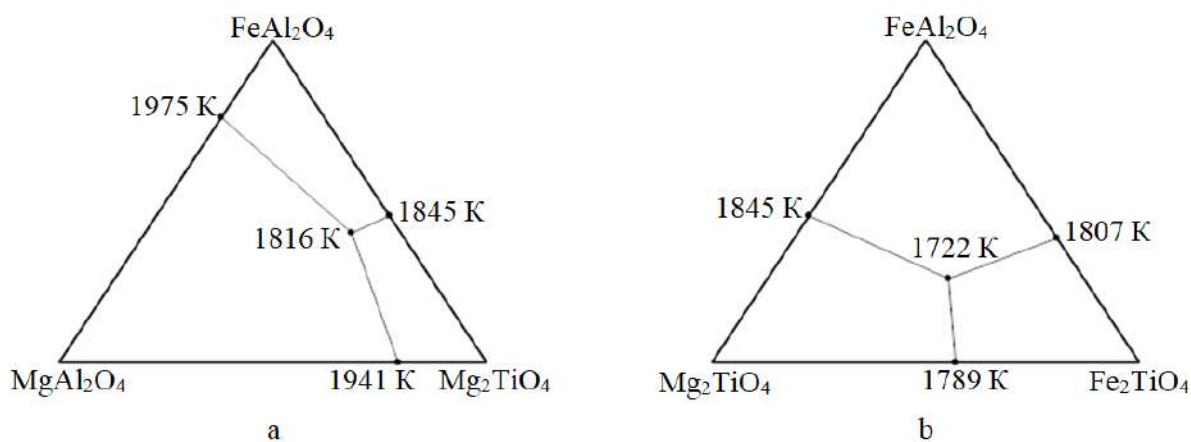


Рисунок 4.3 – Криві ліквідусу потрійних перерізів:

а) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$; б) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$

Введення синтезованої шпінелі до складу шихти або синтез шпінелі під час випалу або експлуатації покращує термічні та фізико-механічні властивості композиційних матеріалів. Навколо шпінелі при охолодженні матеріалу утворюються мікротріщини, які гасять напруги і перешкоджають поширенню тріщин під час термічних ударів, це дозволяє використовувати такі композиції за підвищених температур експлуатації.

Використання різних видів шпінелей сприяє більш інтенсивному утворенню павутинної мікропористої структури за рахунок різного термічного розширення цих шпінелів, що призводить до підвищення стійкості композиційного матеріалу до одночасного впливу високотемпературних та механічних навантажень.

У системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$ можна спрогнозувати склади композиційних матеріалів з урахуванням периклазу чи корунду з різною комбінацією шпінелей. Ці матеріали матимуть високу термостійкість і задані експлуатаційні характеристики.

4.3 Висновки за розділом 4

Проведено аналіз температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, який підтвердив можливість синтезу периклазошпінельних вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками в цій системі та надав необхідну технологічну інформацію для цільового керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» під час їх отримання.

Проведено термодинамічний аналіз співіснування різних видів шпінелей: MgAl_2O_4 (алюмомагнезіальна), FeAl_2O_4 (герцинит), Fe_2TiO_4 (ульвошпінель) и Mg_2TiO_4 (кванділіт). Встановлено, що індивідуальні шпинелі не утворюють елементарного тетраедра, що свідчить про термодинамічну нестабільність такої чотирифазної комбінації у складі матеріалу, однак, дво- та трифазні комбінації шпінелей термодинамічно стабільні і саме вони можуть утворювати термопластичну матрицю, яка здатна ефективно демпфувати термомеханічні напруги.

Представлені дані та результати аналізу розрахункових даних дозволяють цілеспрямовано планувати склади нових композиційних матеріалів на основі термодинамічно стабільних композицій шпінелей системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, а саме периклазошпінельних вогнетривів, визначати раціональні режими випалу, прогнозувати характер спікання матеріалу та граничні температури їх експлуатації.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

Під час експлуатації обертової печі для випалу цементного клінкеру її футерівка, що виконана периклазошпінельними матеріалами, зазнає термічного, механічного та хімічного впливу. Захисне покриття, тобто шар цементного клінкеру «приклеєний» на поверхні вогнетриву, та багаторазове термоциклювання, що сприяє термічному поглинанню напруги у вогнетривкій системі, є основними вимогами до базової цегли в обертових печах [59, 158, 224, 225]. Ці основні вимоги, що висувають до футерівки цементних обертових печей, в першу чергу залежать від мікроструктури, складу та текстури вогнетривкого матеріалу і, які мають бути ретельно спроектовані.

Основним компонентом периклазошпінельних вогнетривів є периклаз, до якого додають шпінель та різні добавки. Додавання шпінелі та інших добавок необхідно для збільшення термостійкості і гнучкості структури вогнетриву до термоударів, тобто підвищення експлуатаційних характеристик вогнетривкої футерівки, яка працює в екстремальних умовах.

5.1 Дослідження впливу добавок (алюмомагnezіальна шпінель, ільменітовий концентрат, рутиловий концентрат, кальцинований глинозем, табулярний глинозем, спечений глинозем, цирконовий концентрат) на властивості зразків на основі периклазу

5.1.1 Периклазошпінельні матеріали на основі ільменітового та рутилового концентратів

Для проведення досліджень, як добавки до основного компоненту – периклазу (табл. 2.1), використовували шпінель AR-78 та AR-90 (табл. 2.2),

ільменітовий концентрат (табл. 2.3), рутиловий концентрат (табл. 2.4) та кальцинований глинозем (табл. 2.5).

Відповідно до табл. 2.2 вміст MgO та Al_2O_3 в алюмомагнезійній шпінелі AR-78 наближений до стехіометричного, про що також свідчить РФА (рис. 5.1). На рентгенограмі не виявлено піків, які належать фазі MgO , фаза Al_2O_3 наявна в незначній кількості ($d = 0,348; 0,255; 0,237; 0,208; 0,160$ нм) та значна кількість, відповідно до інтенсивності дифракційних максимумів фаза $MgAl_2O_4$ ($d = 0,466; 0,284; 0,243; 0,232; 0,201; 0,164; 0,155; 0,143; 0,136$ нм). Шпінель AR-90 має надлишок Al_2O_3 , min 87,00 мас. % (табл. 2.2).

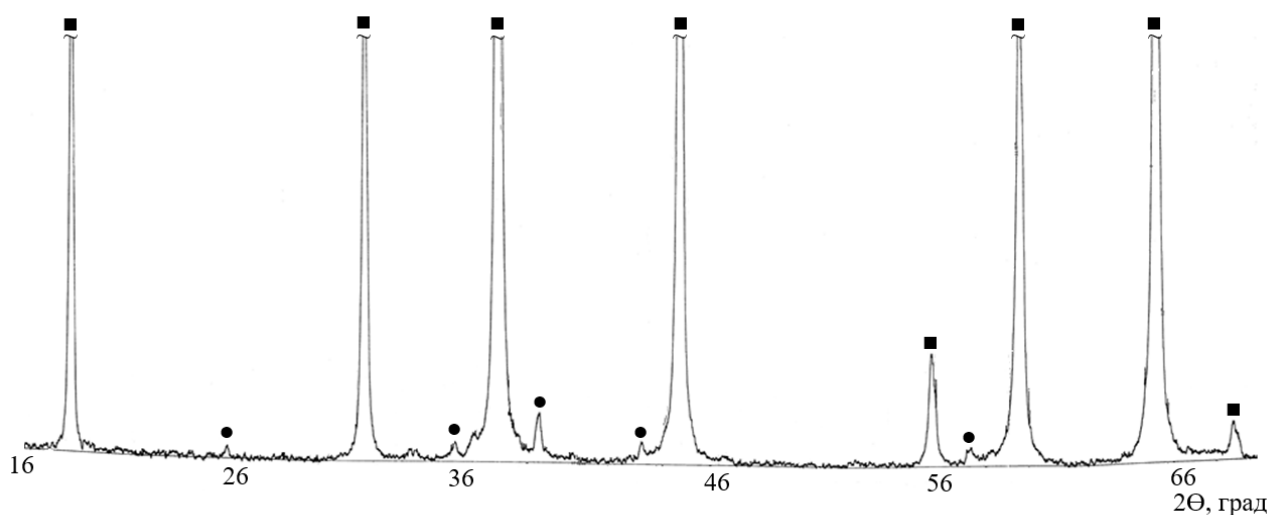


Рисунок 5.1 – Дифрактограма шпінелі AR-78: ● – Al_2O_3 , ■ – $MgAl_2O_4$

Виготовлення лабораторних зразків відповідно до складу мас (табл. 5.1, 5.2) проводили за методикою [226]. Компоненти шихти змішували у змішувачі, зволожуючи тимчасовим зв'язуючим. Потім пресували зразки на гідравлічному пресі ($P = 150$ МПа). Сирець підсушували, а потім випалювали у печі за температури 1520 °С.

Вміст периклазу П-92 та розподіл його за фракціями є незмінним. У шихтах № 1 та № 3 використовували шпінель AR-90, а у № 2 та № 4 – AR-78, до шихти 1, 2 додавали ільменітовий концентрат (ІК), а до шихти 3, 4 –

рутиловий (РК), також до складу шихти вводили кальцинований глинозем та тимчасове з'язуюче – ЛСТ. До складу № 5 та № 6 додавали суміш шпінелей.

Таблиця 5.1 – Склади мас та властивості периклазошпінельних зразків для шихт №№ 1 – 6

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | | | | |
|---|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Шпінель: | | | | | | |
| AR-90 | 8,0 | – | 8,0 | – | 4,0 | 4,0 |
| AR-78 | – | 8,0 | – | 8,0 | 4,0 | 4,0 |
| ІК | 1,2 | 1,2 | – | – | 1,2 | – |
| РК | – | – | 1,2 | 1,2 | | 1,2 |
| СТ 800 FG | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Властивості зразків | | | | | | |
| ρ, г/см ³ | 3,04 | 3,13 | 3,08 | 3,12 | 3,09 | 3,17 |
| Π, % | 16,8 | 16,2 | 15,9 | 15,7 | 17,3 | 18,0 |
| σ _{ст} , МПа | 52,1 | 46,5 | 53,0 | 25,1 | 54,0 | 46,5 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплзмін до руйнування | 10 | 6 | 9 | 5 | 8 | 9 |

Найкращі властивості (табл. 5.1) мають зразки № 1 та № 3, в яких до складу шихти вводили шпінель AR-90 (з більшим вмістом Al₂O₃ порівняно зі шпінеллю AR-78) та ільменітовий концентрат (№ 1) або рутиловий концентрат (№ 3). Під час введення шпінелі з меншим вмістом Al₂O₃ (AR-78) межа міцності на стиск та термостійкість знижуються, особливо у зразка № 4 з рутиловим концентратом. Показники властивостей зразків з використання суміші шпінелей кращі у порівнянні зі зразками на шпінелі AR-78. А порівняно

зі зразками на шпінелі AR-90 межа міцності на стиск та термостійкість знаходяться на рівні, але щільність та поруватість збільшилися.

Оскільки, кількість добавок у вигляді ільменітового або рутилового концентрату та кальцинованого глинозему до складу шихти вводять у невеликій кількості, що ускладнює процес їх рівномірного розподілу по всьому об'єму шихти, запропоновано ці добавки вводити у вигляді сумісного помелу ільменітового концентрату або рутилового концентрату з кальцинованим глиноземом (табл. 5.2). Ця додаткова технологічна операція дозволяє покращити властивості периклазошпінельних вогнетривів на основі шпінелі AR-78.

Таблиця 5.2 – Склади мас та властивості периклазошпінельних зразків для шихт №№ 7 – 10

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | | |
|--|-----------------------------------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Шпінель: | | | | |
| AR-90 | 8,0 | – | 8,0 | – |
| AR-78 | – | 8,0 | – | 8,0 |
| ІК : СТ 800 FG = 3 : 2 | 2 | 2 | – | – |
| РК : СТ 800 FG = 3 : 2 | – | – | 2 | 2 |
| Властивості | | | | |
| ρ , г/см ³ | 3,11 | 3,08 | 3,02 | 3,15 |
| П, % | 16,1 | 15,8 | 17,2 | 16,2 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 51,2 | 37,2 | 46,5 | 48,4 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 10 | 9 | 9 | 8 |

5.1.2 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі периклазу та ільменітового концентрату

Для подальших досліджень попередньо було виготовлено модифікатор ПІ з периклазу П-92 та ільменітового концентрату. Відповідно до табл. 5.3 були сформовані зразки з додаванням тимчасового зв'язуючого ($P = 150$ МПа) та випалені за температури 1520 °С.

Таблиця 5.3 – Склад та властивості зразків ПІ

| Сировинні компоненти | Вміст компонентів, мас. % | | |
|----------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | ПІ-1 | ПІ-2 | ПІ-3 |
| П-92 (вібропомел) | 40 | 50 | 60 |
| ІК (вібропомел) | 60 | 50 | 40 |
| Властивості | | | |
| ρ , г/см ³ | 3,042 | 3,034 | 3,048 |
| W, % | 2,10 | 5,28 | 4,34 |

Під час візуального огляду (рис. 5.2) зразків встановлено, що вони мають колір від сіро-чорного до чорного.



Рисунок 5.2 – Зразки ПІ різного складу

Циліндричний зразок ПІ-1 має практично рівну поверхню, ПІ-2 – має «талію», ПІ-3 – «талію» з невеликою вертикальною тріщиною (довжиною

~ 6 мм) в основі. На зламі у відбитих зразків:

ПІ-1 – структура дуже щільна і однорідна, що також підтверджується низьким показником водопоглинання (табл. 5.3), колір чорний до блиску, спостерігаються два помітні під лупою білих точкових включення;

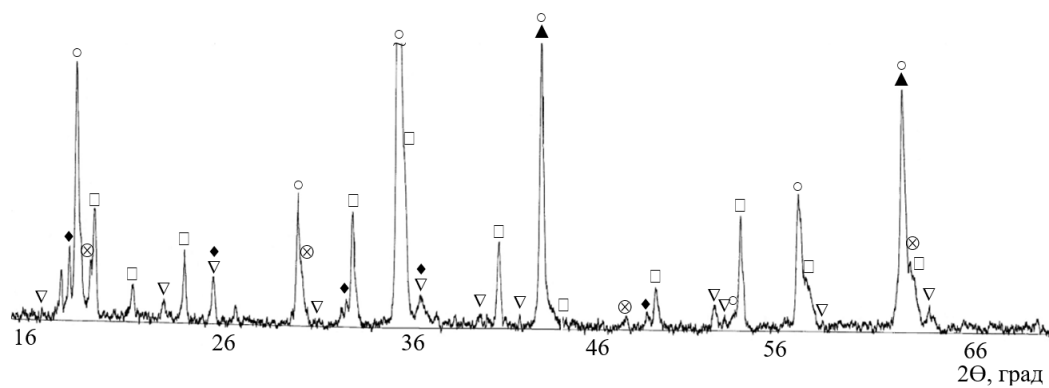
ПІ-2 – структура щільна та однорідна, колір темно-коричневий з блискучими окремими зернами по всьому сколу;

ПІ-3 – структура щільна та однорідна, колір темно-коричневий, блискучих зерен мало.

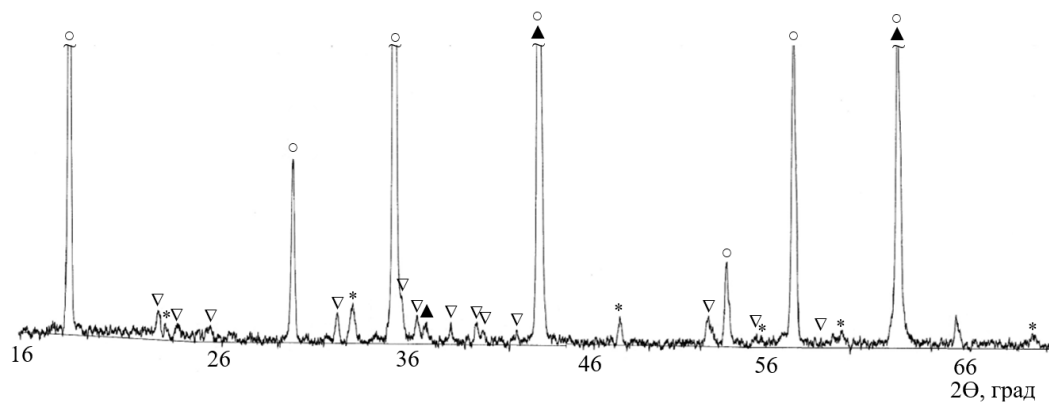
Проведено рентгенофазовий аналіз зразків ПІ-1 – ПІ-3 (рис. 4.3) та встановлено, що у всіх зразках наявні такі фази: MgO ($d = 0,243; 0,211; 0,149$ нм), Mg_2TiO_4 ($d = 0,487; 0,297; 0,254; 0,201; 0,172; 0,162; 0,149$ нм), Mg_2SiO_4 (форстерит) ($d = 0,509; 0,388; 0,348; 0,276; 0,251; 0,245; 0,234; 0,227; 0,224; 0,215; 0,749; 0,173; 0,167; 0,160; 0,156$ нм). У матеріалів ПІ-2 та ПІ-3 наявна фаза $CaTiO_3$ (перовскіт) ($0,382; 0,270; 0,191; 0,156; 0,155; 0,135$ нм). У зразка з найбільшим вмістом ільменітового концентрату ПІ-1 ідентифікуються ще наступні фази: гейкеліт $MgTiO_3$ ($0,463; 0,417; 0,370; 0,272; 0,251; 0,221; 0,207; 0,185; 0,170; 0,161; 0,146$ нм), Fe_2TiO_5 ($0,496; 0,348; 0,274; 0,245; 0,186$ нм), $MgFe_2O_4$ (магнезіоферит) ($0,483; 0,296; 0,192; 0,148$ нм).

Для виготовлення периклазошпінельних зразків ПШПІ використовували периклаз П-92 різних фракцій, шпінель AR-78, модифікатор ПІ-1, кальцинований глинозем та тимчасове зв'язуюче ($P = 150$ МПа). Випалювали зразки за температури 1480 °С. Склади шихт та властивості зразків наведено у табл. 5.4.

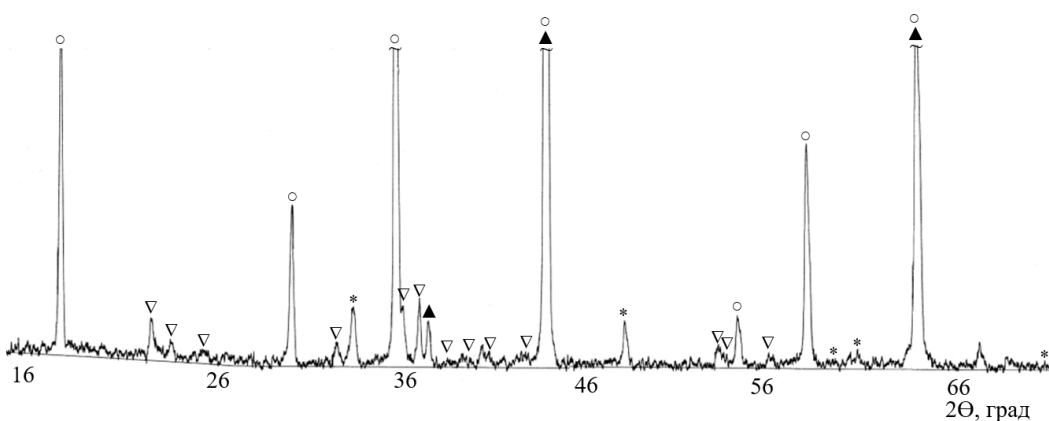
Під час візуального огляду, встановлено, що зразки мають коричнево-шоколадний колір. Під лупою розрізняються мікротріщини, які знаходяться з однієї сторони крупних зерен периклазу. Матрична фаза майже не відрізняється від зернистих компонентів та щільно оточує їх. Найбільш щільна структура спостерігається у зразка № 12, що відображається на його кращих властивостях порівняно з іншими зразками (табл. 5.4).



а



б



в

Рисунок 5.3 – Дифрактограми зразків на основі периклазу та ільменітового концентрату (а – ПІ-1, б – ПІ-2, в – ПІ-3):

▲ – MgO , ○ – Mg_2TiO_4 , ▽ – Mg_2SiO_4 , * – CaTiO_3 ,

□ – MgTiO_3 , ◆ – Fe_2TiO_5 , ⊗ – MgFe_2O_4

Під час випалу в усіх зразках спостерігається збільшення об'єму, що свідчить про перебіг хімічних реакцій та утворення нових фаз у матеріалі

(більш детально це питання розглянуто у розділі 6), тобто не виключено, що під час експлуатації буде спостерігатися подібна картина. Тому ці особливості периклазошпінельних матеріалів з модифікатором ПІ необхідно врахувати під час конструкції футерівки обертової печі.

Таблиця 5.4 – Склади мас та властивості периклазошпінельних вогнетривів ПШПІ для шихт №№ 11 – 13

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | |
|--|-----------------------------------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| Шпінель AR-78 | 5,0 | 6,0 | 7,0 |
| ПІ-1 фракції 1 – 0 мм | 5,0 | 4,0 | 3,0 |
| СТ 800 FG (зверх 100 %) | 1,2 | 1,0 | 0,8 |
| Властивості | | | |
| ρ , г/см ³ | – | 3,22 | – |
| П, % | 17,9 | 14,2 | 17,2 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 24,0 | 45,6 | 32,3 |
| Зміна лінійних розмірів, % | +2,1 | +1,2 | +1,9 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 5 | 10 | 7 |

Рентгенофазовий аналіз зразка № 12 (на основі модифікатора ПІ-1) показав (рис. 4.4) наявність фаз: MgO ($d = 0,243; 0,211; 0,149$ нм), шпінель складу $MgFe_{0,6}Al_{1,4}O_4$ ($d = 0,470; 0,287; 0,245; 0,203; 0,156; 0,143$ нм), монтіцеліт $CaMgSiO_4$ ($d = 0,550; 0,416; 0,383; 0,362; 0,316; 0,291; 0,277; 0,257; 0,238; 0,235; 0,191; 0,181; 0,174; 0,171; 0,159$ нм), форстерит Mg_2SiO_4 ($d = 0,513; 0,390; 0,349; 0,249; 0,246; 0,227; 0,174$ нм), $MgFe_2O_4$ ($0,484; 0,252; 0,204; 0,175; 0,164$ нм) та можливо ульвошпінель складу $(Fe_{1,09}Ti_{0,91})(Fe_{0,09}Ti_{0,91}O_4)$ ($d = 0,301; 0,257; 0,246; 0,213; 0,174; 1,642$ нм) та перовскіт $CaTiO_3$. За інтенсивністю

дифракційних максимумів можна сказати, що основною фазою зразка є периклаз, а інші фази, які утворюються в процесі випалу, наявні в невеликій кількості. Шпінель алюмінату магнію та заліза ($\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$) сприяє покращенню вогнетривкості та інших властивостей вогнетривкого матеріалу на їх основі [227, 228].

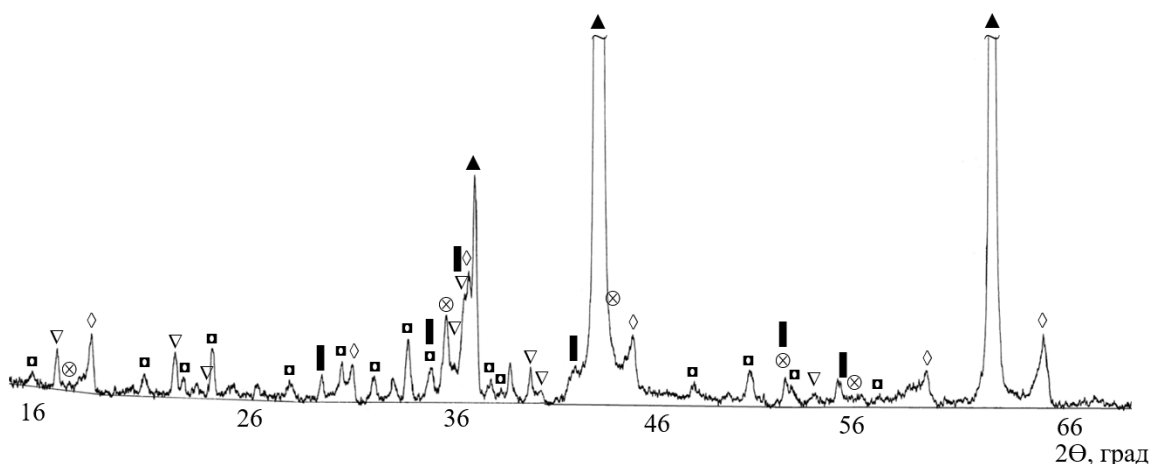


Рисунок 5.4 – Дифрактограма периклазошпінельного зразка № 12 з модифікатором ШІ-1:

▲ – MgO , ◇ – $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, ■ – CaMgSiO_4 , ▽ – Mg_2SiO_4 ,
 ⊗ – MgFe_2O_4 , ▮ – $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})(\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4$

5.1.3 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі шпінелі та ільменітового концентрату

Для наступних досліджень використовували модифікатор ШІ на основі синтезованої шпінелі та ільменітового концентрату. Шпінель використовували у вигляді вібропомелу, а ільменітовий концентрат в першому випадку (ШІ-1 і ШІ-2) – дисперсність постачальника, у другому – вібропомел (ШІ-3 – ШІ-5). Склад та властивості зразків наведено у табл. 5.5. Як шпінельний компонент використовували неліквід від шпінелі AR 90, тобто це зрізи країв зі шматка злитку синтезованої шпінелі. Проведено РФА аналіз декількох проб цих зрізів (рис. 5.5).

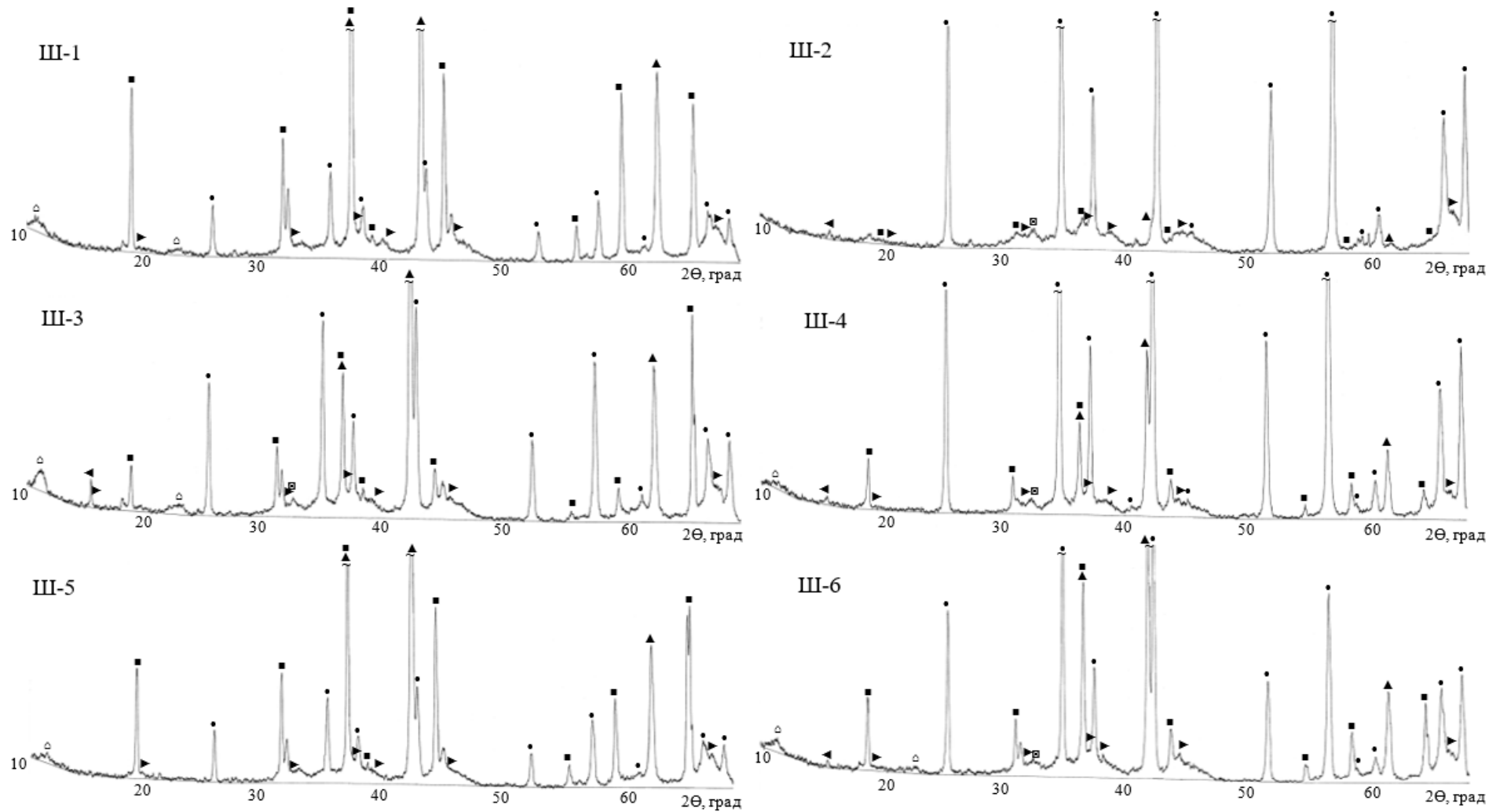


Рисунок 5.5 – Дифрактограми зразків неліквіду шпінелі:

▲ – MgO, ■ – MgAl₂O₄, ● – α-Al₂O₃, ◄ – β-Al₂O₃, ► – γ-Al₂O₃, ◼ – θ-Al₂O₃, △ – Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O

У зразках наявні фази: MgO (0,243; 0,210; 0,149 нм), MgAl₂O₄ (0,468; 0,286; 0,243; 0,233; 0,202; 0,165; 0,155; 0,143 нм), α-Al₂O₃ (0,347; 0,255; 0,237; 0,208; 0,174; 0,160; 0,151; 0,140; 0,137 нм), γ-Al₂O₃ (0,466; 0,285; 0,228; 0,199 нм), ще імовірно β-Al₂O₃ (1,133; 0,568 нм), Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O (0,783; 0,389 нм), θ-Al₂O₃ (2,744 нм) та кубічні тверді розчини структурного типу NaCl (3,258; 2,821; 1,994; 1,628 нм).

У всіх зразках присутня шпінель MgAl₂O₄, фази MgO та α-Al₂O₃, які можливо непрореагували між собою під час синтезу, а також β-Al₂O₃ (відсутній у зразків Ш-1 та Ш-5), γ-Al₂O₃ та імовірно θ-Al₂O₃ (відсутній у зразка Ш-1), які утворилися під час фазового розпаду твердого розчину, як термодинамічно нестабільні модифікації, що кристалізуються першими. На рис. 5.6 представлено співвідношення фаз MgO, α-Al₂O₃ та MgAl₂O₄, яке виконано за відносною інтенсивністю дифракційних максимумів 0,149 нм; 0,347 нм; 0,466 нм, відповідно.

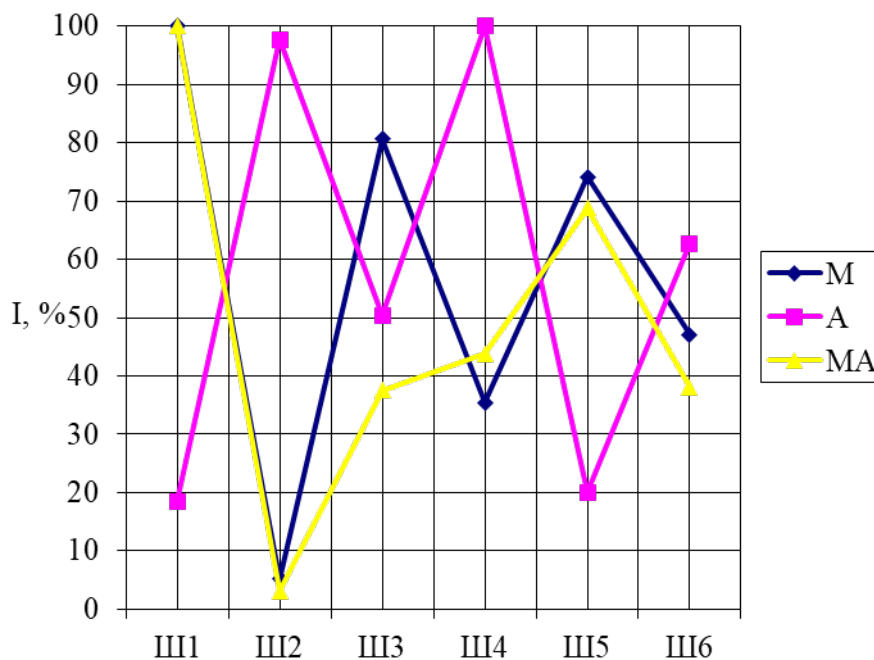


Рисунок 5.6 – Відносний вміст (I, %) MgO (M), α-Al₂O₃ (A) та MgAl₂O₄ (MA) у зразках шпінелі

Відповідно до рис. 5.6. вміст найбільшої кількості шпінельної фази спостерігається у зразках Ш-1 і Ш-5. У зразка Ш-1 та Ш-5 найменша кількість вільного оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а MgO найменше у зразка Ш-2. Вільного MgO найбільше у зразках Ш-1 і Ш-3, а $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – у зразках Ш-2 і Ш-4. Фази $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наявні у невеликій кількості, так само як і $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Гідроталькіт $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у результаті підвищення температури перетворюється у MgAl_2O_4 , що надає йому великих перспектив для використання у виробництві вогнетривів [229, 230]. Гідроталькіт у складі неліквідів шпінелі (відсутній у зразка Ш-2) є бажаною фазою.

Оскільки, фазовий склад неліквідів шпінелі AR 90 є не постійним та змінюється в дуже широких діапазонах, тому використовувати його як шпінельний компонент у периклазошпінельних вогнетривах є не доцільним. В наших дослідження ці неліквіди ми пропонуємо використовувати для виготовлення модифікатора.

Таблиця 5.5 – Склад та властивості зразків ШІ

| Сировинні компоненти | Вміст компонентів, мас. % | | | | |
|--|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | ШІ-1 | ШІ-2 | ШІ-3 | ШІ-4 | ШІ-5 |
| Шпінель неліквід (вібропомел) | 80 | 75 | 80 | 85 | 90 |
| ІК | 20 | 25 | – | – | – |
| ІК (вібропомел) | – | – | 20 | 15 | 10 |
| Властивості зразків випалених за температури 1240 °С | | | | | |
| ρ , г/см ³ | – | – | 2,995 | 2,98 | 2,855 |
| П, % | – | – | 30,0 | 31,6 | 30,8 |
| σ , МПа | – | – | 83,7 | 61,4 | 13,0 |
| Властивості зразків випалених за температури 1520 °С | | | | | |
| ρ , г/см ³ | 2,908 | 3,040 | 3,085 | 3,01 | 2,84 |
| П, % | 43,3 | 42,4 | 17,4 | 18,7 | 34,4 |
| σ , МПа | 15,8 | 14,9 | 130,2 | 115,3 | 80,0 |

Зразки ШІ з використання немеленого ІК після випалу мали тріщини, тобто це свідчить, що хімічної взаємодії і як наслідок ущільнення структури не відбулося, про що також свідчить висока поруватість зразків (табл. 5.5), тобто ці зразки не можна рекомендувати для подальшого використання як модифікатора.

Зразки на основі вібромеленого ІК та шпінелі, які випалені за температури 1520 °С, мають задовільні фізико-механічні характеристики (табл. 5.5), особливо зразок у складі якого 20 % ІК, який і буде використаний для подальших досліджень.

Під час аналізу літературних даних [90 – 95] щодо виробництва периклазошпінельних матеріалів, встановлено, що частину зернистої складової периклазу успішно замінюють на алюмомагнезійну шпінель.

Подальші дослідження направлені на пошук раціональних складів периклазошпінельних мас, де частину периклазу замінили на шпінель, що виконано за допомогою симплекс-ґратчастого методу планування для полінома неповного третього порядку [231 – 236].

Зернисті фракції матеріалу вводили в шихту згідно з планом симплекс-ґратчастого планування експерименту (табл. 4.6) та варіювали в наступних межах: шпінель фракції 4 – 3 мм в межах 5 – 45 мас. % (X_1), шпінель фракції 3 – 1 мм в межах 5 – 45 мас. % (X_2) та периклаз фракцію 3 – 1 мм в межах 5 – 45 мас. % (X_3). Шпінель використовували марки Fused Spinel 65 Китайського виробництва. До складу шихти також додавали периклаз фракції 1 – 0 мм в кількості 25 мас. % і фракції < 0,063 мм – 25 мас. %, модифікатор ШІ-3 – 5 мас. % та ЛСТ. Зразки пресували ($P = 150$ МПа) та випалювали за температури 1480 °С. У всіх зразках спостерігається незначне збільшення об'єму до 1,0 – 1,5 %.

На основі отриманих експериментальних даних (табл. 5.6) виведено рівняння регресії залежності відкритої поруватості (Π), щільності (ρ), межі міцності при стисканні ($\sigma_{ст}$) та термостійкості 1300 °С – вода, теплостійкості до руйнування ($T_{ст}$) від фазового складу зернистої складової:

- 1) $\Pi = 21,6X_1 + 17,2X_2 + 16,1X_3 - 9,6X_{12} - 7,8X_{13} - 0,6X_{23} + 13,5X_{123}$;
- 2) $\rho = 3,00X_1 + 3,06X_2 + 3,21X_3 + 0,28X_{12} + 0,14X_{13} + 0,26X_{23} + 0,66X_{123}$;
- 3) $\sigma_{ст} = 21,8X_1 + 26,4X_2 + 40,2X_3 + 19,6X_{12} - 0,8X_{13} + 15,6X_{23} + 30,0X_{123}$;
- 4) $T_{ст} = 4X_1 + 7X_2 + 10X_3 + 10X_{12} + 4X_{13} + 2X_{23} + 6X_{123}$,

та побудовані симплекс діаграми «склад – властивість» (рис. 5.7 – 5.10).

Таблиця 5.6 – Матриця симплекс-гратчастого планування експерименту

| № | Номер складу | Кодове значення | | | Фактори (натуральні значення) | | | |
|---|--------------|-----------------|------|------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|----------|
| | | | | | П, % | ρ , г/см ³ | $\sigma_{ст}$, МПа | $T_{ст}$ |
| 1 | 14 | 1 | 0 | 0 | 21,6 | 3,00 | 21,8 | 4 |
| 2 | 15 | 0 | 1 | 0 | 17,2 | 3,06 | 26,4 | 7 |
| 3 | 16 | 0 | 0 | 1 | 16,1 | 3,21 | 40,2 | 10 |
| 4 | 17 | 0,5 | 0,5 | 0 | 17,0 | 3,10 | 29,0 | 8 |
| 5 | 18 | 0,5 | 0 | 0,5 | 16,9 | 3,14 | 30,8 | 8 |
| 6 | 19 | 0 | 0,5 | 0,5 | 16,5 | 3,20 | 37,2 | 9 |
| 7 | 20 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 16,8 | 3,19 | 34,4 | 9 |

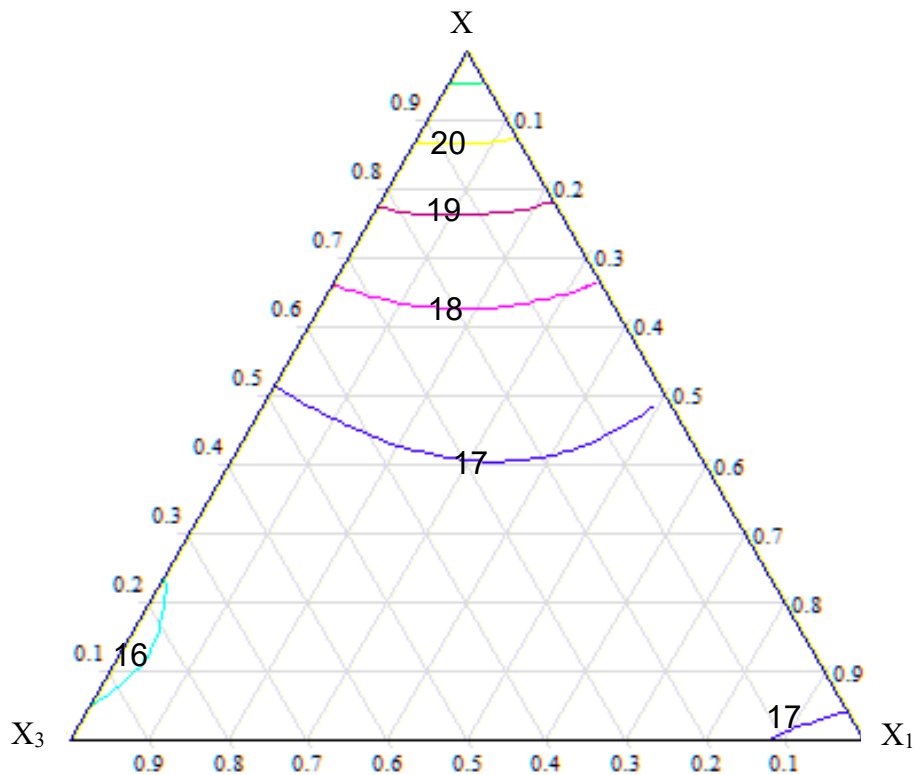


Рисунок 5.7 – Діаграма «склад – поруватість» для складів периклазошпінельних матеріалів з ШІ-3

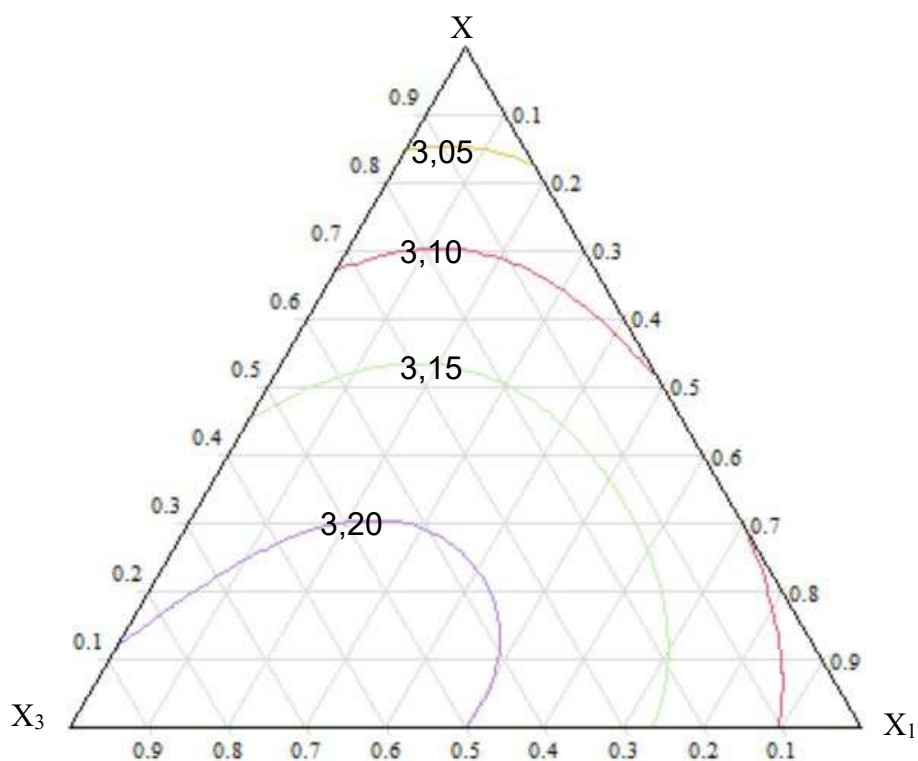


Рисунок 5.8 – Діаграма «склад – щільність» для складів периклазошпінельних матеріалів з ШІ-3

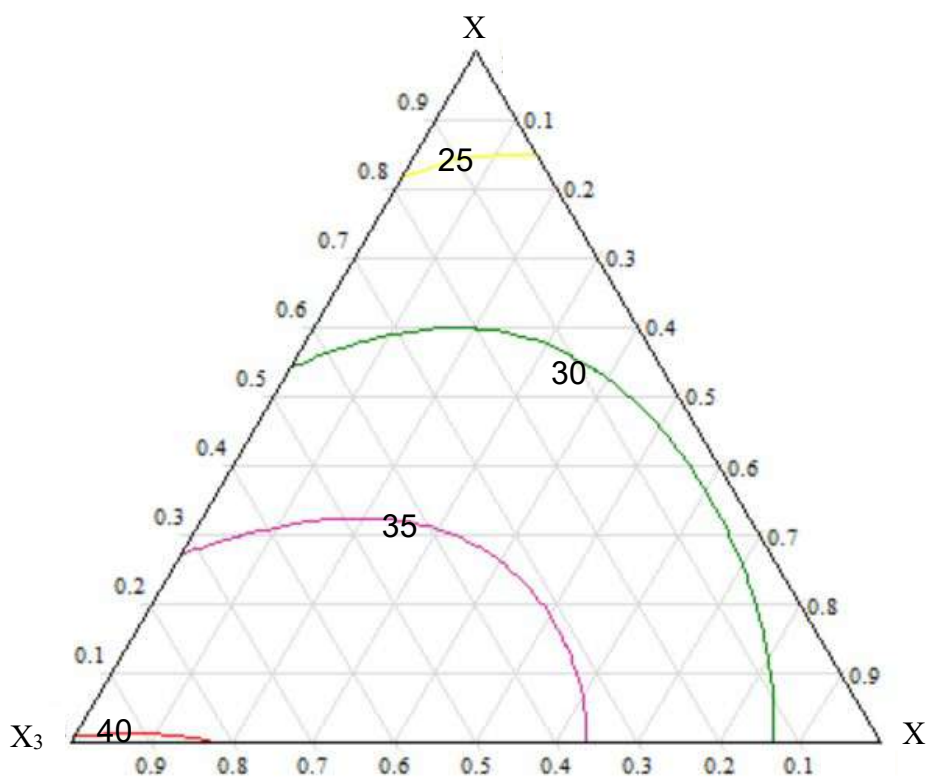


Рисунок 5.9 – Діаграма «склад – міцність» для складів периклазошпінельних матеріалів з ШІ-3

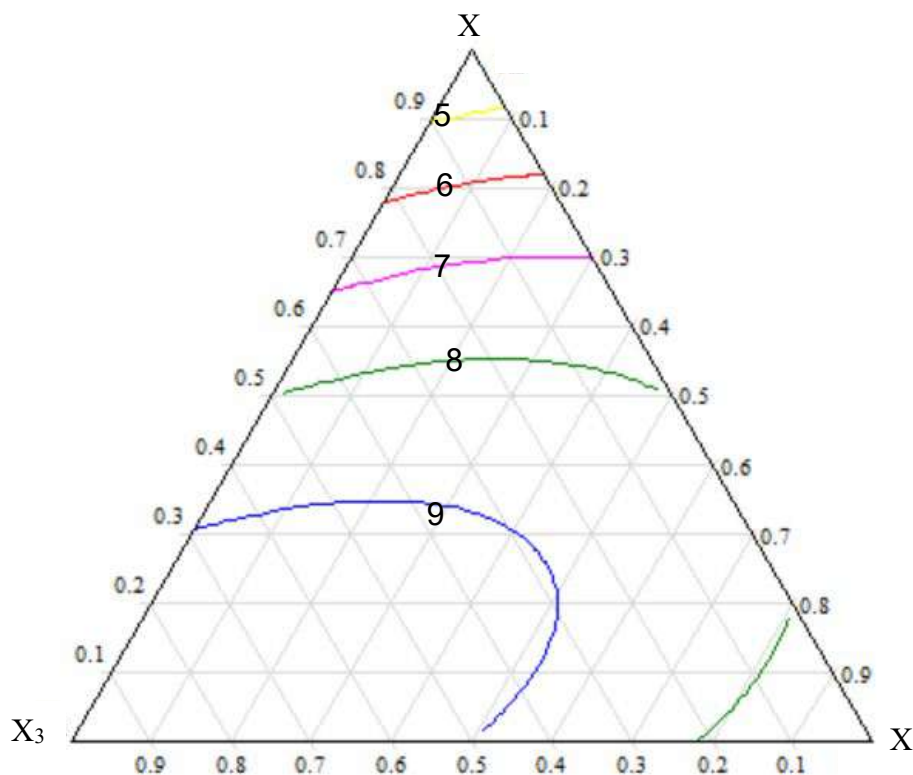


Рисунок 5.10 – Діаграма «склад – термостійкість» для складів периклазошпінельних матеріалів з ШІ-3

Аналізуючи отримані діаграми, оптимальним вмістом у складі шихти для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів з модифікатором ШІ-3 з міцністю більшою 35 МПа, поруватістю меншою 17 % та термостійкістю більше 9 термозмін є:

- шпінелі фракції 4 – 3 мм в межах 5 – 10 мас. %,
- шпінель фракції 3 – 1 мм в межах 5 – 10 мас. %,
- периклаз фракцію 3 – 1 мм в межах 35 – 45 мас. %.

5.1.4 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі табулярного глинозему та ільменітового концентрату

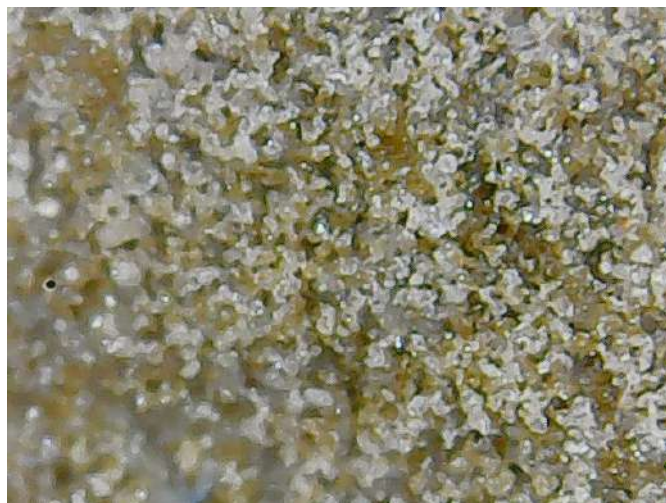
Для досліджень використовували модифікатор ТГІ на основі табулярного глинозему та ільменітового концентрату, випалених за температури 1520 °С (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Склад та властивості зразків на основі табулярного глинозему та ільменітового концентрату (ТГІ)

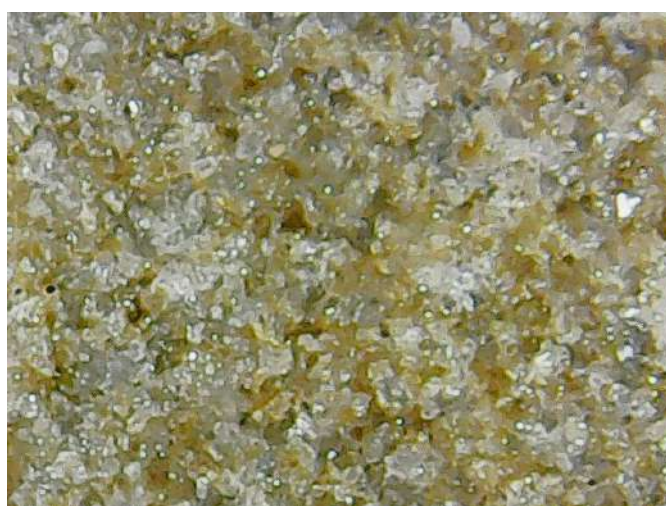
| Сировинні компоненти | Вміст компонентів, мас. % | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | ТГІ-1 | ТГІ-2 | ТГІ-3 |
| Табулярний глинозем (0,045 мм) | 83 | 85 | 87 |
| ІК (вібропомел) | 17 | 15 | 13 |
| Властивості | | | |
| ρ , г/см ³ | 2,940 | 3,000 | 3,015 |
| W, % | 6,53 | 6,62 | 7,18 |

Під час візуального огляду зразків встановлено, що вони всі щільноспечені. У зразка ТГІ-1 рівномірний світло-коричневий колір, окремих включень немає, структура тонкозерниста, пори під лупою не спостерігаються. Зразок ТГІ-2 схожий на зразок ТГІ-1, лише в одному місці помітна тонка тріщина. Зразок ТГІ-3 трохи світліший, є світліші та темніші області, в одному місці спостерігається скупчення темних точок (можливо FeO_x). Візуальні спостереження також підтверджуються мікроскопічними дослідженнями (рис. 5.11).

Проведено рентгенофазовий аналіз зразків ТГІ-1 – ТГІ-3 (рис. 5.12). На рентгенограмах ідентифікуються дифракційні максимуми для фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,348; 0,255; 0,238; 0,209; 0,174; 0,160 нм), $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,133; 0,568; 0,255; 0,238; 0,208; 0,160; 0,151 нм), твердий розчин псевдобрукітового типу FeAlTiO_5 (0,487; 0,476; 0,339; 0,320; 0,267; 0,234; 0,213; 0,191; 0,181; 0,170; 0,161; 0,159; 0,149 нм), Fe_2TiO_4 (0,491; 0,301; 0,256; 0,213; 0,164 нм), FeAl_2O_4 (0,283; 0,245; 0,203; 0,187; 0,166; 0,156 нм) та можливо $\beta\text{-TiO}_2$ (0,623; 0,582; 0,298; 0,269; 0,203; 0,187 нм). Наявність TiO_2 , скоріше за все, є наслідком фазового розпаду псевдобрукіту нижче 1413 К.



а



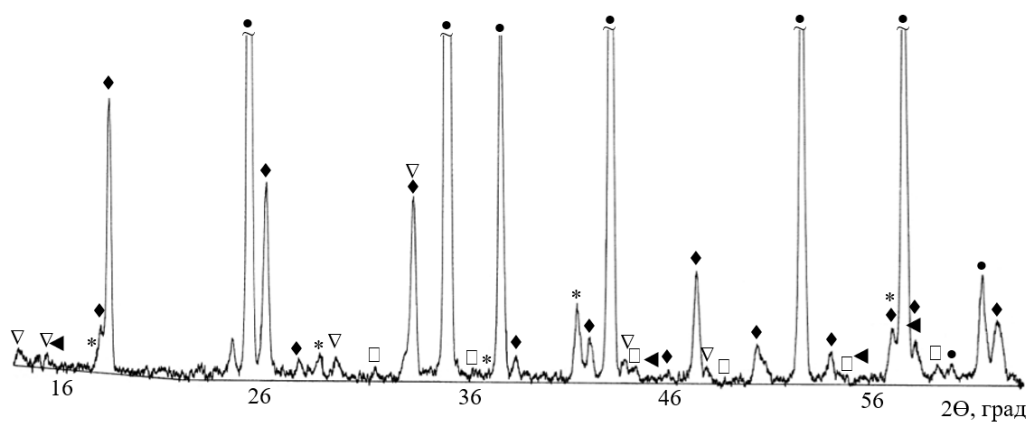
б



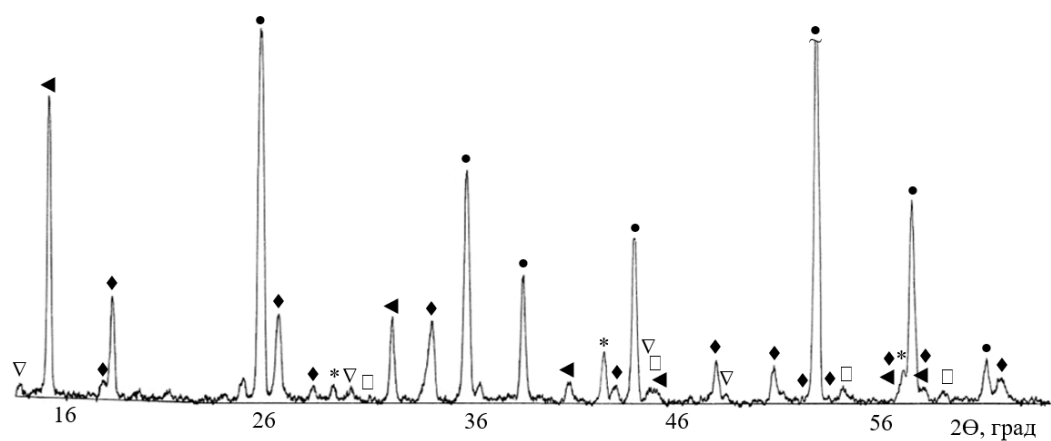
в

Рисунок 5.11 – Мікроструктура зразків (збільшення 1000):

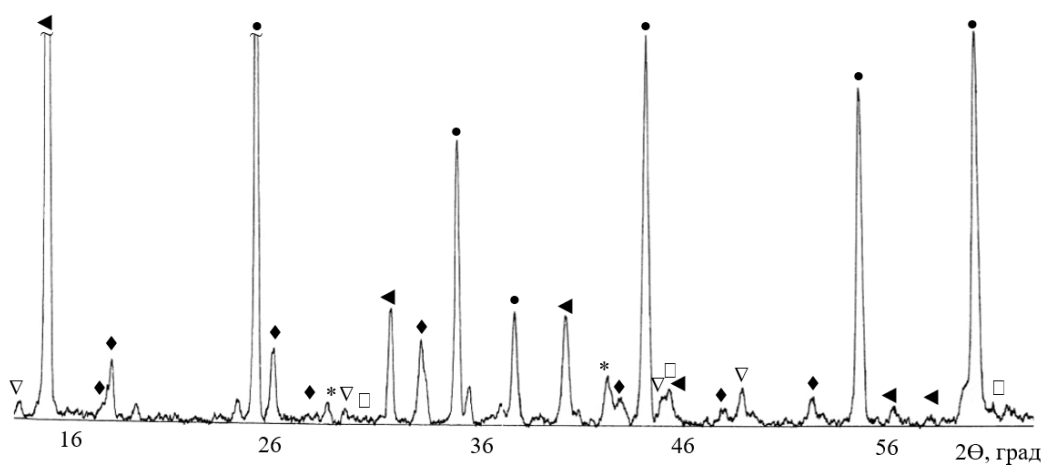
а – ТПІ-1, б – ТПІ-2, в – ТПІ-3



а



б



в

Рисунок 5.12 – Дифрактограми зразків (а – ТГІ-1, б – ТГІ-2, в – ТГІ-3):

● – α - Al_2O_3 , ◀ – β - Al_2O_3 , ◆ – FeAlTiO_5 , * – Fe_2TiO_4 , □ – FeAl_2O_4 , ▽ – β - TiO_2

Для виготовлення периклазошпінельних зразків ПШТГІ використовували периклаз П-92 різних фракцій, шпінель AR-78, модифікатори (ТГІ-1, ТГІ-2, ТГІ-3)

та тимчасове зв'язуюче ($P = 150$ МПа). Випалювали зразки за температури 1480 °С. Склади шихт та властивості зразків наведено у табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Склади мас та властивості периклазошпінельних вогнетривів ПШТГІ

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | | | | |
|--|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 |
| Шпінель AR-78 (< 0,063 мм) | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| ТГІ-1 (< 0,063 мм) | 6,0 | – | – | 3,0 | 3,0 | – |
| ТГІ-2 (< 0,063 мм) | – | 6,0 | – | 3,0 | – | 3,0 |
| ТГІ-3 (< 0,063 мм) | – | – | 6,0 | – | 3,0 | 3,0 |
| Властивості | | | | | | |
| ρ , г/см ³ | 3,21 | 3,22 | 3,31 | 3,29 | 3,25 | 3,29 |
| П, % | 15,5 | 15,4 | 14,7 | 14,7 | 14,1 | 15,4 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 26,0 | 22,3 | 35,6 | 29,8 | 23,3 | 27,0 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | – | – | 10 | – | – | – |

Як свідчать отримані результати, більш високі показники міцності та щільності, і низьку поруватість мають зразки на основі ТГІ-3, у складі якого використовували найменший вміст ільменітового концентрату (13 мас. %).

5.1.5 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі спеченого глинозему та ільменітового концентрату

Для досліджень використовували модифікатор СГІ, виготовлений з спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату, випалений за

температури 1520 °С (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Склад та властивості зразків на основі спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату (СГІ)

| Сировинні компоненти | Вміст компонентів, мас. % | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | СГІ-1 | СГІ-2 | СГІ-3 |
| Спечений глинозем (вібропомел) | 75 | 80 | 85 |
| ІК (вібропомел) | 25 | 20 | 15 |
| Властивості | | | |
| W, % | 7,3 | 6,4 | 6,1 |

Аналіз рентгенограм СГІ-1 – СГІ-3 (рис. 4.13) показав у всіх зразках наявні: α - Al_2O_3 (0,347; 0,255; 0,238; 0,216; 0,208; 0,196; 0,160; 0,140; 0,137 нм), твердий розчин складу FeAlTiO_5 (0,487; 0,476; 0,339; 0,277; 0,268; 0,234; 0,214; 0,192; 0,181; 0,170; 0,159; 0,156; 0,153; 0,151; 0,146; 0,145; 0,138 нм), а також ідентифікуються за окремими дифракційними максимумами можливі супутні фази: FeAl_2O_4 (0,288; 0,245; 0,203; 0,187; 0,156; 0,144 нм) та β - TiO_2 (0,623; 0,300 нм) у всіх зразках, а у СГІ-3 – FeO (0,253; 0,250; 0,216 нм), ульвошпінель Fe_2TiO_4 (0,301; 0,256; 0,245; 0,212; 0,195; 0,173; 0,163; 0,150 нм) та твердий розчин на її основі складного складу $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$ (0,255; 0,244; 0,211 нм).

Для виготовлення зразків периклазошпінельного матеріалу ПШСГІ використовували периклаз П-92 різних фракцій, шпінель AR-78, модифікатори (СГІ-1, СГІ-2, СГІ-3) та тимчасове зв'язуюче ($P = 150$ МПа). Випалювали зразки за температури 1480 °С. Склади шихт та властивості зразків наведено у табл. 5.10. Мікроструктура периклазошпінельних зразків представлена на рис. 5.14.

Відповідно до табл. 5.10 під час збільшення у модифікаторі високоглиноземистого компоненту уявна щільність периклазошпінельних зразків знижується, а межа міцності на стиск підвищуються, що вказує на реакційний характер спікання, що нами прогнозувався (розділ 3). У зразках № 30 – 32, де

використовували суміш різних модифікаторів, уявна щільність майже не змінюється, та знаходиться на рівні зразків № 29. Межа міцності при стиску збільшується зі збільшенням вмісту високоглиноземистого компонента у модифікаторі, але вона нижча, ніж у зразків № 29.

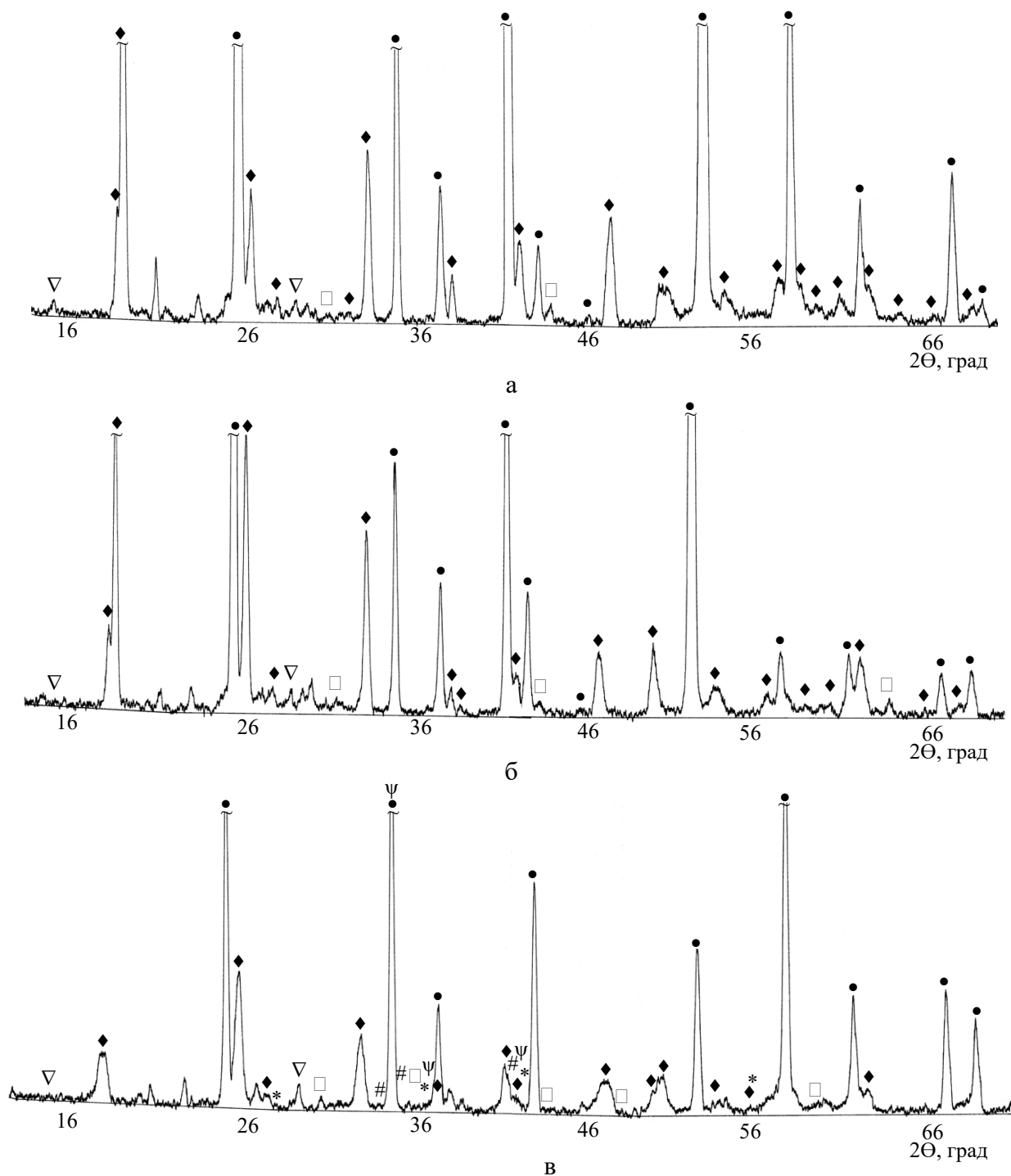


Рисунок 4.13 – Дифрактограми зразків (а – СГІ-1, б – СГІ-2, в – СГІ-3):

- – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ◆ – FeAlTiO_5 , □ – FeAl_2O_4 , ▽ – $\beta\text{-TiO}_2$, # – FeO ,
- * – Fe_2TiO_4 , ψ – $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$

Таблиця 5.10 – Склади мас та властивості периклазошпінельних вогнетривів ПШСГІ

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | | | | |
|---|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 |
| Шпінель AR-78(фракції < 0,063 мм) | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| СГІ-1 (фракції < 0,063 мм) | 6,0 | – | – | 3,0 | 3,0 | 2,0 |
| СГІ-2 (фракції < 0,063 мм) | – | 6,0 | – | 3,0 | – | 2,0 |
| СГІ-3 (фракції < 0,063 мм) | – | – | 6,0 | – | 3,0 | 2,0 |
| Властивості | | | | | | |
| ρ , г/см ³ | 3,23 | 3,16 | 3,11 | 3,15 | 3,11 | 3,14 |
| П, % | 18,1 | 19,2 | 15,9 | 16,6 | 17,2 | 18,0 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 29,8 | 35,3 | 48,4 | 31,6 | 39,1 | 39,1 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплзмін до руйнування | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Мікроструктура зразків № 27 і № 30 більш щільна, але пори ізольовані та навіть агрегують у форми протяжних тріщин. У зразках № 28, 31, 32 відкрита поруватість одного порядку, але розмірний рівень пор та рівномірність розподілу різна, що корелюється з їх межами міцності на стиск. У структурі зразка № 29 крупні відкриті пори зустрічаються рідко, а дрібні (~ 1 мкм та менше) зосереджені навколо крупних зерен периклазового наповнювача на контакті з матричною фазою. Часто зустрічаються мікротріщини у формі напівмісяця, які не перешкоджають прямим контактам зерен переклазу та складаються найменшими мікропорами у вигляді пінних плівок і рідше – контактуючими порожнистими мікросферами різного розміру, які подібні намисту або чоткам. Такий характер поруватості сприятливий для збереження матеріалом міцностних характеристик та ефективно демпфує механічні навантаження від різної величини зміни об'єму зернистого наповнювача й матричної фази під час термоцилювання.



зразок № 27



зразок № 28



зразок № 29



зразок № 30



зразок № 31



зразок № 32

Рисунок 5.14 – Мікроструктура зразків ПШСГІ (збільшення 1000)

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що у всіх зразках з модифікатором СГІ-1 – СГІ-3 (рис. 5.15, 5.16) наявність кристалічних фаз периклазу MgO (0,244; 0,210; 0,148 нм), монтичеліту CaMgSiO_4 (0,550; 0,415; 0,383; 0,362; 0,316; 0,291; 0,265; 0,257; 0,252; 0,238; 0,221; 0,191; 0,181; 0,174; 0,171; 0,167; 0,159; 0,154; 0,138 нм), твердого розчину складу $\text{MgFe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$ (0,469; 0,287; 0,244; 0,202; 0,165; 0,156; 0,148 нм) та FeTi_2O_5 (0,350; 0,277; 0,246;

0,224; 0,174; 0,161; 0,137 нм). Також наявні неідентифіковані дифракційні максимуми, які мають окремі ознаки структур та за складом близькі до щось середнього між форстеритом та фаялітом.

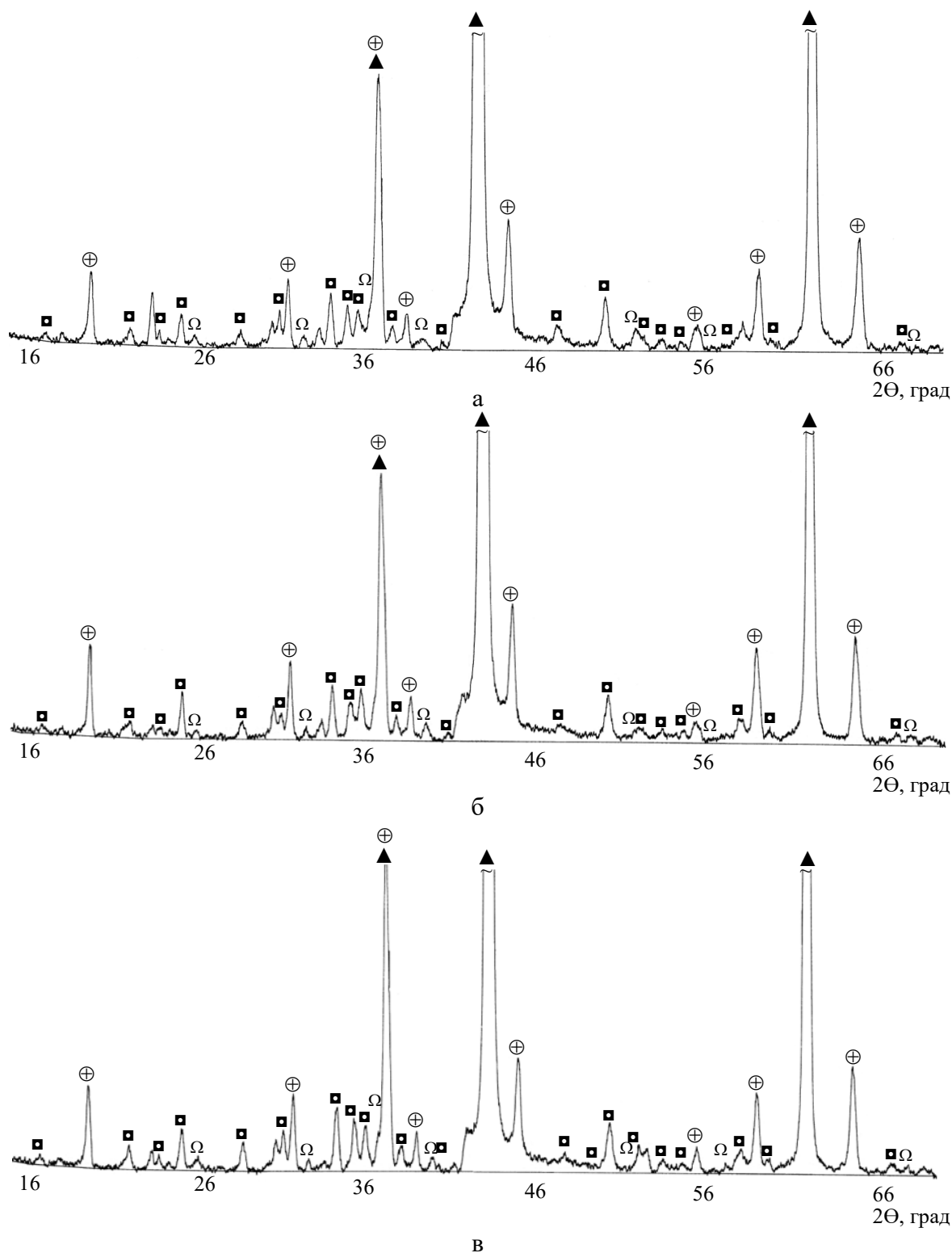


Рисунок 5.15 – Дифрактограми периклазошпінельних зразків ПШСГІ (а – 27, б – 28, в – 29): ▲ – MgO, ⊕ – $MgFe_{0,2}Al_{1,8}O_4$, ■ – $CaMgSiO_4$, Ω – $FeTi_2O_5$

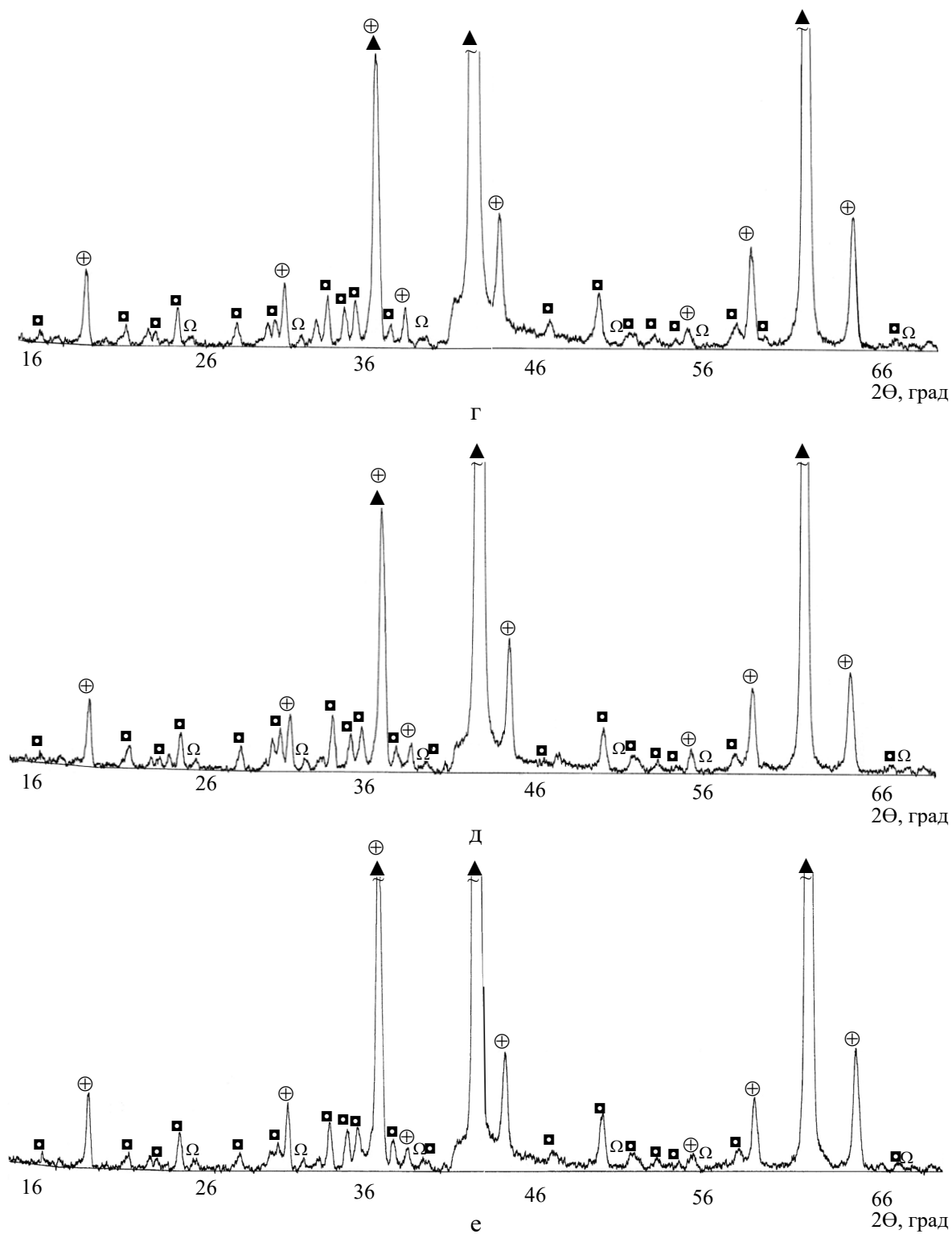


Рисунок 5.16 – Дифрактограми периклазошпінельних зразків ПШСГІ
(г – 30, д – 31, е – 32): ▲ – MgO , ⊕ – $\text{MgFe}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$, ■ – CaMgSiO_4 , Ω – FeTi_2O_5

5.1.6 Периклазошпінельні вогнетриви з модифікатором на основі цирконового концентрату, спеченого глинозему та ільменітового концентрату

Для досліджень використовували модифікатора на основі цирконового концентрату, спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату, випалені за температури 1520 °С (табл. 5.11).

Для виготовлення зразків використовували периклаз П-92 різних фракцій, шпінель AR-78, модифікатори (ЦК-СГ та ЦК-СГ-ІК) та тимчасове зв'язуюче (P = 150 МПа). Випалювали зразки за температури 1480 °С. Склади шихт та властивості зразків наведено у табл. 5.10.

Таблиця 5.11 – Склад та властивості зразків ЦК-СГ та ЦК-СГ-ІК

| Сировинні компоненти | Вміст компонентів, мас. % | |
|-------------------------------------|---------------------------|----------|
| | ЦК-СГ | ЦК-СГ-ІК |
| Цирконовий концентрат | 24 | 18 |
| Спечений глинозем (фракції 0,15 мм) | 76 | 73 |
| ІК (вібропомел) | – | 9 |
| Властивості | | |
| W, % | 7,6 | 7,1 |

Аналіз отриманих даних (табл. 5.12) показав, що у зразка на основі спеченого глинозему та цирконового концентрату найменші показники властивостей, під час додавання до зразка ще і ільменітового концентрату властивості зразків покращилися, а найвищі властивості мають зразки де використовували суміш ЦК-СГ та ЦК-СГ-ІК. Тому, є технологічний сенс використовувати шихту для зразків за усередненим складом.

Таблиця 5.12 – Склади мас та властивості периклазошпінельних вогнетривів з модифікаторами ЦК-СГ та ЦК-СГ-ІК

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | |
|---|-----------------------------------|-------|-------|
| | 33 | 34 | 35 |
| Периклаз П-92 фракцій: | | | |
| 3 – 1 мм | 40,0 | 40,0 | 40,0 |
| 1 – 0 мм | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| < 0,063 мм | 23,0 | 23,0 | 23,0 |
| Шпінель AR-78 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| ЦК-СГ | 4 | – | 2 |
| ЦК-СГ-ІК | – | 4 | 2 |
| Властивості | | | |
| ρ , г/см ³ | 3,23 | 3,16 | 3,11 |
| П, % | 18,1 | 19,2 | 15,9 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 29,8 | 35,3 | 48,4 |
| Зміна лінійних розмірів, % | +2,74 | +0,68 | +1,67 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплзмін до руйнування | 8 | 9 | 10 |

5.2 Вибір перспективних складів мас для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів

Вибір складів мас для виготовлення периклазошпінельних вогнетривів проводили відповідно до термодинамічних розрахунків систем наведених у розділі 3, прогножуючи синтез необхідних шпінельних фаз та задані характеристики, а саме межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %, термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплзмін до руйнування.

Основні компоненти шихти: периклаз – основа та алюмомагнезіальна шпінель у кількості ≥ 6 %. Введення шпінелі покращує термічні та фізико-механічні властивості, також у матеріалі під час спікання та експлуатації може утворюватися вторинна алюмомагнезіальна шпінель.

Якщо до складу шихти додати рутиловий концентрат, то взаємодію між компонентами під час випалу можна розглянути, як систему $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Якщо ж до складу периклазошпінельної шихти додати ільменітовий концентрат, то взаємодію між компонентами можна розглянути, як чотирикомпонентну систему $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

Для прогнозування складів модифікаторів:

- на основі периклазу та ільменітового концентрату використовували систему $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$;
- на основі шпінелі та ільменітового концентрату – $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$;
- на основі табулярного або спеченого глинозему та ільменітового концентрату – $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

А саме для прогнозування складів периклазошпінельних вогнетривів на основі різних модифікаторів використовували систему $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

В наведених дослідженнях вибір такого складу компонентів обумовлено [237 – 244]:

1. Під час випалу оксид алюмінію та заліза (які входять до складу модифікатора) вступають у реакцію з основним компонентом шихти утворюючи:

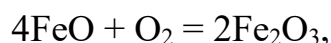


з наступним її утворенням твердого розчину, насиченням та розкладенням під час охолодження на основні компоненти. Також можливе утворення інших обернених шпінелей Mg_2TiO_4 (кванділіт) й Fe_2TiO_4 (ульвошпінель). РФА підтвердив можливість синтезу цих шпінелей, але за різних складів мас. Завдяки різним коефіцієнтам теплового розширення периклазу та шпінелей утворюється рівномірна павутинна структура міжзеренних меж матеріалу під час випалу. Але проведений РФА, як зразків модифікаторів, так і периклазошпінельних зразків, показав, що під час термообробки можуть синтезуватися не тільки сполуки

відповідно до вказаних систем, але й більш складні шпінельні тверді розчини та сполуки, які утворюються під час взаємодії основних складових з домішками, які знаходяться в першу чергу в периклазі.

2. TiO_2 у складі ільменітового концентрату сприяє ущільненню утворених шпінелей та захищає їх від інтенсивного окиснення. Високоглиноземистий компонент у складі деяких шихт діє як домішка, що активує спікання, та сприяє ущільненню матеріалу та утворенню структури з ізольованими мікропорами.

3. Під час експлуатації також можливе утворення шпінелі з непрореагованих оксидів та компонентів цементного клінкеру, які супроводжуються збільшенням об'єму (розділ 6) та заповненням дефектів вогнетриву, що утворюються у процесі служби. Однак збільшення кількості FeO у складі шихти може сприяти його окисненню:



що супроводжується значним збільшення об'єму та руйнуванню матеріалу футерівки, тобто за вмістом FeO у складі зразків повинен бути суворий контроль.

4. Тверді розчини на основі шпінелі під час експлуатації периклазошпінельних вогнетривів у цементних печах частково можуть диспропорціанувати на вихідні компоненти та вступати у реакцію з компонентами цементного клінкеру з утворенням на поверхні вогнетриву захисного шару (гарнісажу):



За результатами проведених досліджень обрано склади периклазошпінельних зразків (табл. 5.13), які мають найкращі характеристики, властивості яких наведено на рис. 5.17 – 5.20.

Таблиця 5.13 – Склади мас периклазошпінельних зразків

| Сировинні матеріали | Вміст компонентів у шихті, мас. % | | | |
|---------------------|-----------------------------------|-------------|-------|-------|
| | ПШПІ | ПШШІ | ПШТГІ | ПШСГІ |
| Периклаз П-92 | 90,0 | 80,0 – 90,0 | 88,0 | 88,0 |
| Шпінель | 6,0 | 6,0 – 15,0 | 6,0 | 6,0 |
| Модифікатори: | | | | |
| ІІ | 4,0 | – | – | – |
| ІІІ | – | 5,0 | – | – |
| ТГІ | – | – | 6,0 | – |
| СГІ | – | – | – | 6,0 |
| СТ 800 FG | 1,0 | – | – | – |

У всіх зразках уявна щільність (рис. 5.17) знаходиться в межах 3,11 – 3,22 г/см³, відкрита поруватість (рис. 5.18) знаходиться на рівні 14,2 – 16,0 %, а межа міцності на стиск (рис. 5.19) перевищує 35 МПа. Найбільша міцність у зразків з модифікатором на основі периклазу і ільменітового концентрату (ПШПІ) та з модифікатором на основі спеченого глинозему і ільменітового концентрату (ПШСГІ). Термостійкість (кількість термоциклів 1300 °С – вода) (рис. 5.20) складає 9 – 10.

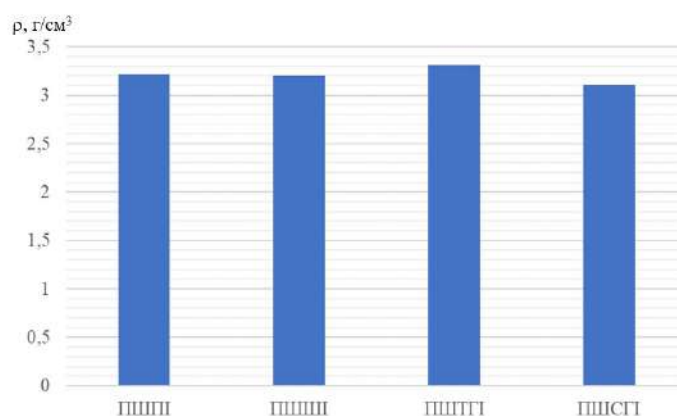


Рисунок 5.17 – Уявна щільність периклазошпінельних матеріалів з різними модифікаторами

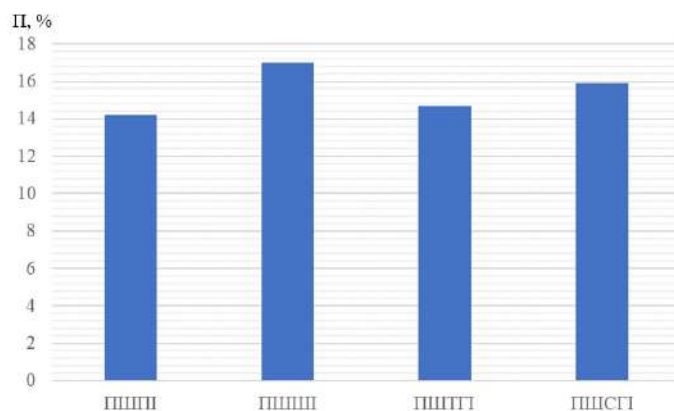


Рисунок 5.18 – Відкрита поруватість периклазошпінельних матеріалів з різними модифікаторами

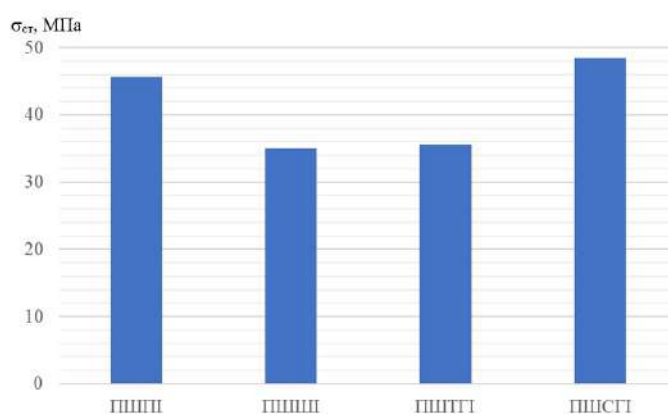


Рисунок 5.19 – Межа міцності на стиск периклазошпінельних матеріалів з різними модифікаторами

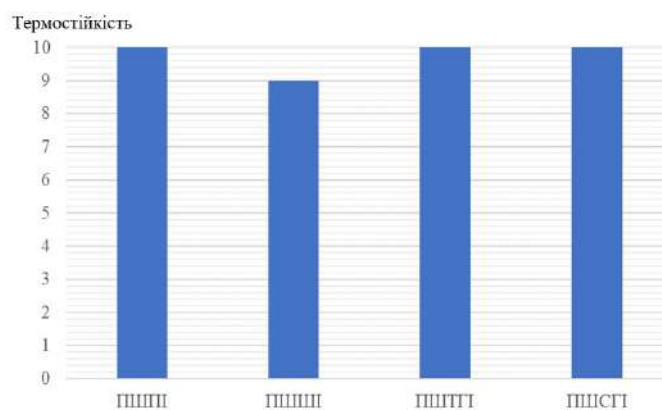


Рисунок 5.20 – Термостійкість (кількість термоциклів 1300 °С – вода) периклазошпінельних матеріалів з різними модифікаторами

Для подальших досліджень нами обрано два перспективні склади ПШПІ та ПШСГІ.

5.3 Висновки за розділом 5

Встановлено вплив ільменітового та рутилового концентрату, під час використання у складі шихти різного виду алюмомагнезійної шпінелі AR-90 та AR-78, на властивості периклазошпінельних зразків.

Апробовано технологічний підхід введення до складу сировинної шихти для периклазошпінельних вогнетривів вібромолотого модифікатора у вигляді заздалегідь синтезованого продукту у вигляді матеріалу, що містить кристалічні фази систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

Оптимізовано фракційний склад периклазошпінельних вогнетривів з модифікатором на основі шпінелі та ільменітового концентрату, де частину периклазу фракцію 3 – 1 мм – 35 – 45 мас. % можливо замінити на шпінель фракції 4 – 3 мм – 5 – 10 мас. % та шпінель фракції 3 – 1 мм – 5 – 10 мас. %.

Показано взаємозв'язок фізико-механічних властивостей з вмістом окремих компонентів у вихідних складах шихт. Вказано технологічні ризики, що впливають на цілісність структури під час спікання матеріалу.

Для подальших досліджень за комплексом основних показників обрано два перспективні склади, які мають задані характеристики, а саме межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %, термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплзмін до руйнування: ПШПІ з модифікатором на основі периклазу та ільменітового концентрату та ПШСГІ з модифікатором на основі спеченого периклазу та ільменітового концентрату.

РОЗДІЛ 6
ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ
ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ СИСТЕМИ MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂

6.1 Аналіз об'ємних змін у матеріалах на основі системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ під час фазоутворення

Під час випалу, а також експлуатації у вогнетривких матеріалах відбуваються різноманітні хімічні перетворення, які супроводжуються об'ємними змінами, що впливають на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики вогнетривів. Проведено аналіз об'ємних змін, відповідно до методики [106], що відбуваються у матеріалах на основі системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂, дані для розрахунку наведено у табл. 6.1.

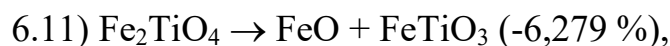
Перш за все визначаємо об'ємні зміни під час утворення двокомпонентних оксидних сполук системи (у дужках зазначені об'ємні зміни):

- 6.1) $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (+14,600 %),
- 6.2) $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (+12,579 %),
- 6.3) $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{MgTiO}_3$ (+1,274 %),
- 6.4) $\text{MgO} + 2\text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{MgTi}_2\text{O}_5$ (+7,999 %),
- 6.5) $2\text{MgO} + \text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (+7,082 %),
- 6.6) $\text{FeO} + \text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{FeTiO}_3$ (-0,665 %),
- 6.7) $2\text{FeO} + \text{TiO}_2$ (анатаз) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (+3,126 %),
- 6.8) TiO_2 (анатаз) (893 – 1373 K) $\rightarrow \text{TiO}_2$ (рутил) (-3,952),
- 6.9) $\text{FeO} + 2\text{TiO}_2$ (рутил) \rightarrow (1413 K) FeTi_2O_5 (+8,872 %),
- 6.10) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (рутил) \rightarrow (1537 K) Al_2TiO_5 (+9,160 %).

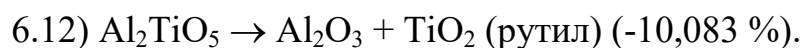
Таблиця 6.1 – Характеристика структури фаз системи MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ [27]

| № | Фаза | Кристалічна решітка | Тип решітки | Просторова група | Параметри елементарної комірки | | | | | ТКЛР, К ⁻¹ |
|----|--|---------------------|---------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|--|-------------------------|
| | | | | | a ₀ , Å | b ₀ , Å | c ₀ , Å | V ₀ , Å ³ | V _M , см ³ /моль | |
| 1 | MgO (периклаз) | кубічна | NaCl | O _h ⁵ | 4,211 | – | – | 74,7 | 11,26 | 14,1 · 10 ⁻⁶ |
| 2 | Al ₂ O ₃ (корунд) | гексагональна | корунду | D _{3d} ⁶ | 4,753 | – | 12,991 | 254,8 | 25,55 | 5,7 · 10 ⁻⁶ |
| 3 | FeO (вюстит) | кубічна | NaCl | O _h ⁵ | 4,307 | – | – | 79,9 | 12,06 | 12,2 · 10 ⁻⁶ |
| 4 | TiO ₂ (анатаз) | тетрагональна | – | D _{4h} ¹⁹ | 3,785 | – | 9,514 | 136,3 | 19,73 | 4,2 · 10 ⁻⁶ |
| 5 | TiO ₂ (рутил) | тетрагональна | рутилу | D _{4h} ¹⁴ | 4,593 | – | 2,959 | 62,4 | 18,98 | 8,8 · 10 ⁻⁶ |
| 6 | MgAl ₂ O ₄ (алюмомагнезіальна шпінель) | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,086 | – | – | 528,7 | 39,59 | 8,0 · 10 ⁻⁶ |
| 7 | β-Al ₂ TiO ₅ (тіаліт) | ромбічна | псевдобрукіту | D _{2h} ¹² | 3,557 | 9,436 | 9,648 | 323,8 | 49,02 | 1,9 · 10 ⁻⁶ |
| 8 | FeAl ₂ O ₄ (герциніт) | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,119 | – | – | 535,2 | 39,59 | 9,0 · 10 ⁻⁶ |
| 9 | Fe ₂ TiO ₄ (ульвошпінель) | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,517 | – | – | 617,8 | 46,38 | – |
| 10 | FeTiO ₃ (ільменіт) | гексагональна | ільменіту | D _{3d} ⁶ | 5,09 | – | 14,07 | 315,3 | 31,58 | – |
| 11 | FeTi ₂ O ₅ (псевдобрукіт) | ромбічна | псевдобрукіту | D _{2h} ¹⁷ | 9,798 | 10,041 | 3,741 | 368,0 | 54,89 | – |
| 12 | MgTi ₂ O ₅ (карроїт) | ромбічна | псевдобрукіту | D _{2h} ¹⁷ | 3,62 | 9,69 | 9,58 | 336,0 | 55,13 | 4,8 · 10 ⁻⁶ |
| 13 | MgTiO ₃ (гейкеліт) | гексагональна | ільменіту | D _{3d} ⁶ | 5,086 | – | 14,093 | 315,3 | 31,39 | 11,0 · 10 ⁻⁶ |
| 14 | Mg ₂ TiO ₄ (кванділіт) | кубічна | шпінелі | O _h ⁷ | 8,41 | – | – | 594,8 | 45,47 | 11,2 · 10 ⁻⁶ |
| 15 | Fe ₂ O ₃ (гематит) | гексагональна | корунду | D _{3d} ⁶ | 5,025 | – | 13,735 | 300,0 | 30,47 | 7,7 · 10 ⁻⁶ |

За температури 773 – 973 К ульвошпінель диспропорціонує:



Тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує:



Наступні розрахунки об'ємних змін реакцій у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ наведено у табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Результати розрахунку об'ємних змін реакцій у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| № | Реакція | $\Delta V, \%$ |
|--------|--|----------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 6.13 | $2\text{MgTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{(до 1115 К)} \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeTiO}_3$ | +0,487 |
| 6.13.1 | $2\text{MgTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{(вище 1115 К)} \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeTiO}_3$ | -0,488 |
| 6.14 | $2\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeO}$ | +0,990 |
| 6.15 | $\text{FeO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{(до 1141 К)} \text{MgO} + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | -1,573 |
| 6.15.1 | $\text{FeO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{(вище 1141 К)} \text{MgO} + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | +1,529 |
| 6.16 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3$ | -3,833 |
| 6.17 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeTiO}_3 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | -1,068 |
| 6.18 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \rightarrow \text{(до 1400 К)} \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | +2,020 |
| 6.18.1 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \leftarrow \text{(вище 1400 К)} \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | -2,062 |
| 6.19 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \rightarrow \text{(до 1400 К)} \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | -4,180 |
| 6.19.1 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \leftarrow \text{(вище 1400 К)} \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | +4,012 |
| 6.20 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ | -0,056 |
| 6.21 | $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$ | -0,730 |

Закінчення табл. 6.2

| 1 | 2 | 3 |
|--------|--|--------|
| 6.22 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ | -0,268 |
| 6.23 | $\text{MgTiO}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow$ (вище 1413 К) $\text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{FeTiO}_3$ | +0,495 |
| 6.24 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (рутил) | +2,459 |
| 6.25 | $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (рутил) | +0,693 |
| 6.26 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow$ (вище 1413 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (рутил) | -3,727 |
| 6.27 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \rightarrow$ (1413-1630 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | +6,107 |
| 6.27.1 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \rightarrow$ (вище 1630 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | -6,504 |
| 6.28 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow$ (вище 1413 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ | +0,253 |
| 6.29 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (рутил) \rightarrow (вище 1537 К) $\text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | +3,557 |
| 6.30 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow$ (вище 1537 К) $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3$ | -7,455 |
| 6.31 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 \rightarrow$ (вище 1537 К) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTiO}_3$ | -0,336 |
| 6.32 | $6\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 13\text{TiO}_2$ (рутил) \rightarrow (вище 1537 К) $\text{MgTi}_2\text{O}_5 + 6\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 5\text{MgTiO}_3$ | +4,330 |
| 6.33 | $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow$ (вище 1537 К) $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ | -7,189 |
| 6.34 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow$ (вище 1537 К) $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgTiO}_3$ | -7,323 |
| 6.35 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow$ (вище 1537 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (рутил) | -7,640 |
| 6.36 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTiO}_3 \rightarrow$ (вище 1537 К) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (рутил) | -3,933 |
| 6.37 | $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow$ (вище 1537 К) $2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (рутил) | -6,098 |

Відповідно до проведених розрахунків у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ відбуваються різні об'ємні змін під час підвищення температури. Значні

об'ємні зміни відбуваються під час утворення шпінелей різного складу (реакції 6.1, 6.2, 6.5). Також, під час роботи з матеріалами до складу яких входить тіаліт, слід враховувати значні об'ємні зміни під час фазоутворення (реакції 6.29 – 6.37). Тобто для отримання матеріалу певного складу необхідно враховувати не тільки фазові переходи та можливі твердофазні реакції, але й об'ємні зміни, які при цьому відбуваються [245].

6.2 Аналіз об'ємних змін у периклазошпінельних матеріалах під час фазоутворення

Більш детально розглянемо фазові перетворення, які відбуваються під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів, що в свою чергу залежить від виду та кількості сировинних матеріалів.

Під час випалу вогнетриву до температури 1600 °C у матеріалі можуть відбуватися наступні перетворення:

вільний Al_2O_3 та периклаз MgO реагують з утворенням алюмомагнезійної шпінелі та збільшенням об'єму на 14,6 % (реакція 6.1), що сприяє ущільненню структури вогнетриву, але значна кількість утвореної шпінелі призводить до неконтрольованого розрихлення структури і, як наслідок, до зниження міцності виробу. Таким чином, вміст вільного Al_2O_3 слід чітко регламентувати;

якщо до складу входить вільний FeO , то можливе утворення герциніту за реакцією 6.2 зі збільшенням об'єму на 12,6 %. Поєднання у складі шихти алюмомагнезійної шпінелі та герциніту сприяє інтенсивному утворенню рівномірної павутинної мікропоруватої структури, але кількість утворених шпінелей чітко регламентують;

також можливе утворення ульвошпінелі та кванділіту, що також відбувається з незначним збільшенням об'єму (реакції 6.5 і 6.7);

якщо у складі шихти є вільний TiO_2 у поліморфній модифікації анатаз, то слід взяти до уваги фазовий перехід за реакцією 6.8, що відбувається зі зменшенням об'єму;

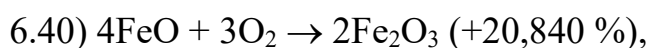
можливі ще різні фазові перетворення відповідно до реакцій 6.13 – 6.28, які відбуваються з незначними змінами об'ємів.

Під час експлуатації фазові перетворення у матеріалі стають більш складними [245]:

у процесі експлуатації відбувається інтенсивне окиснення зерен шпінелі з наступним можливим її розкладом на вихідні компоненти зі зменшенням об'єму:



вільний FeO окиснюється зі значним збільшенням об'єму:



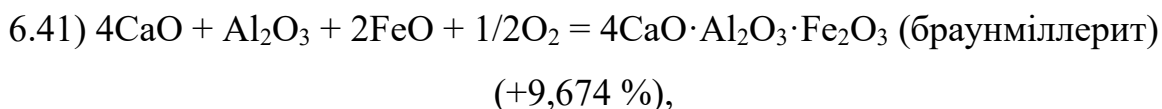
що супроводжується руйнуванням цілісності структури матеріалу;

для запобігання інтенсивного окисненню шпінелей до складу шихти вводять легуючі добавки (наприклад, титанвміщуючі добавки), які захищають кристали шпінелі від окиснення та сприяють ущільненню синтезованої шпінелі.

Важливою умовою надійної експлуатації периклазошпінельної футерівки є утворення захисного шару – гарнісажу на контакті вогнетриву з цементним клінкером, який запобігає проникненню розплаву з клінкеру до нього та руйнуванню футерівки.

Тверді розчини на основі шпінелі під час експлуатації периклазошпінельних вогнетривів у цементних печах частково

диспропорціанують на вихідні компоненти та вступають у реакцію з компонентами цементного клінкеру з утворенням на поверхні вогнетриву захисного шару (гарнісажу):



Під час різкого охолодження об'ємні зміни у матеріалі загальмовані по кінетичним причинам («замерзла» структура, яка зберігається за нормальної температури майже такою, як і за високих температур), тому їх можна не враховувати.

Під час повільного охолодження (у тому числі під час аварійних зупинках обертової печі) об'ємні зміни, що відбуваються у матеріалі обов'язково слід брати до уваги.

Об'ємні зміни реакцій у системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ під час охолодження матеріалів наведено у табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Результати розрахунку об'ємних змін реакцій під час охолодження матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

| № | Реакція | $\Delta V, \%$ |
|------|--|----------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 6.43 | $2\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeO}$ | -1,001 |
| 6.44 | $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2 \text{ (анатаз)} \leftarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3$ | +3,692 |
| 6.45 | $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftarrow \text{FeTiO}_3 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ | +1,057 |
| 6.46 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ | +0,056 |
| 6.47 | $2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$ | +0,725 |
| 6.48 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 \leftarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3$ | +0,267 |

Закінчення табл. 6.3

| 1 | 2 | 3 |
|------|--|-----------------------|
| 6.49 | $\text{MgTiO}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{FeTiO}_3$ нижче 1413 К FeTi_2O_5 диспропорціонує $\text{FeTi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FeO} + 2\text{TiO}_2$ | -0,498 -6,514 |
| 6.50 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTiO}_3 \leftarrow \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (рутил) | -2,521 |
| 6.51 | $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$ (рутил) | -0,698 |
| 6.52 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (рутил) нижче 1413 К FeTi_2O_5 диспропорціонує | +3,593 |
| 6.53 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{FeTiO}_3 \leftarrow (1413-1630 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$ | -6,504 |
| 6.54 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1413 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$ нижче 1413 К FeTi_2O_5 диспропорціонує | -0,254 |
| 6.55 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ (рутил) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{MgTiO}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ | -3,688 |
| 6.56 | $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3$ тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує: $\text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (рутил) | +6,938 -10,083 |
| 6.57 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTiO}_3$ | +0,335 |
| 6.58 | $6\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 13\text{TiO}_2$ (рутил) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 6\text{Al}_2\text{TiO}_5$ + 5MgTiO_3 | -4,526 |
| 6.59 | $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 3\text{Al}_2\text{O}_3 +$ 3MgTiO_3 тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує | +7,188 |
| 6.60 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 3\text{Al}_2\text{O}_3 +$ 3MgTiO_3 тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує | +6,824 |
| 6.61 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTi}_2\text{O}_5 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (рутил) тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує | +7,102 |
| 6.62 | $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{FeTiO}_3$ (рутил) $\leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 2\text{TiO}_2$ тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує | +3,784 |
| 6.63 | $2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \leftarrow (\downarrow 1537 \text{ K}) 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 3\text{TiO}_2$ (рутил) тіаліт нижче температури 1537 К диспропорціонує | +5,747 |

6.3 Умови підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів

Вогнетривкі матеріали, як правило, багатофазні. Вони зазвичай складаються з декількох кристалічних і аморфних фаз. Їх розширення представляє деяку аддитивну величину, яка визначається ТКЛР усіх складаючих фаз. Чим більше розрізняються ТКЛР окремих фаз, тим значнішими виявляться у виробі розширення під час коливання температур. Термомеханічні напруги в футеровці вважаються найбільш небезпечними, особливо коли вони виникають під час коливання температур. Коливання температур в поверхневому шарі футерівки викликають розпушення макроструктури вогнетривів, появу тріщин і зниження міцності вогнетривів. Гарнісаж (обмазка) сприяє падінню градієнта температур, так як знижує температуру на контакті вогнетривка футерівка – обмазка. Тому формування гарнісажу є умовою для підвищення стійкості футерівки.

Вогнетривкі футерівочні матеріали є неоднорідними, що складаються з кристалічної і аморфної фаз, поведінка яких під час нагрівання і коливання температур сильно розрізняється. За високих температур і стрибку температур можлива пластична деформація; якщо її величина досягне значення величини теплового розширення, термостійкість матеріалу може бути дуже великою. Експлуатаційні фактори можна підвищувати конструктивними і технологічними прийомами. Відповідна конструкція окремих елементів кладки забезпечує стійкість і щільне прилягання кладки до корпусу печі, усуває потрапляння гарячих газів в утворені зазори і тим самим нагрів та деформацію корпусу печі, руйнування футерівки. До технологічних прийомів відноситься суворе дотримання технологічного режиму випалу вогнетривів або клінкеру, що сприяє стабілізації теплового режиму, виключає необхідність переходів на тихий хід, зменшує коливання температури в футерівці.

Концепція підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів, що розроблена, включає як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвивається в результаті термоудару (зокрема, ефект

гетерофазності та створення мікротріщинуватої структури за рахунок відмінності ТКЛР різних фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації зі збереженням цілісності периклазошпінельних вогнетривів:

- розвиток та розгалуження мікротріщин під час поєднання твердофазних реакцій обміну та встановлення рухомих стаціонарних станів «реагенти – продукти» за конкретних температур;

- утворення, насичення та фазовий розпад твердих розчинів різних типів (з кристалічними ґратами типу корунду, псевдобрукіту або шпінелі) з проявом ефектів наноструктурування та буферної компенсації об'ємних змін;

- прояв ізо- та гетеровалентного ізоморфізму з займанням 2, 3 і 4 валентних катіонних підрешіток твердих розчинів за рахунок модифікуючого впливу FeO і TiO₂ в умовах мінливості парціального тиску кисню в газовому середовищі, а також за рахунок генерації катіонних вакансій (V_a) і появу ефектів демпфування механічної напруги під час різкого охолодження матеріалу (наприклад, $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{V}_a$);

- фазова інвертованість шпінельних твердих розчинів під час зміни окисно-відновних параметрів газового середовища, у тому числі навіть із зміною типу кванділітової шпінелі:



- зменшення концентрації твердих розчинів у режимі охолодження з виділенням нанодисперсних вільних оксидів, реакційноактивних під час наступного нагрівання, зокрема за типом:



- виникнення об'ємних змін за температур оборотності твердофазних реакцій обміну, а також під час синтезу та диспропорціонування складних оксидів, що наноструктурує реакційну систему та сприяє утворенню

специфічної мікротріщинуватої структури, у тому числі в низькотемпературному діапазоні (за реакціями табл. 6.3);

- утворення специфічної нанорозмірної поруватості (дифузійні пори за рахунок ефекту Френкеля), що чергується з дифузійною повзучістю міжзеренних кордонів (за рахунок ефекту Кіркендала) у знакозмінних температурних умовах виготовлення та експлуатації периклазошпінельного вогнетриву через різні розміри дифузійних катіонів, що обумовлює термопластичність модифікованої матричної фази;

- системний та мультифункціональний вплив усіх вище представлених ефектів у різних інтервалах температур і в режимі нагріву, і в режимі охолодження матеріалу.

6.4 Висновки за розділом 6

Представлено об'ємні зміни, які відбуваються у матеріалах на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ під час випалу та експлуатації, які необхідно враховувати підбираючи фазовий склад того чи іншого матеріалу в залежності від температурних умов та характеру газового середовища обертової цементної печі.

Розраховано об'ємні зміни, які відбуваються під час випалу та експлуатації периклазошпінельних вогнетривів, і які в свою чергу залежать від виду та кількості сировинних матеріалів.

Розроблено основні принципи концепції підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів, які включають як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвиваються в результаті термоудару (зокрема, ефект гетерофазності та створення мікротріщинуватої структури за рахунок відмінності ТКЛР різних фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації зі збереженням цілісності периклазошпінельних вогнетривів.

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Механізм адаптації тугоплавких сполук до змін параметрів навколишнього середовища полягає в їх здатності видозмінювати свою структуру та склад до нових значень зовнішніх параметрів, у тому числі за рахунок незначної зміни довжин зв'язків або, навпаки, за рахунок радикальної перебудови кристалографічного типу елементарних комірок, а також за рахунок хімічних змін на атомарному рівні або перебігу твердофазних реакцій різного типу. Спостерігати за перебігом адаптаційних перетворень на нанорозмірному рівні стало можливим завдяки розвитку методів електронної мікроскопії.

У книзі вчених Кембриджського університету [246] електронно-мікроскопічні дослідження успішно застосовані для спостереження фазового розпаду шпінельних твердих розчинів під час їх охолодження, коли область існування твердих розчинів зазвичай звужується, а радіуси ізоморфних катіонів значно різняться. Автори [246] аналізують електронні мікрофотографії твердих розчинів: ульвошпінелі (Fe_2TiO_4), магнетиту (Fe_3O_4) та плеонасту ($(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$). Плеонаст умовно розглядається як єдина фаза твердого розчину магнезіального складу між MgAl_2O_4 та FeAl_2O_4 , які мають повну змішуваність до кімнатних температур.

У шпінельних розчинах під час фазового розпаду спостерігаються різноманітні вrostки (розмір від декількох мкм до десятків Ангстрем), пластинчасті виділення розташовуються паралельно граням куба $\{100\}$ кристалічної решітки. Перетворення під час фазового розпаду супроводжуються перерозподілом елементів структури з кубічною щільною упаковкою кисню в рамках когерентності зв'язків.

Тільки на основі розмірів елементарних комірок (плеонаст – 8,11 Å

(алюмомагnezіальна шпінель – 8,10 Å, герциніт – 8,13 Å), магнетит – 8,39 Å та ульвошпінель – 8,53 Å) можна передбачити, що найбільш обмеженою буде область твердого розчину між ульвошпінеллю і плеонастом, між плеонастом і магнетитом область повного змішування буде більш широкою, а між магнетитом і ульвошпінеллю, що мають параметри елементарних комірок ближчі, ніж у двох попередніх, можлива дуже значна область існування твердих розчинів та заміщення до дуже низьких температур. Плеонаст – ульвошпінельний сольвус за температури 1473 К зрізається ліквідусом; повна твердофазна змішуваність для системи плеонаст – магнетит можлива за температури вище 1073 К, а в системі магнетит – ульвошпінель сольвус розташовується поблизу температури 773 К [246], тому фазові співвідношення між гомогенним твердим розчином магнетит – ульвошпінель ((Mag-Usp)_{ss}) та плеонастом (рис. 7.1а), а іншого – між магнетитом та ульвошпінеллю (рис. 6.1б), розглядають на двох ідеалізованих сольвусах у формі симетричних куполів фазового розпаду.

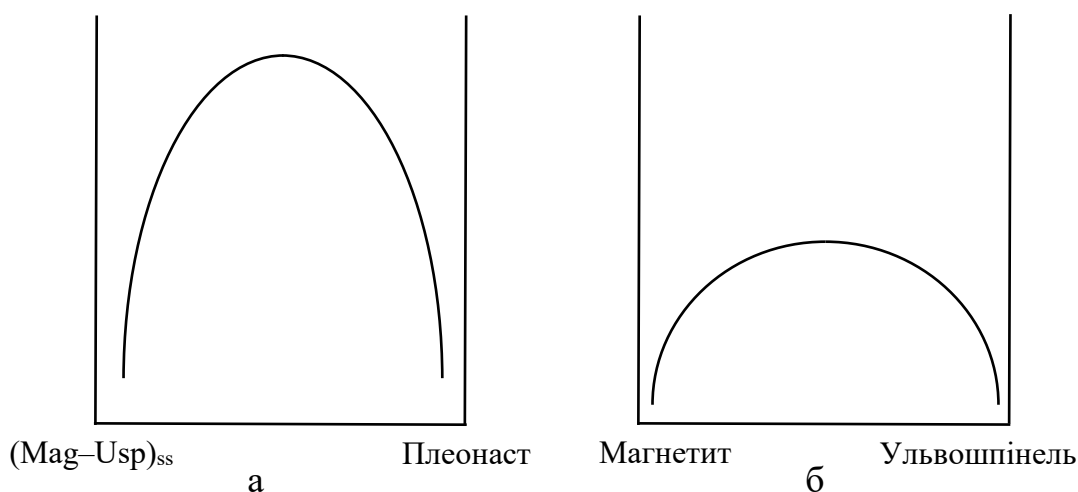


Рисунок 7.1 – Відносне положення температур сольвусу на діаграмах стану систем:

а – титаномангнетит – плеонаст,

б – магнетит – ульвошпінель

На утворення графічних структур під час фазового розпаду твердих

розчинів (рис. 7.1), зафіксованих на мікрофотографії у вигляді «структури тканини» або відманштеттенових фігур, вказує виділення за високих температур пластинок плеонасту, залишаючи матрицю у формі твердого розчину магнетит – ульвошпінель за нижчих температур та повільному охолодженні, надалі розпадається і дає тонку структуру у вигляді схрещених ниток. Під час швидкого охолодження можлива ситуація без фазового розпаду, що обумовлюється метастабільним твердим розчином, який у дайкових породах на відбитому світлі виглядає гомогенним. Робиться припущення, що ульвошпінель виділяється (пластинки на площинах $\{100\}$) з гомогенного твердого розчину за нуклеаційним (зародко-кристалізаційним) механізмом: з утворенням багатих магнетитом блоків, які чергуються, у багатій ульвошпінеллю матриці (структура мікрофотографії схожа на дорожню бруківку), а поверхня розділу між магнетитом і ульвошпінеллю – когерентна [246].

Розглядаючи виділення ільменіту із залізотитанових шпінелей у формі пластинок на площинах $\{111\}$ ульвошпінельна матриця вказується на утворення відманштеттенових фігур, як у залізних метеоритах. Ставиться під сумнів взаємозв'язок утворення таких фігур із існуванням твердих розчинів у рядах ульвошпінель – магнетит та ільменіт – гематит (рис. 7.2). В обґрунтування цих сумнівів вказується, що в основі структури твердих розчинів ульвошпінель – магнетит лежить кубічна щільна упаковка кисню, а в ільменіт – твердому гематитовому розчині атоми кисню утворюють гексагональну щільну упаковку. Відповідно, такі несхожі структури можуть забезпечувати лише обмежену змішуваність. Наводиться також інша гіпотеза – за високих температур гексагональна структура ільменіту перетворюється на структуру типу шпінельної і тоді між двома фазами утворюються тверді розчини шпінельного типу. Під час охолодження таких твердих розчинів відбуватиметься зворотний перехід ільменіту, що виключає утворення пластинок ільменіту на площинах $\{111\}$ шпінелі, оскільки на цих площинах шари атомів кисню щільних упаковок паралельні і досягається найкраща відповідність структур.

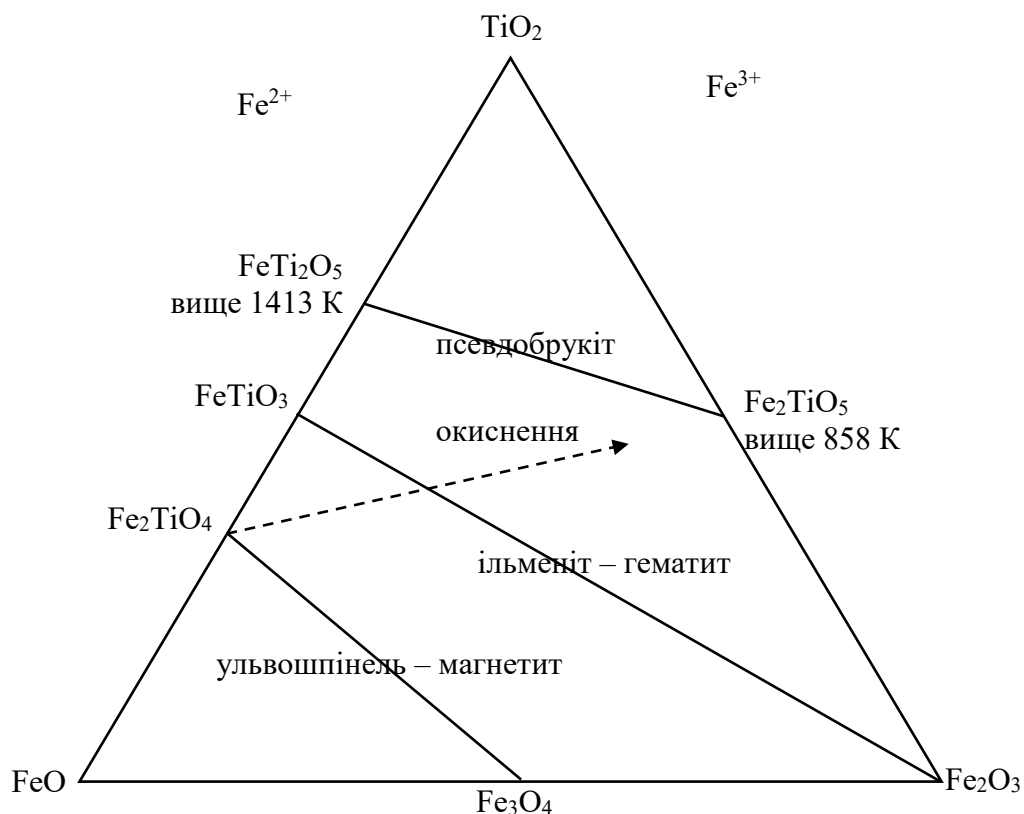


Рисунок 7.2 – Серії твердих розчинів у системі $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$
(пунктир – тренд окиснення)

Висловлені гіпотези узгоджуються з експериментальними дослідженнями [147, 246 – 249], що (Fe – Ti) оксиди в породах відображають стан магнітного поля в момент свого утворення. Ці дослідження обґрунтовують наявність реакцій внутрішньофазового окиснення, коли фугітивність кисню (або парціальний тиск кисню) перевищує рівноважну величину для конкретного магнетит – ульвошпінельного складу твердого розчину (тренд окиснення вказаний на рис. 7.2 пунктиром, тобто фугітивність кисню збільшується зліва – направо, зумовлюючи збільшення вмісту у твердому розчині Fe^{3+} та зменшенням Fe^{2+}). Внутрішньокатіонний обмін розглядається як основна причина фазового розпаду аналізованих твердих розчинів та утворення графічних фігур на електронних мікрофотографіях. Більш того, підкреслюється, що в системі магнетит – ульвошпінель – плеонаст окиснення за високих температур веде до переважної концентрації катіонів Al у вміщувальній

шпінелі і в межах дальності дифузії цих катіонів відповідна катіонна підрешітка шпінелі часто «вимушені» розпадатися. Якщо рівновага підтримується, то структура, що утворюється, може нагадувати обростання ільменітом зерен титаномагнетиту, і дуже мало – структуру фазового розпаду. За нижчої температури дальність дифузії скорочується і ільменіт кристалізуватиметься всередині зерен на площинах $\{111\}$. Такі орієнтовані пластинчасті вrostки енергетично найбільш сприятливі після обростань за межами зерен, розвиток яких зупиняється. Дифузія Ti в ільменіт супроводжується окисненням Fe^{2+} до Fe^{3+} у вміщувальному титаномагнетиті, який збагачується магнетитом. Проявом цього виявляється за зміною оптичних властивостей титаномагнетиту в зоні, що оточує кожен пластинку і має ширину відповідно до дальності дифузії.

7.1 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

Для електронно-мікроскопічних досліджень обрано зразки матеріалу СГІ складу: корунд BSA – 85 мас. % та ільменітовий концентрат – 15 мас. % (один – спечений та інший – отриманий на плазмотроні). Валовий оксидний склад зразків належить до концентраційної області елементарного трикутника корунд – герциніт – ільменіт у високотемпературній триангуляції системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ (див. рис. 3.12). Під час охолодження такого зразка реалізується ряд структурно-фазових змін у матеріалі відповідно до триангуляції в інтервалах температур 1537 – 1630 К (рис. 3.11), 1413 – 1537 К (рис. 3.10), нижче 1413 К (рис. 3.9) та проміжним утворенням сполук (Al_2TiO_5 , TiO_2 , $FeTi_2O_5$, $FeTiO_3$, Fe_2TiO_4), які можуть частково залишатися в метастабільному стані в охолодженому матеріалі. Крім того, у зазначеній концентраційній області вище 1573 К спостерігається утворення складних за складом твердих розчинів (рис. 1.15б), які під час охолодження зазнають фазового розпаду нижче 1373 К (рис. 1.15а) практично до корунду і герциніт – ільменітового твердого розчину,

здатного за ще більш низьких температур до розпаду відповідно до зазначеного на початку розділу. Така структурно-фазова мінливість матеріалу у складі матричної фази периклазо-шпінельного вогнетриву підвищує його реакційну здатність під час спікання та збільшує варіабельність шляхів розвитку термодинамічних процесів при термоударах із збереженням цілісності.

Результати рентгенофазового аналізу зразка СГІ підтверджують надійність теоретичного прогнозу фазового складу, оскільки основними кристалічними фазами є корунд і твердий розчин псевдобрукітового типу FeAlTiO_5 (рис. 7.3а). На дифрактограмі аморфне гало відсутнє, що свідчить про високий рівень кристалічності матеріалу. Ідентифікуються за окремими дифракційними максимумами можливі супутні фази: герциніт, вюстит, анатаз, ульвошпінель та твердий розчин на її основі складного складу $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$. Спрощення складу цього твердого розчину можливе лише за наявності катіонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , що свідчить про внутрішньокатіонне окиснення і на що зверталася увага на початку розділу. Спрощений склад за нашими розрахунками відповідає оксидній формулі: $28\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2071\text{FeO} \cdot 158\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1000\text{TiO}_2$. Фігуративна точка його складу на відповідній діаграмі стану лежить далеко від вершини Al_2O_3 концентраційного тетраедра і проектується в підсистемі $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ майже на конноду ульвошпінель – магнетит.

На відміну від спеченого СГІ зразок, отриманий за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$ у плазмотроні (рис. 7.3б), має аналогічні основні кристалічні фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та FeAlTiO_5 , але корунд має більш високий ступінь кристалічності (дифракційні максимуми міжплощинних відстанях $0,255$ та $0,160$ нм істотно виходять за розмір діаграмного паперу – «зашкалюють»). Крім того, основні дифракційні максимуми твердого розчину FeAlTiO_5 мають меншу інтенсивність і зміщені в напрямку зменшення міжплощинних відстаней (зокрема: $0,475$; $0,336$; $0,267$ нм порівняно з $0,339$; $0,487$; $0,268$ нм). Це свідчить про недонасиченість твердого розчину FeAlTiO_5 по Al^{3+} і, як результат, ідентифікується ільменіт ($0,274$; $0,133$ нм) як одинична супутня фаза, яка

незасвоєна в ході реакційної взаємодії (за високих температур, короткому часі і високій швидкості охолодження в плазмотроні, тобто термодинамічно нерівноважних умовах). Відповідно, на мікрофотографіях слід очікувати більш високої кристалічної досконалості корунду та меншої кількості супутніх фаз або їх розміру поза межами роздільної здатності дифрактометру, які не могли утворитися в порівнянні з «заморожуванням» високотемпературних фаз під час швидкого охолодження.

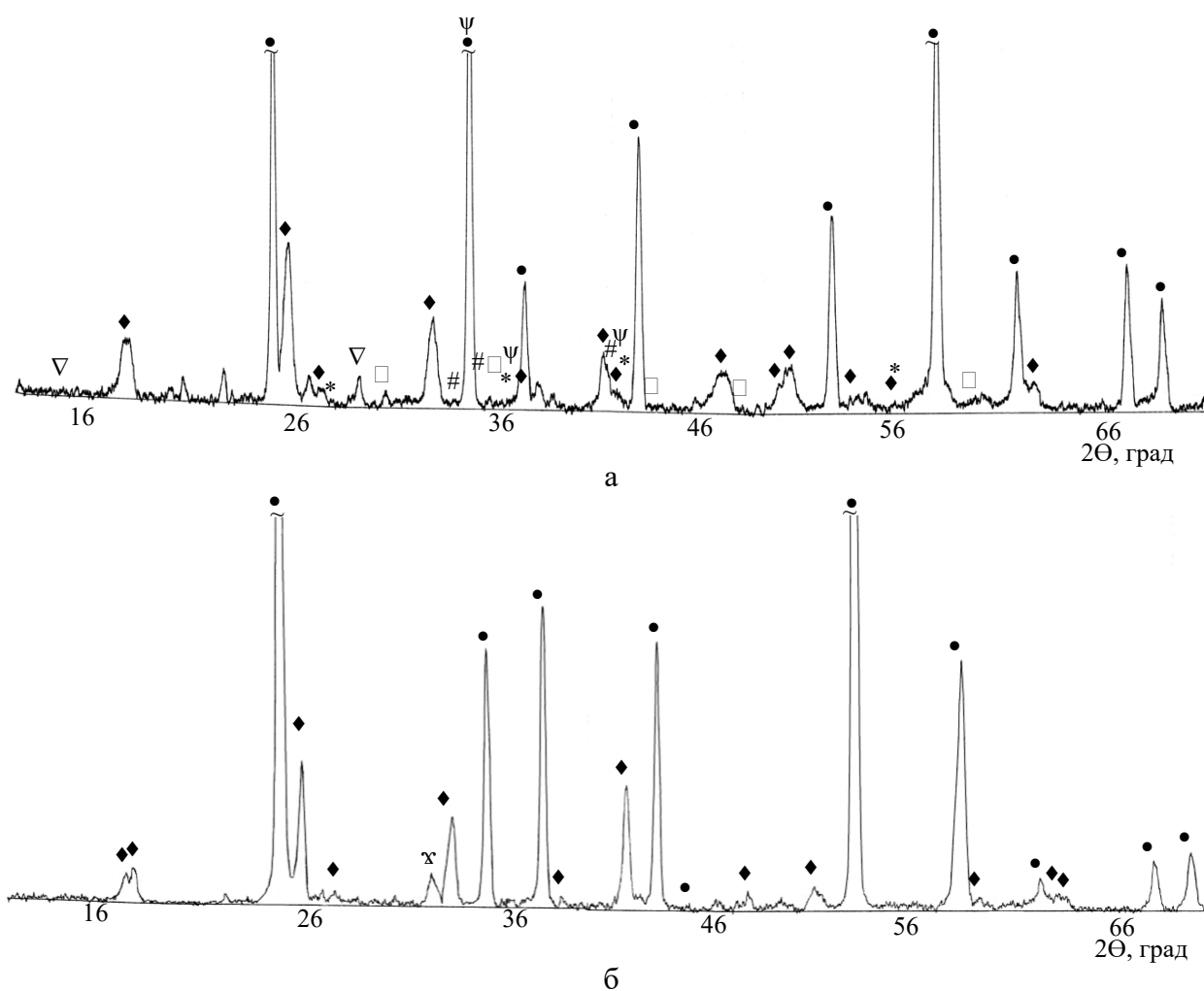


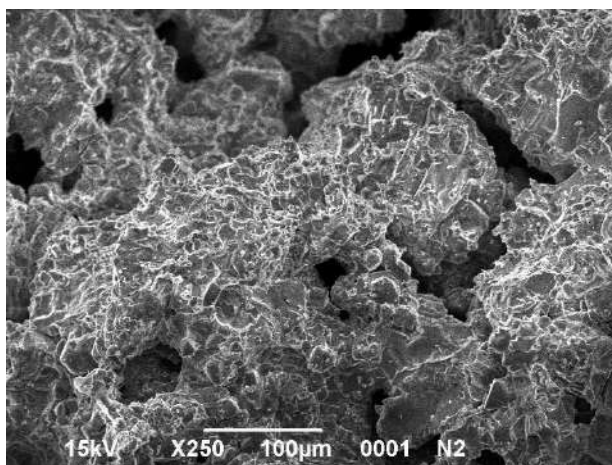
Рисунок 7.3 – Дифрактограми зразків СГІ:

а – спечений, б – отриманий на плазмотроні

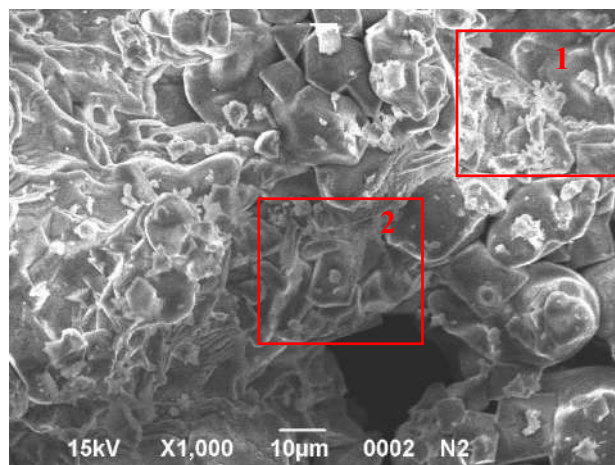
- – α - Al_2O_3 , ◆ – FeAlTiO_5 , □ – FeAl_2O_4 , ▽ – β - TiO_2 , # – FeO ,
- * – Fe_2TiO_4 , ψ – $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, χ – FeTiO_3

На мікрофотографії (рис. 7.4а) аншлифу спеченого зразка СГІ відзначається наявність рихлих областей матеріалу з одиночними округлими (до 50 мкм) та великими звивистими порами (до 200 мкм). Основний масив матеріалу щільноспечений, структура брикчевидна з наявністю різномірних частинок (частіше неправильної форми), зцементованих через тонкі прошарки в єдиний конгломерат. У лівому нижньому кутку мікрофотографії (рис. 7.4а) спостерігається гексагональна форма пластинки корунду з розміром ребра близько 20 мкм. Більші частинки зустрічаються рідше, їх ограновування не досконале через вібропомол вихідних компонентів шихти матеріалу СГІ.

За підвищеної роздільної здатності електронного мікроскопа в області близько пори в центральній області попереднього знімка спостерігається (рис. 7.4б), що у дрібніших частинок елементи правильного ограновування (ребра та кути) гексагональних пластинок зустрічаються частіше. Чим більш досконалі мікрочастинки, тим тонша світла облямівка цементуючої фази. Пластинчасті частинки нашаровуються по базальних площинах і утворюються щільні шаруваті зрощення.



а



б

Рисунок 7.4 – Мікрофотографії аншлифу зразка СГІ з різною роздільною здатністю

Подальше збільшення дозволяє бачити, що світла фаза псевдобрукітового твердого розчину рідко присутня у формі до 5 мкм у поперечнику (рис. 7.5а),

представлених агрегатами дрібніших частинок (рис. 7.5б). Такі агрегати приурочені до контактів слабоспечених корундових частинок з чіткою лінією розмежування і частково покривають поперечні області (сірі) шаруватого зростку (рис. 7.5в). Як видно на цій мікрофотографії і, найімовірніше, це твердий розчин складного складу зафіксований рентгенофазовим аналізом, який схильний до часткового фазового розпаду з виділенням нанорозмірних частинок у формі орієнтованих і регулярних смужок до 1,5 мкм у довжину. Ця ситуація близька до описаної картини утворення графічної структури під час фазового розпаду твердих розчинів ульвошпінель – магнетит.

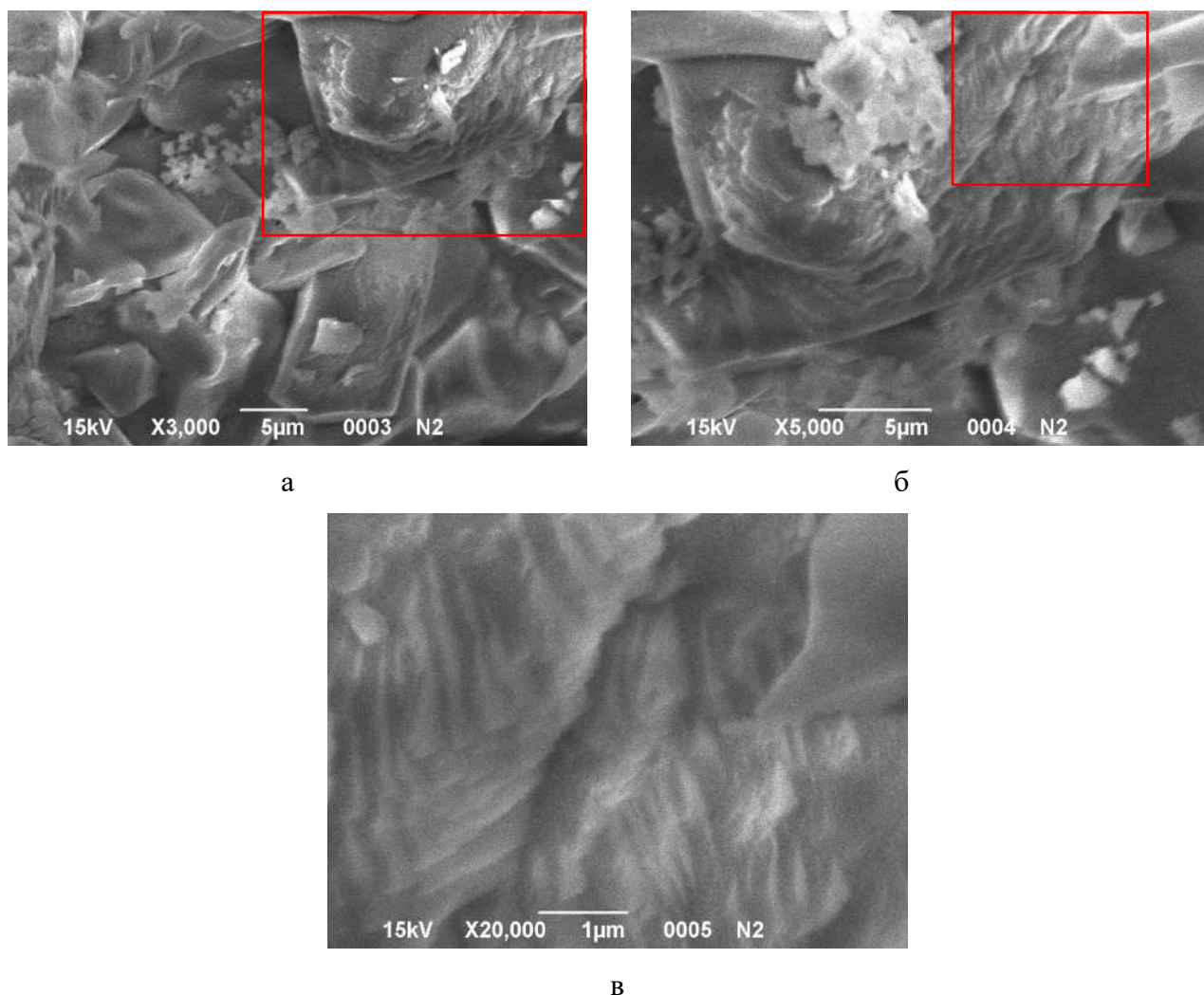
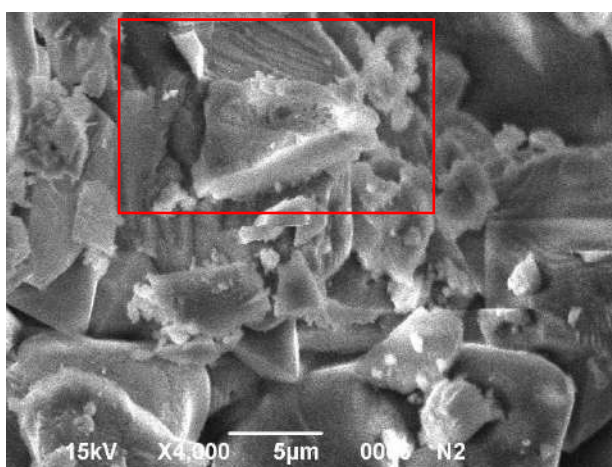
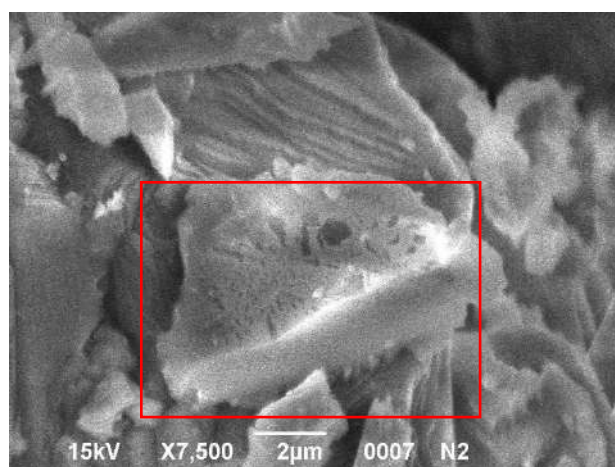


Рисунок 7.5 – Мікрофотографії аншлифу зразка СГІ області 1 рис. 7.4б з різною роздільною здатністю

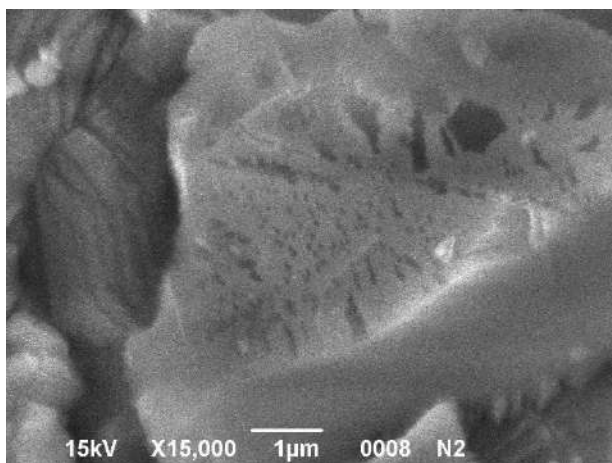
У збільшеному масштабі на рис. 7.6а наведено іншу область, виділену на рис. 7.4б. На електронній мікрофотографії видно зросток різнорозмірних частинок з розміром до 10 мкм, що мають темне, світле та сіре забарвлення. Світле забарвлення характерно для твердого розчину FeAlTiO_5 , темне – для Al_2O_3 , а сіре – для областей матеріалу зразка перехідного типу, у тому числі корундових частинок, що зазнали фазового розпаду, і утворилися на контакті з супутніми фазами.



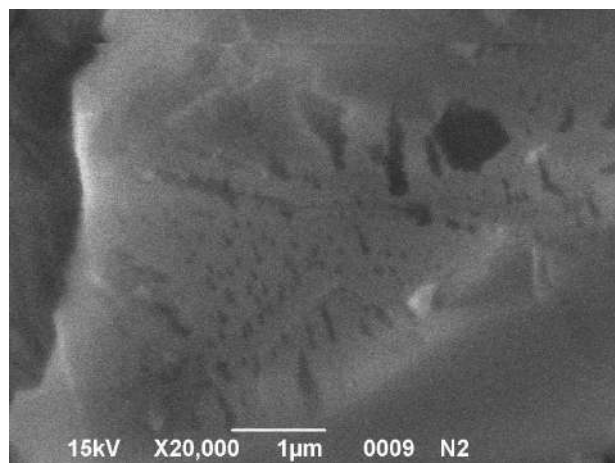
а



б



в



г

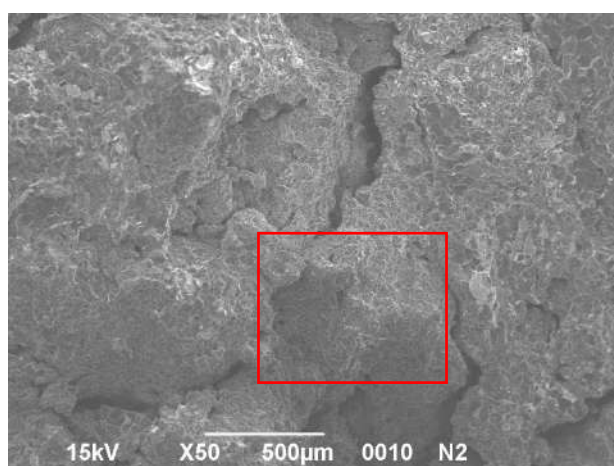
Рисунок 7.6 – Мікрофотографії зразка СГІ області 2 рис. 6.4б з різною роздільною здатністю

Вгорі в центрі (рис. 6.6а) видно зросток двох частинок у формі близької трикутній вздовж загальної сторони. Верхня частка має темні і світлі смуги, що

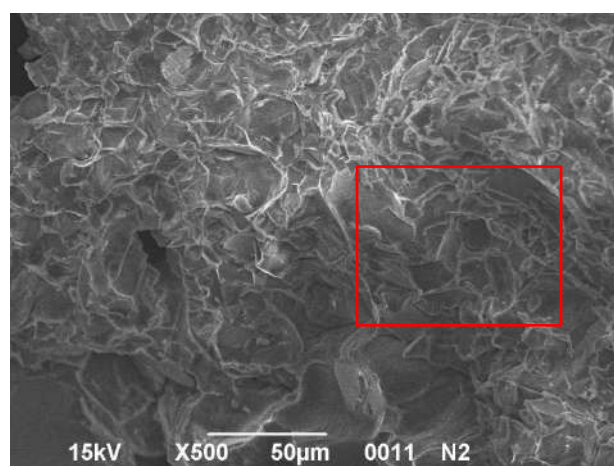
чергуються на її поверхні, і є елементом графічної структури, подібної до описаної вище (рис. 7.5в). Нижня частка цього зростку має світло-сіру облямівку до 2 мкм завтовшки на своїй стороні («гіпотенузі»), що щільно зросла з основним матеріалом частки через світлу тонку смужку. У результаті підвищення роздільної здатності (рис. 7.6б, 7.6в) видно, що облямівка є результатом реакційної дифузії матеріалу світлої смужки в матеріал частинки, поверхня якої виразкована включеннями темних нанодисперсних частинок у своїй нижній частині і більш крупних (до 1 мкм) – у верхній (рис. 7.6в). На рис. 7.6г за 20-тисячного збільшення цієї частинки спостерігається, що світла смужка є, по суті, зоною твердофазної реакційної взаємодії. Це свідчить про метастабільність речовини світлої смужки та можливість зміщення рухомої фазової рівноваги в циклах нагрівання – охолодження без порушення цілісності.

На мікрофотографії (рис. 7.7а) поверхня сколу зразка з наявністю звивистих довгих тріщин, у тому числі таких, що відходять від великих частинок або обгинають їх периметр (внизу, праворуч від центру). Такі великі частинки до 50 мкм у поперечнику (рис. 7.7б) зустрічаються рідко, основний матеріал зразка представлений щільноспеченими ізометричними частинками меншого розміру. Під час збільшення ділянки матеріалу (центру рис. 7.7б) спостерігаються великі зростання до 15 мкм на рис. 7.7в, які утворюються на основі частинок з правильним гексагональним огранюванням темно-сірого кольору та розміром грані близько 10 мкм ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). На базальну площину таких частинок нашаровуються дрібніші частинки, що мають окремі уламкові або окатанні форми (центральна частина рис. 7.7в у збільшеному вигляді на рис. 7.7г). Безформні частинки (праворуч у центрі рис. 7.7в) мають на поверхні смужки сірого і світлого кольору, що чергуються, які аналогічно спостерігалися під час дослідження аншліфа (рис. 7.4 – 7.6). На мікрофотографії рис. 7.7д спостерігається характер заростання півкільцевої пори (радіус близько 5 мкм) через утворення «містка» з іншою часткою з характерним плавним

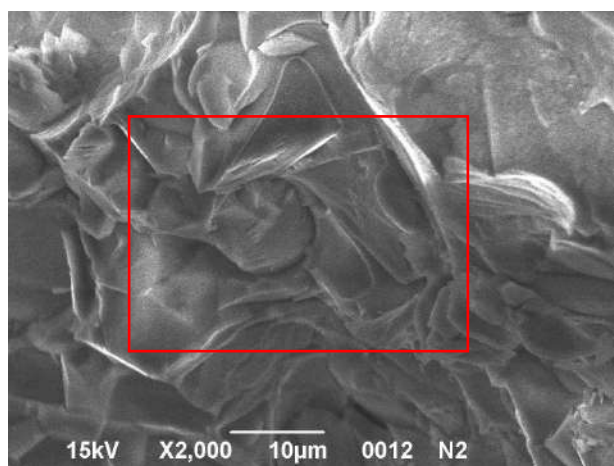
вирівнюванням концентрації її основної речовини та відповідною зміною забарвлення.



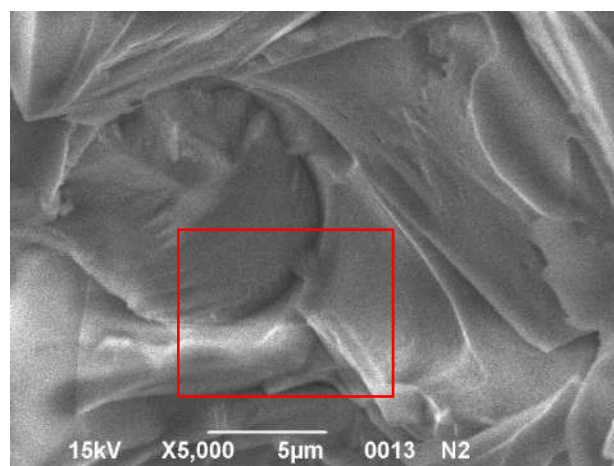
а



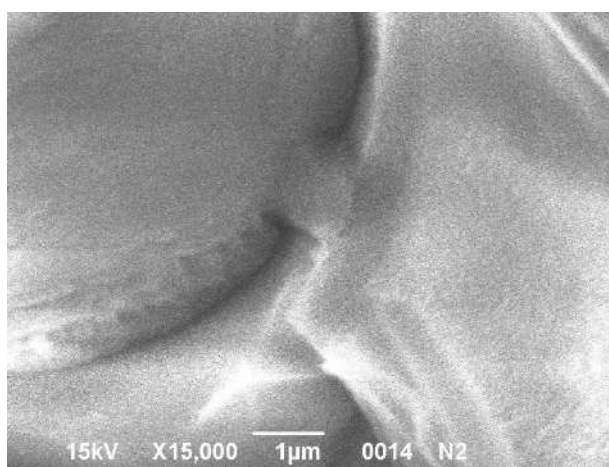
б



в



г



д

Рисунок 7.7 – Мікрофотографії сколу зразка СГІ з різною роздільною здатністю

На мікрофотографіях рис. 7.8 спостерігається заповнення півкільцевої пори множинними нанодисперсними частинками світлого кольору. Такі частинки мають стовпчасту форму та проростають через мікропори, що видно на рис. 7.8в. Можна вважати, що фазовий склад цих частинок відповідає за встановлення рухомої рівноваги та забезпечення швидкого буферного обміну необхідною речовиною для збереження цілісності матеріалу зразка за різких термоударів. Такі структурно-фазові особливості важливі для добавки-модифікатора дисперсної матриці периклазошпінельних вогнетривів через певний ступінь наслідування нанорівневої організації матеріалу та посилення адаптаційного механізму протидії термоударам [250].

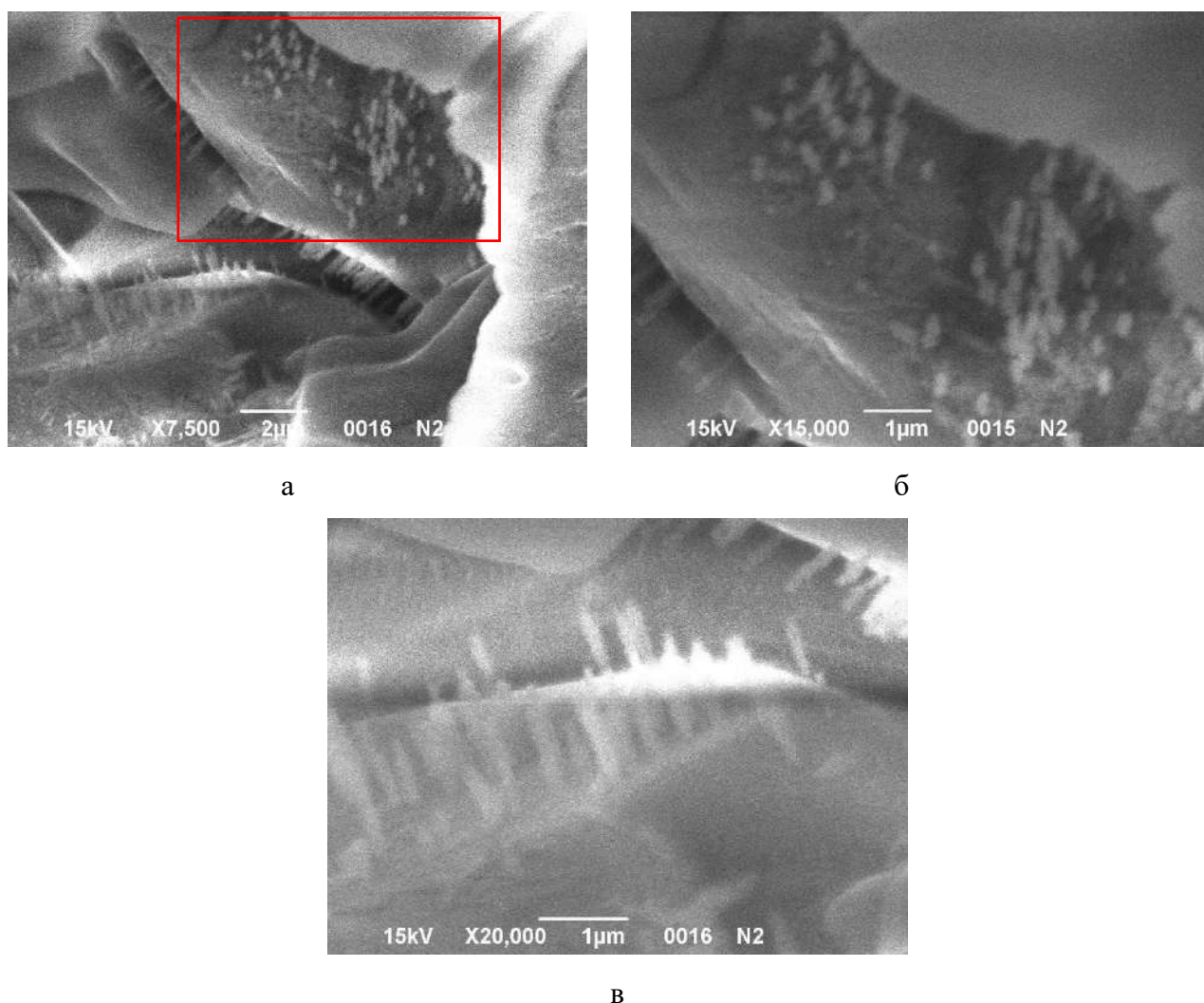
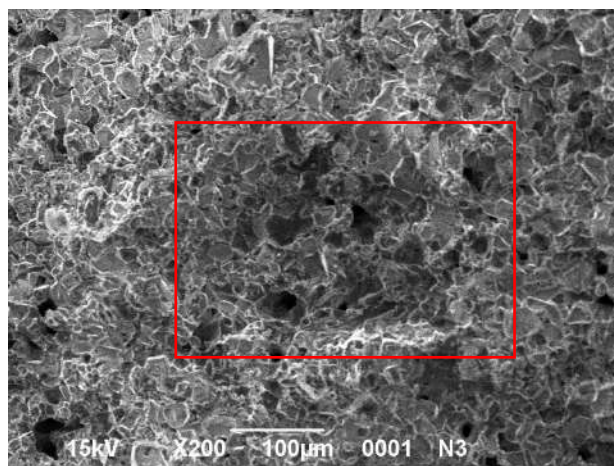


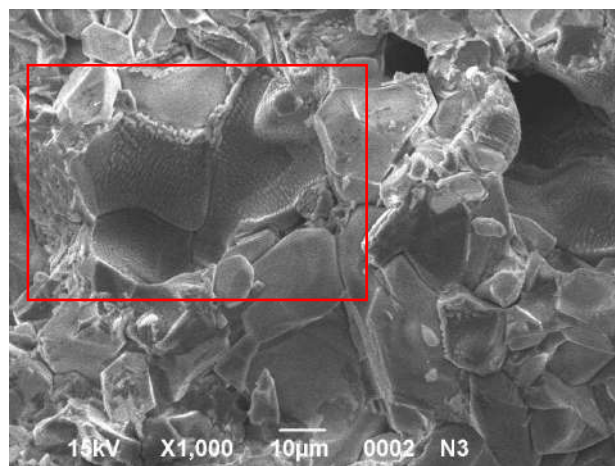
Рисунок 7.8 – Мікрофотографії заповнення півкільцевої пори нанодисперсними частинками

На поверхні зразка матеріалу, отриманого в плазматроні, так само як і для спеченого матеріалу, спостерігається брикчевидна структура хаотично орієнтованих дрібнодисперсних кристалів темного та сірого кольору, що зрослися через тонкі світлі прошарки цементуючої речовини (рис. 7.9а). У центрі мікрофотографії (рис. 7.9а) спостерігається велика, темна частинка, яка має елементи огранювання (рис. 7.9б). Однак, ребра її граней не контрастні, особливо те, що контактує з більш світло-сірою частинкою округлої форми. За підвищеної роздільної здатності електронного мікроскопа спостерігається (рис. 7.9в), що причиною цього є наявність величезної кількості нанорозмірних (близько 0,5 мкм у діаметрі) новоутворень. Новоутворення мають конічну форму і рівномірно встеляють всю поверхню частинки, що розглядається, і їй подібну (праворуч на рис. 7.9в), щільноконтактуючих через вузьку міжфазну межу. Різниця у забарвленні новоутворень обумовлена їх різнорівневим розташуванням на поверхні частинок (рис. 7.9г). Найімовірніше, графічна структура цих новоутворень – результат спінодального механізму фазового розпаду твердого розчину на основі герценіту з виділенням ільменіту, що утворюють обростання матричної фази (аналогічно випадкам, що аналізуються, на початку розділу). Звернемо також увагу, що поруч із частинками в «шубі» з новоутворень є частка світлого кольору, повністю позбавлена виділень (рис. 7.9в). Спостерігається, що контакт між різнорідними частинками уривчастий, не щільний і лише у нижній частині цієї частки є безформні світлі нарости. Вочевидь, що ця частинка має інший фазовий склад і співіснує з матеріалом частинок «шуби». Відповідно до високотемпературної тріангуляції системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ (рис. 3.12) в умовах швидкого нагріву, короткого часу взаємодії та різкого охолодження, – у матеріалі могли зберегтися окатаної форми реліктові мікрочастинки корунду або ільменіту. Під час розгляду за більш високої роздільної здатності іншої ділянки зразка (нижній лівий кут на рис. 7.9б) спостерігається (рис. 7.9д), що в матеріалі багато окремих ізометричних частинок з відсутністю елементів зростання. Ці частинки утримуються в агломераті за рахунок наявності геометричної

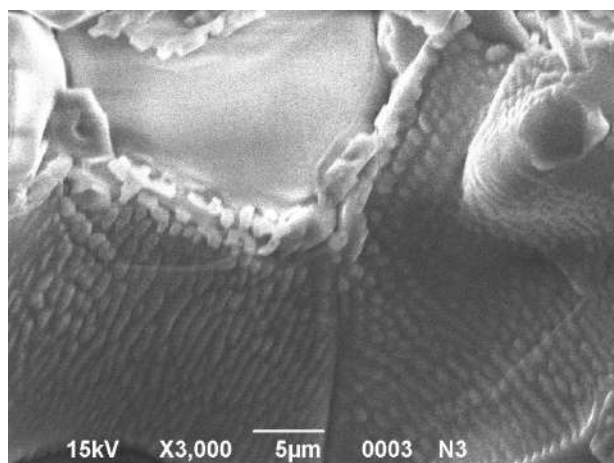
подібності та топологічної сумісності форми. Між частинками є мікротріщини, що виникли через відмінність термопружних характеристик частинок з термодинамічно нерівноважним фазовим складом (рис. 7.9е).



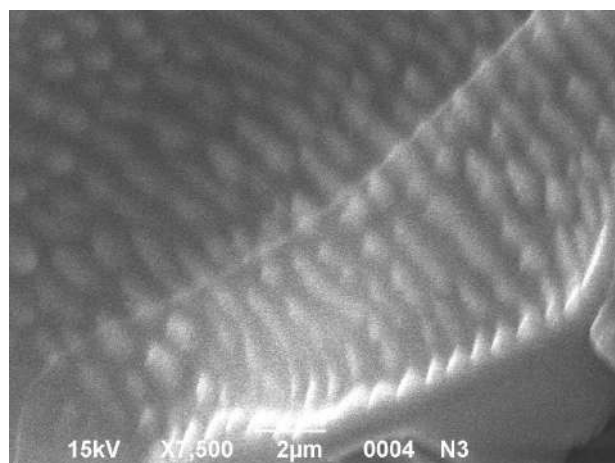
а



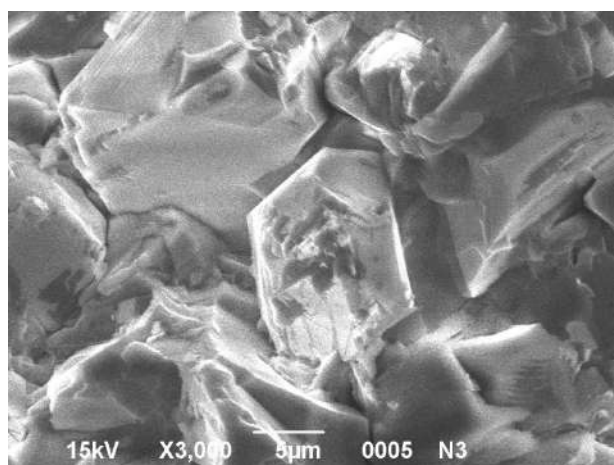
б



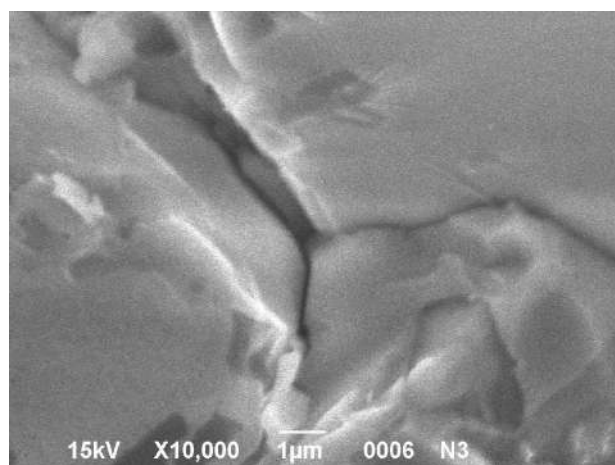
в



г



д



е

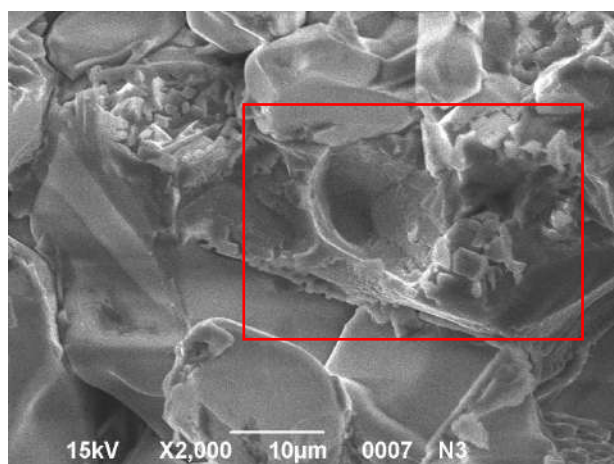
Рисунок 7.9 – Мікрофотографії поверхні зразка СГІ отриманого в плазмотроні

На іншій ділянці зразка (лівий верхній кут рис. 7.9а) спостерігаються (рис. 7.10а) дуже тонкі світлі смужки зростання, а в мікроструктурі відзначається наявність областей накопичення дисперсних частинок (лівий верхній кут рис. 7.10а) та темних частинок, що зберігають неконтрастні елементи гексагонального огранювання і є своєрідним днищем, навколо якого формуються стінки зі світлосірих нанорозмірних новоутворень (правіше від центру рис. 7.10а). Ці об'єкти вивчені за послідовним збільшенням.

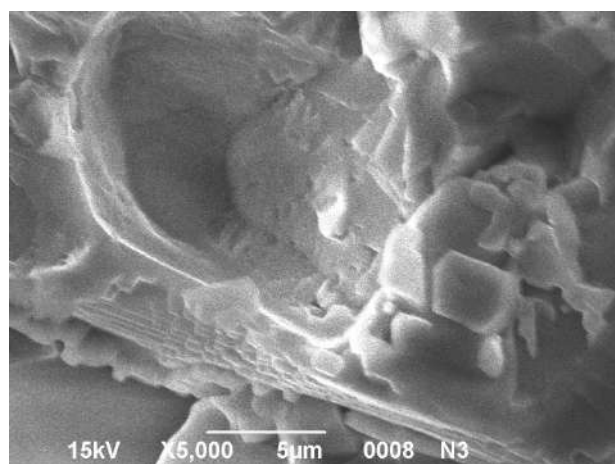
На рис. 7.10б спостерігаються частинки в оточенні нанорозмірних новоутворень, які виглядають подібно до кошика з шістьма трапецеподібними пластинками, що складають стінки за рахунок майже когерентного зрощення за видимими швами уздовж бічних сторін трапецій.

Шви за типом «шип – паз» спостерігаються за більш високою роздільною здатністю на рис. 7.10в, а рівномірно розподілені коротко циліндричні частинки, що вистилають зовнішню сторону трапецеподібних пластин, – на рис. 7.10г. Загальний вид скупчень коротко-циліндричних частинок ($\sim 0,3 \times 0,3$ мкм) подібний до дорожньої бруківки та узгоджується з даними [246] (див. початок розділу) про ймовірну приналежність їх до ільменіту. Можна вважати, що причиною виділення ільменіту є фазовий розпад твердого розчину FeAlTiO_5 або диспропорціонування псевдобрукіту нижче за температурну межу його термодинамічної стабільності. Можливо, реалізуються обидва механізми, які знаходять додаткове підтвердження під час розгляду згаданих вище скупчень дисперсних частинок за підвищеної роздільної здатності електронного мікроскопу (рис. 7.10д). Це скупчення містить окремі короткопризматичні (до 2×1 мкм) світлі частинки, які могли утворитися внаслідок об'ємних змін (відповідно до розрахунків за розділом 6 $\Delta V = -6,514$ %) реакції диспропорціонування псевдобрукіту. Крім того, спостерігається зросток новоутворень з декількох світлих короткоциліндричних частинок на поверхні більш темної фази, що має значну протяжність (від лівого верхнього кута до правого нижнього куту мікрофотографії на рис. 7.10д). Більш ймовірно, що ці новоутворення, схожі на бруківку, є результатом фазового розпаду твердого

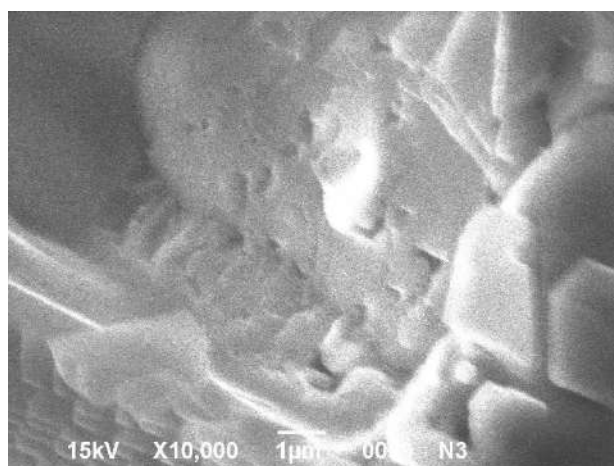
розчину, під час якого об'ємні зміни виражені меншою мірою через часткову когерентність новоутворень з матричною фазою.



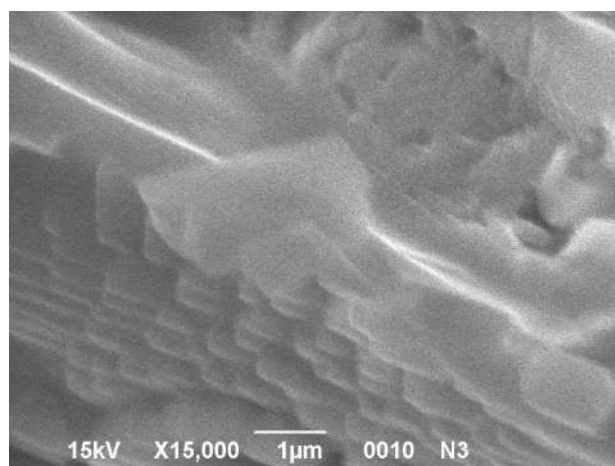
а



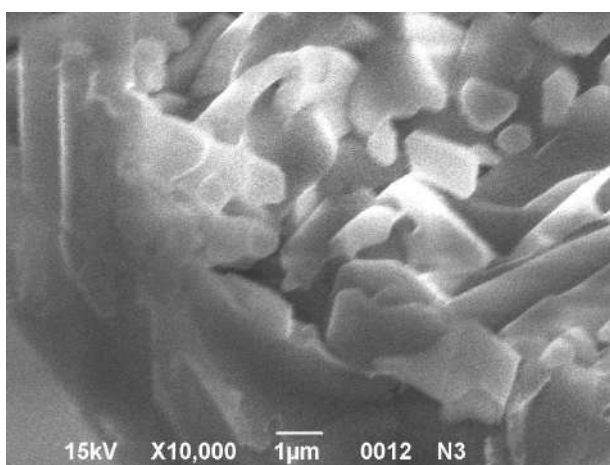
б



в



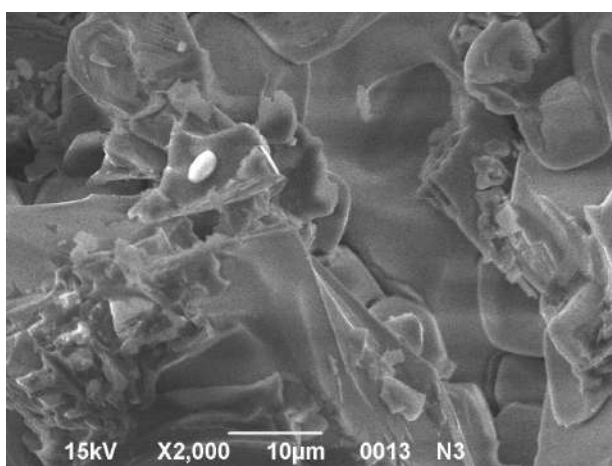
г



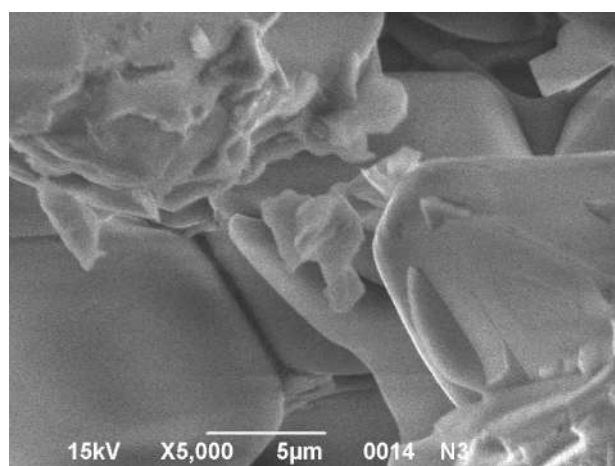
д

Рисунок 7.10 – Мікрофотографії нанорозмірних новоутворень зразка СГІ отриманого в плазматрон

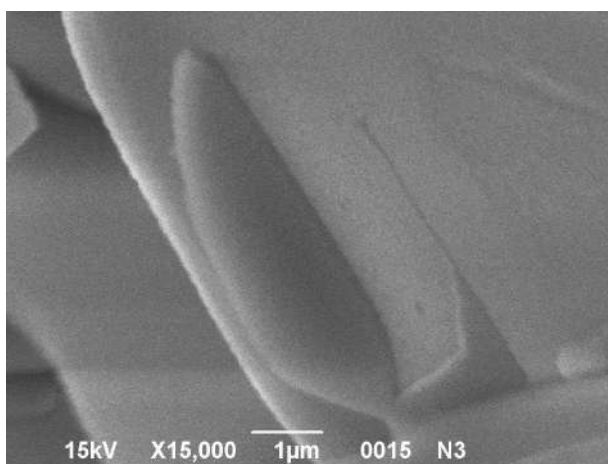
За підвищеної роздільної здатності на рис. 7.11а спостерігається ділянка зразка матеріалу, яка виділена на рис. 7.11а (ліворуч від центру). У лівому верхньому кутку видно частинку темної та контрастної гексагональної форми ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) з ребром до 20 мкм, на поверхню якої нашаровуються сірі дрібніші частинки. Деякі з них зберігають правильне гексагональне огранювання (ребро ~ 8 мкм, вгорі правіше за центр рис. 7.11а) і вказують на формування твердого розчину FeAlTiO_5 на основі кристалічної решітки типу корунду. Індивідуальні світлі частинки зустрічаються рідко (овальна частка ліворуч від центру рис. 7.11а).



а



б



в

Рисунок 7.11 – Мікрофотографії сколу зразка СГІ отриманого в плазматроні

Світлі тонкі облямівки (FeTiO_3) за периметром сірих частинок також рідкісні і цілісність матеріалу зразка забезпечується переважно не за рахунок утворення міжзеренної проміжної фази, а за рахунок процесів рекристалізації між окремими частинками твердого розчину FeAlTiO_5 . За підвищеного збільшення видно чітку межу між частинками та характер зростання сегментовидної частинки з поверхнею більшого кристала (рис. 7.11б, 7.11в).

Узагальнюючи результати електронної мікроскопії зразка матеріалу, отриманого в плазмотроні, слід відзначити присутність більшої кількості фаз за участю в їхньому складі Fe^{3+} та наявність значної кількості частинок корунду у досконалій кристалічній формі, що негативно для реакційного спікання такої модифікуючої добавки у складі дисперсної матриці шихти периклазошпінельних вогнетривів.

7.2 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

За даними РФА (рис. 5.3а) в матеріалі зразка ПІ (склад: ПІ-92 – 40 мас. % та ільменітовий концентрат – 60 мас. %) ідентифіковані: периклаз, кванділіт (Mg_2TiO_4), гейкеліт (MgTiO_3), форстерит (Mg_2SiO_4), як домішка – псевдобрукітова фаза, яка за складом близька до Fe_2TiO_5 (у системі $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ до псевдобрукітів відносять тверді розчини в ряду $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) та структурно близька карроїту (MgTi_2O_5) через гетеровалентний ізоморфізм $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Крім того, ймовірно присутність магнезіофериту типу маггеміту (MgFe_2O_4) через появу дуплексного розщеплення (2,952) дифракційного максимуму з міжплощинною відстанню (2,976), аналогічно (4,686) на основному максимумі (4,63), аналогічно (1,48) на основному максимумі (1,49), а також незрозуміло вираженого розщеплення дифракційного максимуму (2,537) та наявності дифракційного максимуму з міжплощинною відстанню (1,908). Подібна дифракційна ситуація може

відповідати наявності маггеміту і його присутність у фазовому складі матеріалу, що не можна виключати. Поліфазність матеріалу вказує на відхилення від термодинамічно рівноважної трифазної комбінації згідно з триангуляцією (рис. 3.3 – 3.5). Очевидно, наявність метастабільних фаз у складі матеріалу обумовлена присутністю домішок та їх легкою здатністю утворювати ортосилікати та кристалізуватися під час охолодження випаленого зразка ПІ, а також окиснювальним газовим середовищем випалу за рахунок часткового переходу $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ з утворенням псевдобрукітової фази та магнезіофериту. Аморфне гало на дифраграмі відсутнє, що свідчить про малу кількість склофази, незважаючи на наявність небажаних домішок та високий вміст оксидів титану та заліза. Зазначені особливості вказують на невисоку ймовірність зниження вогнетривкості під час дозованого введення модифікатора ПІ в шихтовий склад периклазошпінельних матеріалів, а поліфазність матеріалу може вплинути на термостійкість за рахунок розгалуження термодинамічних шляхів структурно-фазових змін у складі вогнетриву в циклах нагрівання – охолодження.

Під час проведення електронно-мікроскопічного аналізу обрано локальну ділянку зразка матеріалу ПІ (рис. 7.12) для визначення елементного аналізу та характеру розподілу деяких елементів (O, Mg, Si, Ti) у площині обраної ділянки. Вибрана ділянка матеріалу зразка в центральній області містить частинку схожу на п'ятикутну, що нетипово для кристалічних фаз через заборону осі симетрії 5-го порядку (електронне зображення на рис. 7.12). Відразу зазначимо, що на картах розподілу O, Mg і Si на місці цієї частинки спостерігається підвищена щільність цих елементів за меншої одночасної щільності розподілу Ti (карти розподілу рис. 7.12). Відповідно це магнезіальний силікат, а саме форстерит за результатами РФА (рис. 5.3а). Кристали форстериту мають ромбічну симетрію і за певної просторової орієнтації можуть мати гексагональний вигляд. Справді, один з кутів цієї частинки прихований світлою речовиною. Вся ця частинка оточена світлою

речовиною, забарвлення якої обумовлено більш високим вмістом важких елементів (феротитанатами).

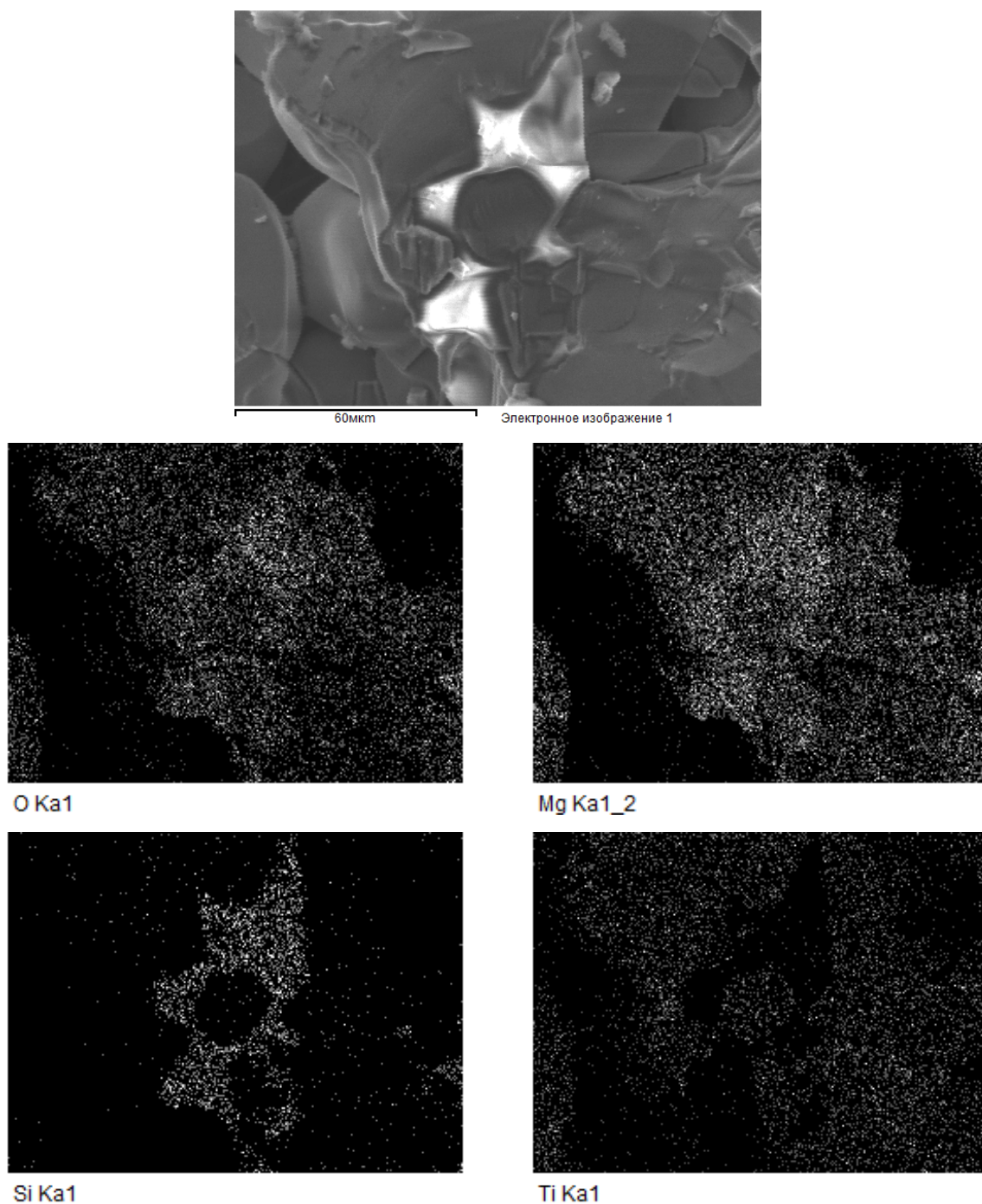


Рисунок 7.12 – Карта розподілу елементів сколу зразка ПІІ

У табл. 7.1 наведено результатів мікрозондового визначення кількісного вмісту елементів, а також їх простих оксидів та даних за режимом зйомки рентгенівського спектру від обраної ділянки зразка (електронне зображення на

рис. 7.12). Основними елементами (не включаючи кисень) є (мас. %): Mg – $24,71 \pm 0,31$; Ti – $20,82 \pm 0,35$; Fe – $9,34 \pm 0,37$; Si – $3,97 \pm 0,14$ (через наявність раніше зазначеної великої частки форстериту в області аналізу). У підпорядкованій кількості присутні (мас. %): Mn – $0,44 \pm 0,18$; V – $0,38 \pm 0,21$; Ca – $0,33 \pm 0,09$; Na – $0,29 \pm 0,11$ и Al – $0,11 \pm 0,01$. Відповідно, основними оксидами є (мас. %): MgO – 40,96; TiO₂ – 37,73; оксид заліза у перерахунку на Fe₂O₃ – 13,35; SiO₂ – 8,50. Відхилення оксидного складу від розрахункового їх вмісту в матеріалі ПІ значною мірою визначено вибором для аналізу локальної ділянки матеріалу зразка, що включає велику частинку форстериту, а також наявності домішок у периклазі П-92 та ільменітовому концентраті, в тому числі включаючи натирання зі сталевих куль вібрмлину (зокрема, V та Mn). Не виключено, що V і Mn можуть бути випадковими домішками у складі ільменітового концентрату.

Таблиця 7.1 – Результати мікрозондового визначення кількісного вмісту елементів зразка ПІ

| Елемент | Умовна концентрація | Інтенсивність попр. | Ваг. % | Ваг. % Сигма | Ат. % | Сполука, % | Формула | Число іонів |
|---------|---------------------|---------------------|--------|--------------|-------|------------|--------------------------------|-------------|
| Na | 0,04 | 0,9479 | 0,29 | 0,11 | 0,30 | 0,40 | Na ₂ O | 0,06 |
| Mg | 3,30 | 0,8474 | 24,71 | 0,31 | 23,77 | 40,96 | MgO | 4,93 |
| Al | 0,01 | 0,6561 | 0,11 | 0,01 | 0,10 | 0,22 | Al ₂ O ₃ | 0,02 |
| Si | 0,52 | 0,8290 | 3,97 | 0,14 | 3,31 | 8,50 | SiO ₂ | 0,69 |
| Ca | 0,06 | 1,0616 | 0,33 | 0,09 | 0,19 | 0,47 | CaO | 0,04 |
| Ti | 2,84 | 0,8640 | 20,82 | 0,35 | 10,17 | 34,73 | TiO ₂ | 2,11 |
| V | 0,05 | 0,8523 | 0,38 | 0,21 | 0,17 | 0,67 | V ₂ O ₅ | 0,04 |
| Mn | 0,06 | 0,8186 | 0,44 | 0,18 | 0,19 | 0,70 | MnO ₂ | 0,04 |
| Fe | 1,23 | 0,8358 | 9,34 | 0,37 | 3,91 | 13,35 | Fe ₂ O ₃ | 0,81 |
| O | – | – | 39,60 | 0,44 | 57,89 | – | – | 12,00 |
| Σ | – | – | 100,00 | – | – | – | – | – |

За допомогою електронно-мікроскопічного аналізу відзначається відносно щільно спечена структура матеріалу зразка III (рис. 7.13а). Частки полідисперсні (максимальний розмір діаметра 120 мкм, переважаючий – 40 – 60 мкм) і поліфазні (темно-сірі частинки складають основу і віднесені до периклазу; світло-сірі частинки віднесені до магнієвих титанатів і вони зрідка складають самостійні, протяжні агрегати, частіше утворюють контактні зони полігональних (в основному без гострих кутів) частинок периклазу; світлі частинки віднесені до ферротитанатів і зустрічаються у вигляді відокремлених агрегатів нанодисперсних частинок). Правіше за центр на мікрофотографії (рис. 7.13а) видно частинку, яка видалася п'ятикутною та ідентифікована за допомогою мікрозондового аналізу як форстерит. На рис. 7.13б чітко видно, що частка форстериту формою близька до гексагональної, а не п'ятикутної. Світла фаза майже повністю ізолює розглянуту частинку від частинок периклазу. У частинок периклазу зрідка зберігаються правильні кристалографічні елементи структури як окремих ребер і прямих кутів (рис. 7.13б). Відокремлення ферротитанатних фаз може бути наслідком фазового розподілу твердих розчинів, що утворюються на основі компонентів ільменітового концентрату, і які інфільтрують в себе домішки з периклазу за підвищених температур. При цьому в'язко-пластичні властивості таких твердих розчинів значно знижуються і термічне розширення зерен периклазу змушує мігрувати їх у менш напружені просторові області з паралельною фіксацією на міжзеренних межах фаз з високим вмістом магnezіальних титанатів, які під час охолодження легко кристалізуються. Відповідно, «мігруючий» твердий розчин збіднюється титановим компонентом і виявляється збагаченим домішковими компонентами (зокрема, SiO_2 , CaO), що створює умови для його фазового розпаду під час подальшого охолодження у тому числі з кристалізацією окремих сполук (конкретно форстерит, який ідентифікований на РФА і визначений на електронних зображеннях (рис. 7.13а, 7.13б), які знаходяться поза концентраційною областю своєї термодинамічної стабільності. Зазначені обставини важливі для прогнозування технологічних ризиків передозування модифікатора у складі матричної частини шихти периклазошпінельних

вогнетривів. Ризик обумовлений здатністю ферротитанатів до подальшої агрегації домішкових фаз з наступною імміграцією вже у складі матеріалу по поровому простору та виходом на поверхню виробів, що може призводити до їх зварювання в нижніх шарах садки.

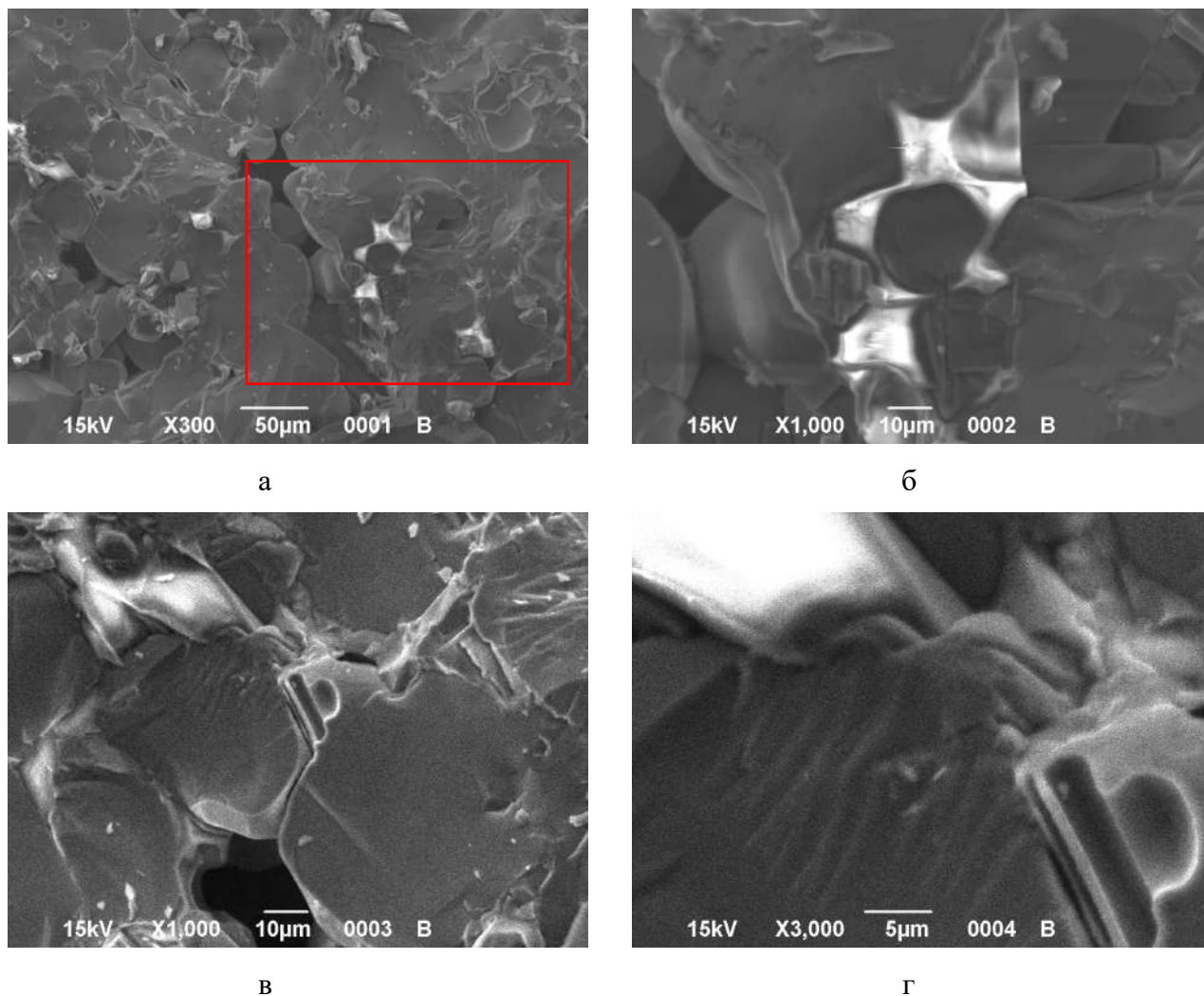


Рисунок 7.13 – Мікрофотографії поверхні зразка ІІІ

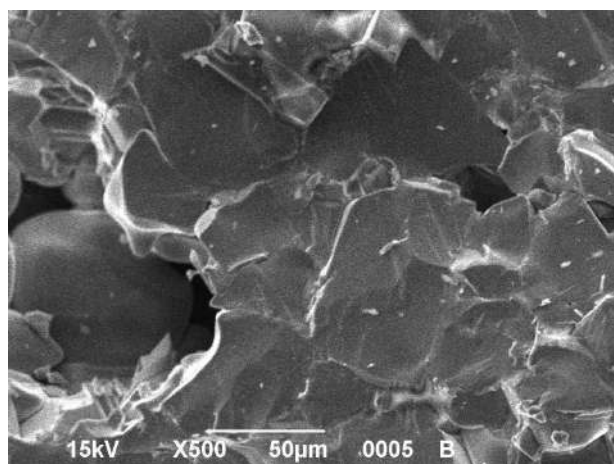
На рис. 6.13в представлена за збільшеної роздільної здатності область матеріалу ІІІ, що знаходиться на рис. 7.13а біля лівого краю вище за центр. Тут виразно спостерігається ситуація з міграцією ферротитанових фаз з області між чотирма порівняно великими (до 80 мкм) зернами периклазу (праворуч вище за центр на рис. 6.13в). На поверхні крайньої справа частинки видно залишки та напрямки стоків: праворуч – ліворуч. При цьому темні довгасті дрібні частинки орієнтуються вздовж напрямку потоку міграції ферротитанатної фази та

заповнюють гідродинамічно застійні зони. Світло-сіра речовина примикає до поверхонь частинок периклазу, що утворюють русло потоку міграції ферротитанатної фази, а світла речовина становить значну частину області басейну стоку (вище і лівіше від центру на рис. 7.13в). Поблизу цієї області не спостерігається великих частинок периклазу, завдяки чому під час термічного розширення частинок і утворився стоковий басейн для збагачених ферротитанатових фаз, у той же час, між близько розташованими великими зернами периклазу (зазор 1 – 1,5 мкм, центр рис. 7.13в) світла речовина фактично відсутня в результаті підвищеної здатності до в'язко-пластичної деформації за високої температури та видавлюванню із зони контакту зерен під час їх термічного розширення [250].

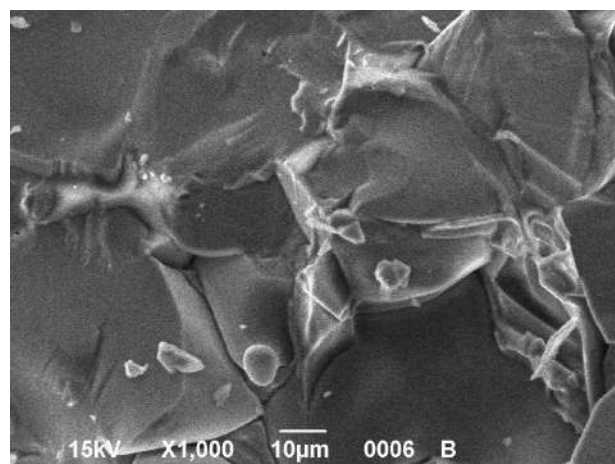
На рис. 7.13г представлена збільшена центральна частина рис. 7.13в, де є краплеподібний об'єкт (~ 6 мкм) на призматичному кристалі темного кольору (~ 3 × 11 мкм) і має перехідний колір від темного в центрі до світлого забарвлення по периметру. З протилежного боку призматичного кристала примикають до нього тонкі (до 1 мкм) шари, що чергуються з сірою і темною речовинами. Виходячи з зазначеної колірної картини та орторомбічного кристала, можна припустити ситуацію з фазовим розпадом псевдобрукітоподібного твердого розчину (збагаченого MgO під час нагрівання за рахунок контакту з великою частинкою периклазу до межі насичення). При цьому фазовий поділ відбувається ще до температур активної в'язко-пластичної течії, в ході якої крайовий шар найбільш сильно обтікається і набуває округлих форм. У цей логічний взаємозв'язок вкладається і наявність численних паралельних гребнів і западин від кородування поверхні великої частинки периклазу (ліва нижня половина рис. 7.13г).

На рис. 7.14а за малої роздільної здатності мікроскопа обрана інша область для дослідження, в якій відсутні об'ємні скупчення світлої речовини. На даній ділянці матеріалу зразка світла речовина (ферротитанати) представлена у вигляді протяжних, частіше вузьких областей на контактах полігональних частинок як темного кольору (периклаз), так і світло-сірого кольору (магнезіотитанати). Контакти зерен щільні, структурних пір за даної

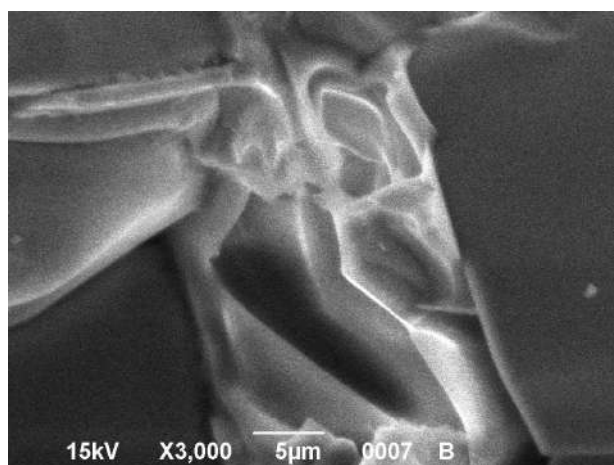
роздільної здатності немає. Зовні схожа на пору темна область біля лівого краю у центрі рис. 7.14а за більшої роздільної здатності мікроскопа (рис. 7.14б) – є неглибокою каверною (до 25 мкм), дно якої складає плоску поверхню великої частинки периклазу.



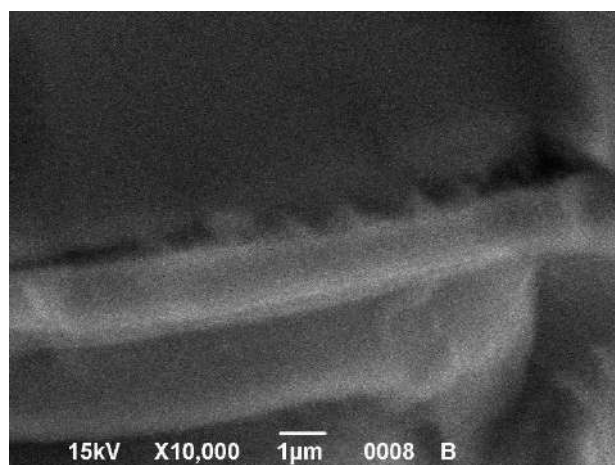
а



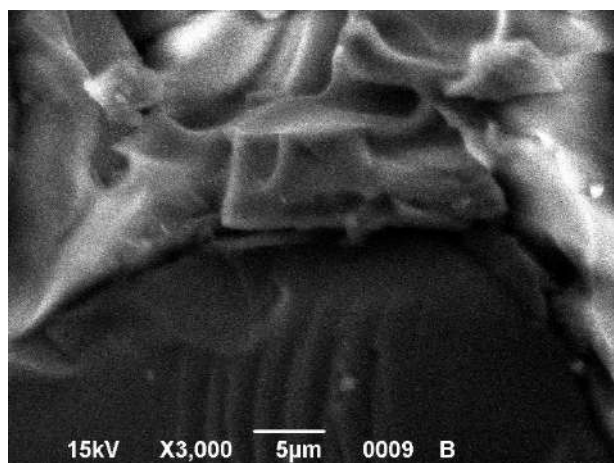
б



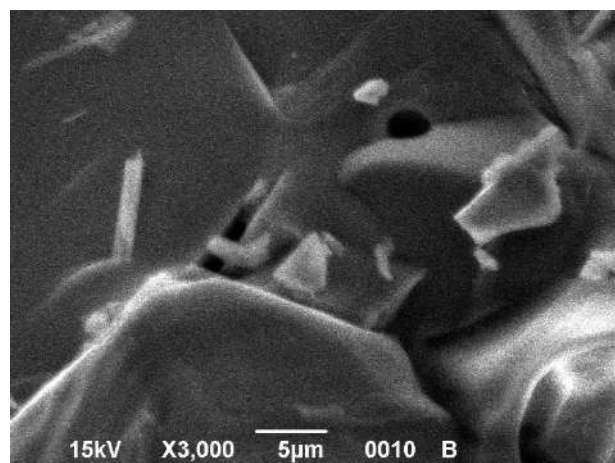
в



г



д



е

Рисунок 7.14 – Мікрофотографії сколу зразка ПІІ

Крім того, частинка, що здалася призматичною (трохи вище аналізованої темної області рис. 7.14а) на рис. 7.14б, виглядає складками на поверхні світло-сірої частинки, заповненими світлою речовиною. Спостерігається (права верхня частина каверни на рис. 7.14б), що вздовж них проходив шлях в'язкопластичної міграції ферротитанатів у напрямку найближчої мікротріщини і формував натічні морфологічні форми до дна каверни, місце входження міграційного потоку ферротитанатів у гирло мікротріщини і характер натоків спостерігається під час збільшення на рис. 7.14в. Поверхні периклазових частинок, а саме їх ребра та кути, залишилися менш кородованими, ніж світло-сірі частинки магнезіотитанатних фаз. Останні мають окатані форми та по периметру мають світлі облямівки. Зазначені обставини узгоджуються з результатами тріангуляції системи $MgO - FeO - TiO_2$ (рис. 3.5) та висновками щодо термодинамічної стабільності бінарних та потрійних комбінацій фаз у цій системі. За високої роздільної здатності мікроскопа на рис. 7.14г спостерігається примикання міграційного потоку до зазначеної складки в структурі світло-сірої частинки (верхній лівий кут на рис. 7.14в). По периметру частинки утворюються численні стоки (до 1 мкм) продуктів фазового розпаду, які перпендикулярно входять в міграційний потік. Нечіткий рельєф обумовлений виносом у міграційний потік і значної кількості нанорозмірних світло-сірих частинок. Не виключена можливість фазового розпаду твердого розчину по спінодальному механізму в ході охолодження, за рахунок якого швидко утворюється величезна кількість нанорозмірних фаз, які відрізняються за концентрацією важких і легких елементів.

На рис. 7.14д за високої роздільної здатності мікроскопа розглядалася область контакту великого зерна периклазу з часткою магнезіотитанатної фази і навколишніх скупчень нанодисперсних частинок ферротитанатових фаз (на рис. 7.14а нижче і правіше центру). На поверхні зерна периклазу видно слабкоконтрастні паралельні гребені та западини, що утворилися через дифузю домішкових оксидів у міграційний потік ферротитанатних фаз. Світло-сіра частинка магнезіотитанатного складу має не щільний контакт з частинкою

периклазу, вона сильно корродована та оточена областями світлого кольору у формі натоків. На рис. 7.14е за підвищеної роздільної здатності мікроскопа розглянута світла частинка, що має голчастий габітус ($\sim 6 \times 1$ мкм) на рис. 7.14а (у центрі біля правого краю). Спостерігається, що об'єкт, який розглядається, не індивідуальний кристалик, а агрегат нанодисперсних світлих частинок в дефекті поверхні сірої частинки. При цьому, в нижній частині агрегат викривлений і менш яскравий, що нагадує мазок і є натічною формою, що утворився під впливом в'язкопластичної міграції ферротитанатних фаз за високої температури. З іншого боку, на рис. 7.14е дрібні одиночні світлі частинки, центральна частина яких має темно-сірий колір в результаті фазового розпаду твердого розчину, що розглядалося вище.

7.3 Аналіз процесів фазоутворення у зразках на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

7.3.1 Електронно-мікроскопічні дослідження периклазошпінельних матеріалів ПШСГІ

Для кількісного аналізу обрано локальну ділянку зразка ПШСГІ (периклаз П-92 – 88 мас. %, шпінель AR-78 – 6 мас. %, модифікатор на основі спеченого корунду BSA (85 мас. %) та ільменітового концентрату (15 мас. %) – 6 мас. %), електронне зображення якого представлено на рис. 7.15. На цьому ж рисунку наведено карти розподілу елементів (O, Mg, Al, Si, Ca) у площині аналізованої ділянки зразка. Кисень розподілений не рівномірно, що свідчить про гетерофазність зразка. Області підвищеної концентрації кисню та магнію (на карті розподілу Mg) повторюють контури один одного і на електронному зображенні відповідають темним та темно-сірим зонам (периклаз). Алюміній розподілений більш рівномірно, але є світлі плями на карті його розподілу, що відповідають зниженій його концентрації, ймовірно там, де є FeTi_2O_5 або монтичеліт, які ідентифіковані РФА (рис. 5.15в). Кремній та кальцій також

мають області зниженої концентрації, очевидно, на поверхні чистих периклазових зерен, що впливає зі збігу контурів світлих областей на картах Si та Ca порівняно з темними зонами на картах Mg та O (рис. 7.15).

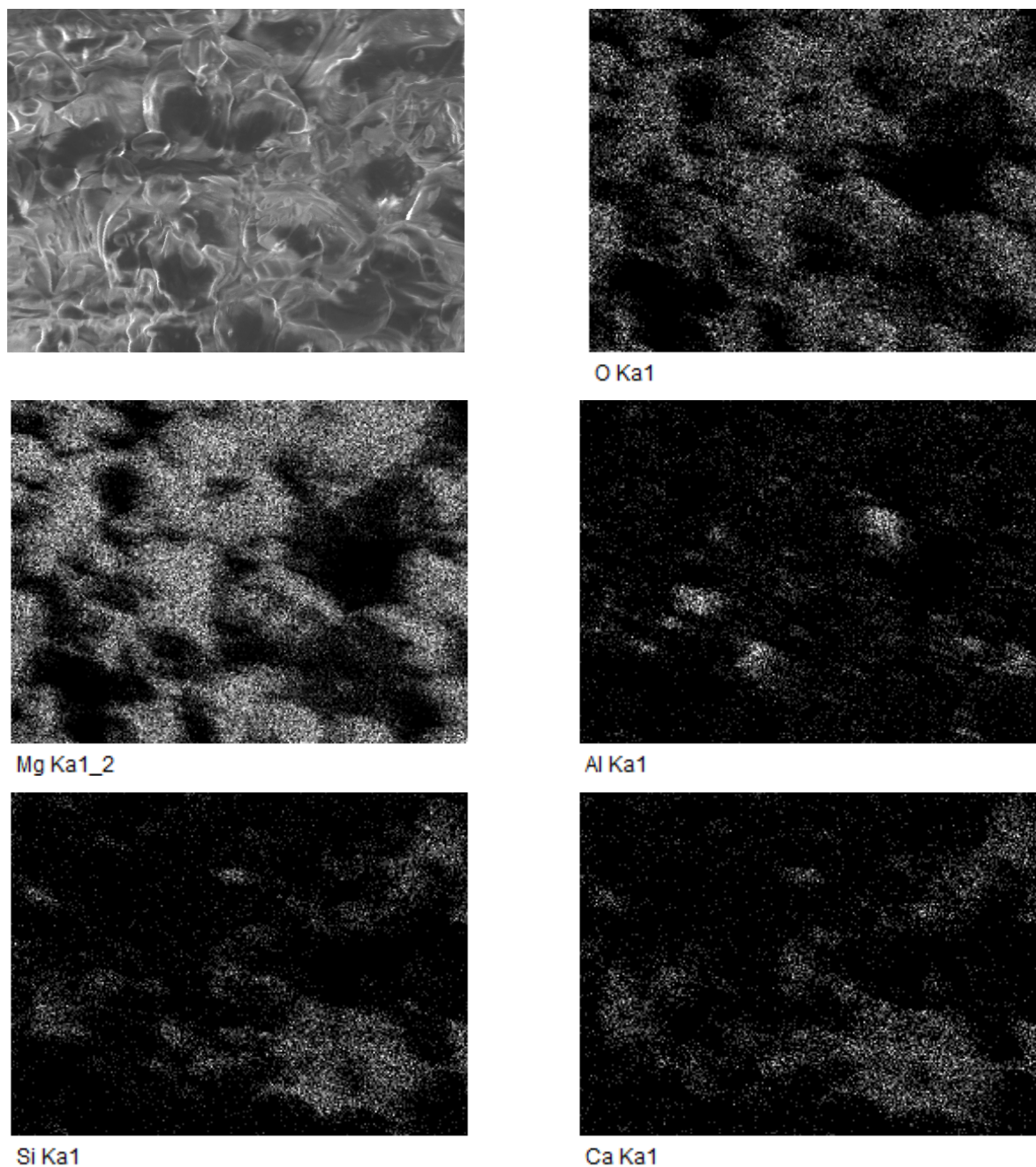


Рисунок 7.15 – Карта розподілу елементів зразка ПШСГІ

Результати по елементного кількісного рентген-дисперсійного аналізу рентгенівського спектру від обраної локальної ділянки зразка представлені у табл. 7.2. У складі найбільш переважний (мас. %): Mg – $49,31 \pm 0,15$;

Si – $4,13 \pm 0,07$; Ca – $4,07 \pm 0,07$ и Fe – $1,07 \pm 0,10$. Титан та натрій зафіксовані на рівні менше 1 %: $0,46 \pm 0,06$ и $0,48 \pm 0,05$ мас. %, відповідно. У перерахунку на прості оксиди обраної локальної ділянки зразка у його складі присутні (мас. %): MgO – 81,76; SiO₂ – 8,83; CaO – 5,70; оксид заліза в перерахунку на Fe₂O₃ – 1,53; TiO₂ – 0,77 и Na₂O – 0,65. Даний склад відрізняється від валового вмісту оксидів у вогнетриві, зокрема, меншою кількістю основного оксиду, виходячи з його вмісту в шихті 88 % периклазу П-92 та 6 % шпінелі AR-78. У той же час вміст домішкових оксидів (насамперед SiO₂ та CaO) спостерігається підвищений. Очевидно, це результат вибору локальної ділянки зразка для аналізу в тонкодисперсній матричній фазі, куди в процесі випалу дифундують домішки, а крупнодисперсні зерна чистого периклазу відсутні (в шихтовому складі 65 % представлені фракцією периклазу 3 – 1 мм (40 %) та 1 – 0 мм (25 %)).

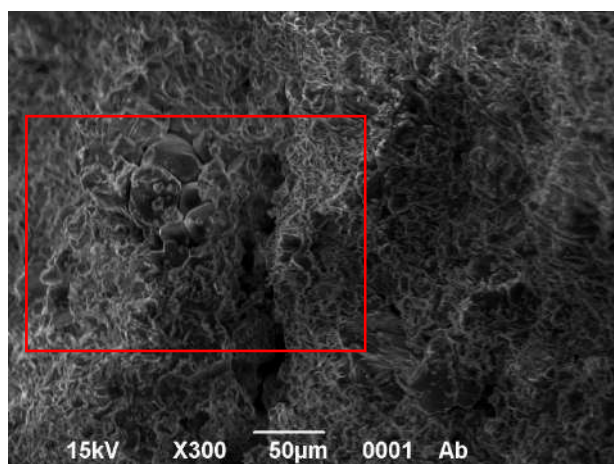
Таблиця 7.2 – Результати мікрозондового визначення кількісного вмісту елементів зразка ПШСГІ

| Елемент | Умовна концентрація | Інтенсивність попр. | Ваг. % | Ваг. % Сигма | Ат. % | Сполука, % | Формула | Чило іонів |
|---------|---------------------|---------------------|--------|--------------|-------|------------|--------------------------------|------------|
| Na | 0,60 | 1,2730 | 0,48 | 0,05 | 0,44 | 0,65 | Na ₂ O | 0,10 |
| Mg | 50,14 | 1,0379 | 49,31 | 0,15 | 41,85 | 81,76 | MgO | 9,72 |
| Al | 0,22 | 0,5782 | 0,40 | 0,01 | 0,30 | 0,75 | Al ₂ O ₃ | 0,07 |
| Si | 3,00 | 0,7425 | 4,13 | 0,07 | 3,03 | 8,83 | SiO ₂ | 0,70 |
| Ca | 3,89 | 0,9753 | 4,07 | 0,07 | 2,10 | 5,70 | CaO | 0,46 |
| Ti | 0,37 | 0,8091 | 0,46 | 0,06 | 0,20 | 0,77 | TiO ₂ | 0,05 |
| Fe | 0,85 | 0,8097 | 1,07 | 0,10 | 0,40 | 1,53 | Fe ₂ O ₃ | 0,09 |
| O | – | – | 40,07 | 0,14 | 51,86 | – | – | 12,00 |
| Σ | – | – | 100,00 | – | – | – | – | – |

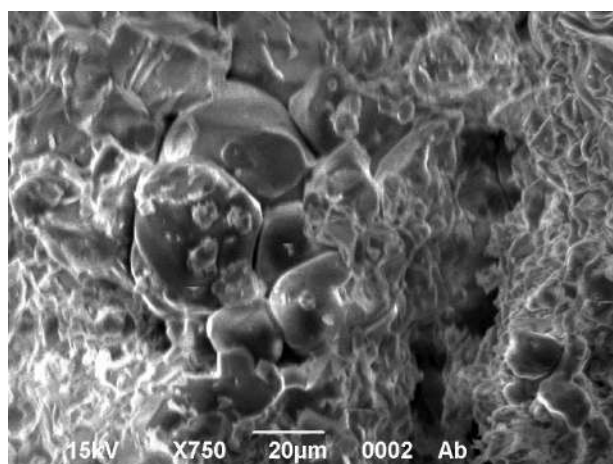
Особливості мікроструктури аналізованого зразка досліджували на ділянці, яка представлена на рис. 7.16а. На мікрофотографії спостерігаються великі темні частинки (периклаз), між якими наявні як прямі контакти, так і

контакти через порівняно щільно спечену матричну фазу з дрібнодисперсних частинок. Також між зернами периклазу наявна несплошність структури довжиною близько 200 мкм (дуже темна область – зверху вниз ліворуч від центру рис. 7.16а). На рис. 7.16б представлена за більшої роздільної здатності область лівіше центру на рис. 7.16а. Видно, що тонкодисперсна матриця складена різнорозмірними частинками полігональної форми. Зрідка зустрічаються зерна до 20 мкм у поперечнику, що мають темно-сіре забарвлення (периклаз), та лише зрідка мають елементи схожі на залишки огранювання кристалів кубічної сингонії (частинка в центрі рис. 7.16б, де спостерігаються два ребра під прямим кутом, але сам кут «окатаний»). За рахунок «окатаності» кутів між розорієнтованими частинками утворюються зазори у формі трипроменевої зірки (Y) – ліворуч від центру рис. 7.16б. Також спостерігаються напівкільцеві пори (навколо зростків великих частинок периклазу ліворуч від центру на рис. 7.16б). Потужність розкриття напівкільцевих пір в основному до 5 мкм, на берегах світлі облямівки ультрадисперсних фаз практично відсутні, що дає підставу вважати більш світло-сірі частинки шпінельною фазою ($MgFe_{0,2}Al_{1,8}O_4$) або твердим розчином (складу $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$), які ідентифікуються або можливі за результатами РФА (рис. 5.15в). Асоціації світло-сірих частинок (окремі зерна до 10 мкм рідкісні) спостерігаються у правій половині мікрофотографії рис. 7.16б, структура асоціатів брикчеподібна, окремі зерна щільно контактують між собою через вузькі світлі облямівки. У нижньому лівому кутку мікрофотографії на рис. 7.16б також спостерігаються агреговані дрібнодисперсні частинки світло-сірого кольору, але світлі облямівки навколо них більш потужні, що дозволяє вважати, що в них високий вміст феротитанів (за результатами РФА можливо $FeTi_2O_5$), так як більш важкі елементи дають більш світле забарвлення зображення на електронній мікрофотографії. Специфічний характер формування світлих облямівок по периметру частинок шпінельної фази (рис. 7.16в) вказує на їх виділення з твердого розчину в ході охолодження, що узгоджується з результатами термодинамічного аналізу (рис. 3.14 – 3.18). При цьому феротитанати або продукти їх фазового розпаду служать цементуючими агрегатами світло-сірих частинок (шпінельна фаза), а іноді й контакти з

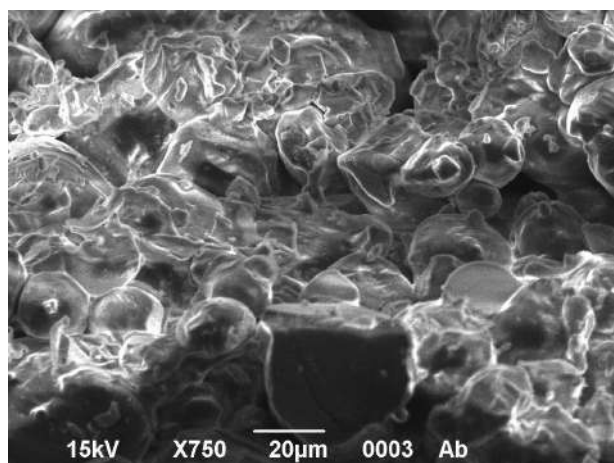
темними частинками періклазу (частіше великими, наприклад, нижче за центр рис. 7.16в).



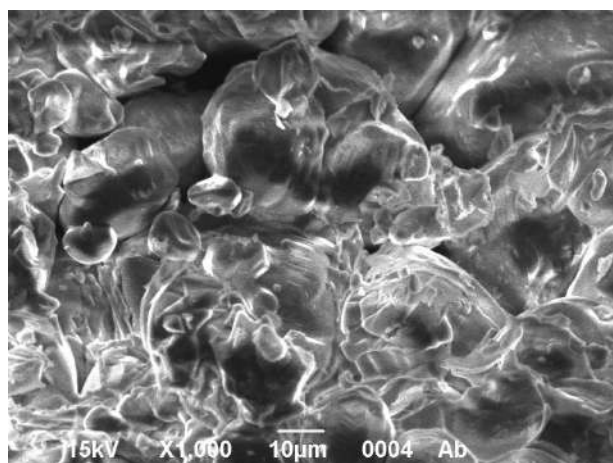
а



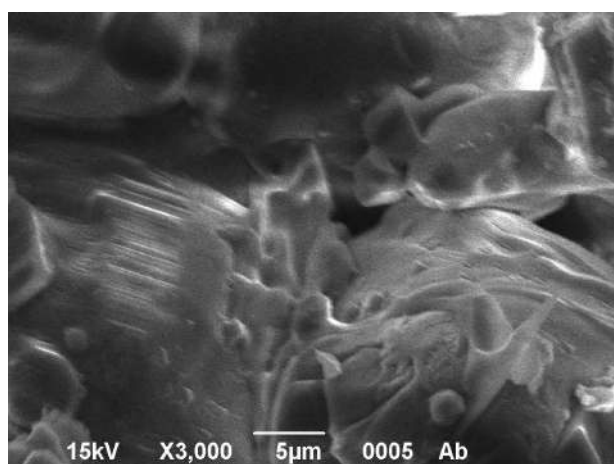
б



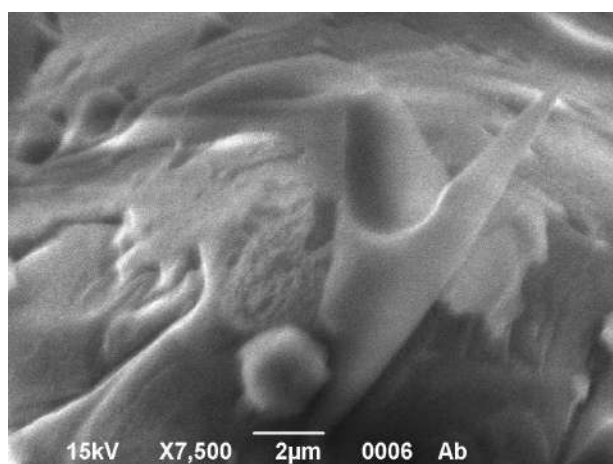
в



г



д



е

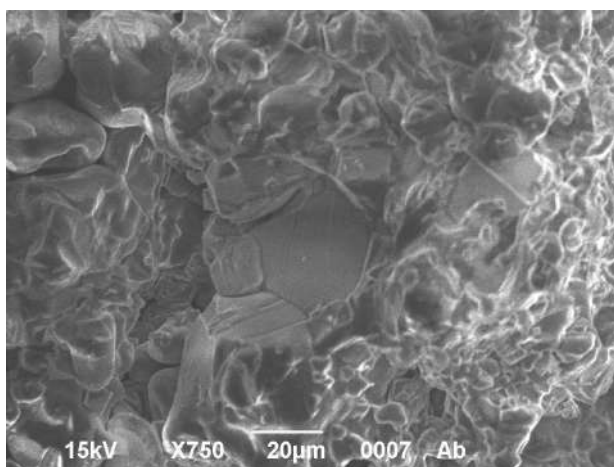
Рисунок 7.16 – Мікрофотографії сколу зразка ПШСГІ

За більш високої роздільної здатності ділянки зразка (мікрофотографії рис. 7.16в) на рис. 7.16г можна бачити характерне нашарування частинок шпінельної фази, що в поєднанні з в'язко-пластичною поведінкою їх меж під час знакозмінних температурних навантажень, наявністю плавновигинаючих і складнопрофільних каверн (наприклад, лівіше центру вгорі на рис. 7.16г), а також вище зазначених напівкільцевих мікротріщин навколо крупних зерен периклазу при одночасному збереженні прямих контактів, – створює передумови високої термостійкості та міцності матеріалу зразка. Подальше підвищення роздільної здатності мікроскопа на рис. 7.16д (ділянка правіше центру на рис. 7.16г) фіксується типова графічна структура у вигляді паралельних світлих і темних смуг, що чергуються, на поверхні частки шпінельної фази (спостерігається максимальна довжина світлих смуг 8 мкм, товщина – менше 0,5 мкм). Наявність графічних структур є результатом фазового розпаду твердого шпінельного розчину під час охолодження і свідчить про ефективне модифікування матричної фази за рахунок введення в шихтовий склад вогнетриву ультрадисперсного модифікатора СГІ (BSA + ільменітовий концентрат). Смуги на шпінельній частинці вказують на те, що її структура на нанорозмірному рівні має області підвищеної та зниженої концентрації по відношенню до ферротитанатних компонентів. Зрозуміло, що ця особливість сприяє прояву реакційного механізму спікання в ході нагріву вогнетриву, а в ході охолодження забезпечується підвищення ступенів свободи структурних елементів за рахунок нанодисперсного фазового розподілу. Крім того, на поверхні вогнетривкового виробу зазначена особливість з очевидністю сприяє підвищенню хімічної спорідненості з алюмоферитними фазами цементного клінкеру та утворенню обмазування.

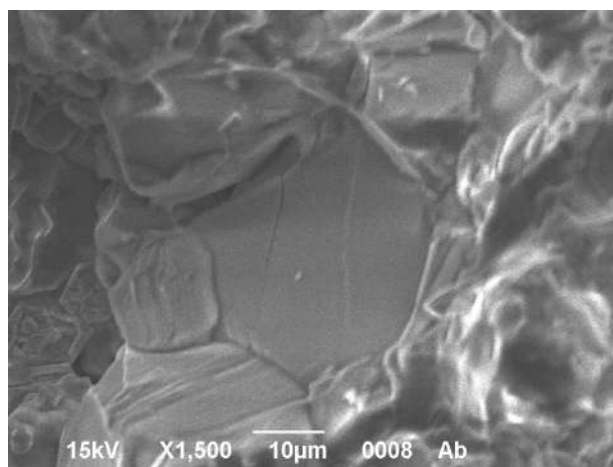
Подальше збільшення області зразка (внизу правіше за центр на рис. 7.16д) дозволяє ідентифікувати в матричній фазі наявність натоків (рис. 7.16е), як результату часткового плавлення за рахунок присутності небажаних домішок (CaO , SiO_2 , Na_2O). Однак, вони локалізовані і не здатні суттєво знизити вогнетривкість матеріалу. У той самий час, за низьких температур їх

вплив на підвищення механічної міцності матеріалу очевидно, оскільки спостерігаються механічні контакти з частинками полігональної форми на кшталт зачеплення «блискавка» (рис. 7.16е лівіше центра).

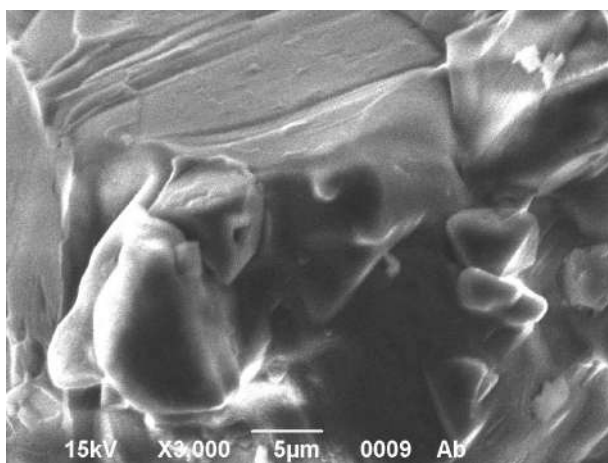
На рис. 7.17 за послідовним збільшенням розглядається округла шпінельна частинка (до 25 мкм у поперечнику) у контакті з дрібнішими шпінельними частинками та тонкозернистими частинками матричної фази, яка збагачена ферротитанатами.



а



б



в

Рисунок 7.17 – Мікрофотографії округлої шпінельної частинки у контакті з дрібнішими шпінельними частинками та тонкозернистими частинками матричної фази

На рис. 7.17б чітко видно, що рекристалізація шпінельної фази відсутня, периметр великої частинки контрастний, є зазори до 1 мкм на контактах інших

шпінельних частинок. Спостерігаються межі контактів шпінельних частинок як встик, так і внахлест (частка формою близька квадрату, мабуть кубічної сингонії), але у обох випадках організуються трипроменеві розгалуження (рис. 7.17б). Вгорі правіше центру на рис. 7.17б видно прямокутний профіль світлішої частинки ($\sim 8 \times 12$ мкм), кристалічна симетрія якої може бути віднесена до орторомбічної (ймовірно, FeTi_2O_5). Ця частка контактує зі шпінельною великою частинкою лише кутом. Повного відокремлення шпінельної частинки як від прямокутної (рис. 7.17б), так і від шпінельних немає, зокрема, на рис. 7.17в спостерігається перемичка з ферротитанатної фази між шпінельними частинками поблизу трипроменевого стику їх меж. Видно, що зазначена перемичка виходить із світлого шару шпінельної частинки, що підтверджує позитивний вплив фазового розпаду твердих розчинів на міцність матеріалу. Крім того, спостерігається організація зачеплення типу «блискавка» за участю дрібніших конусоподібних частинок та ферротитанатної фази (внизу правіше за центр рис. 7.17в).

На рис. 7.18 представлена мікрофотографія ділянки зразка, де видно характер каверн (до 100 мкм) в матричній фазі, а також наявність великої кількості міжзерен світлих меж (результат збагачення оксидами титану і заліза) в матриці вогнетриву.

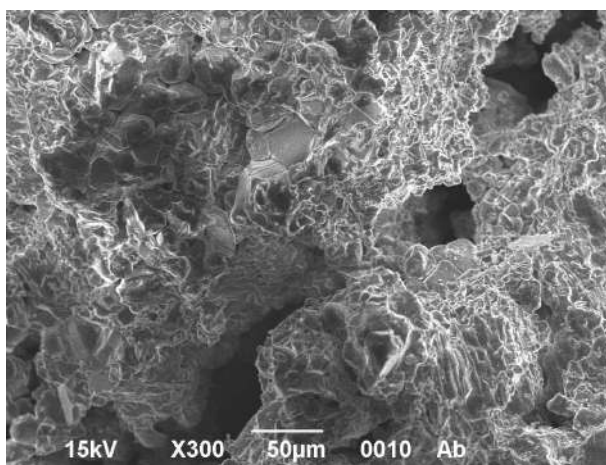


Рисунок 7.18 – Мікрофотографія ділянки зразка, де спостерігається характер каверн

Основна маса матричної фази (шпінельного типу) щільно спечена, частинки в ній полігональні, полідисперсні і знаходяться в тісному контакті через фазу, збагачену ферротитанатами і має світле забарвлення на мікрофотографії (рис. 7.18). Серед частинок матричної фази гострокутні структурні елементи фактично відсутні, що визначає вистилання ними внутрішньої поверхні розрізнених великих пір (іноді до 100 мкм) подібно до бруківки. Розрізнені великі пори, очевидно, роблять значний внесок у підвищення термостійкості матеріалу за рахунок демпфування термомеханічної напруги [250].

7.3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження периклазошпінельних матеріалів ПШПІ

За результатами РФА (рис. 5.4) в матеріалі зразка периклазошпінельного вогнетриву ПШПІ (периклаз П-92 – 90 мас. %, шпінель AR-78 – мас. 6 %, модифікатор на основі з периклазу та ільменітового концентрату – 5 мас. %, СТ 800 FG (зверх 100 %) – 1 мас. %) міститься близько 3 % аморфної або крипстокристалічної фази (кристалів з розміром $< 0,5$ мкм, що знаходяться поза межами чутливості ДРОН-3м). На це вказує підвищення рівня фону дифрактограми при підвищенні значення подвійного Брегговського кута. Серед кристалічної фази ідентифікуються периклаз (значення міжплощинних відстаней несуттєво відрізняються від стандартних через утворення магнезівюститу $(\text{Mg,Fe})\text{O}$), монтічеліт, форстерит, шпінель складу $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, магнезіоферрит і, можливо, перовскіт CaTiO_3 та ульвошпінель складу $(\text{Fe}_{1,09}\text{Ti}_{0,91})(\text{Fe}_{0,09}\text{Ti}_{0,91})\text{O}_4$. Фазовий склад компонентів шихти за умови окисного середовища обумовлює відхилення від термодинамічного фазового складу матеріалу за результатами тетраедрації системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ (рис. 3.14 – 3.18):

- лише частина FeO зберігається і утворює твердий розчин з MgO (магнезівюстит),

- Fe_2O_3 , що утворився, за рахунок ізоморфного заміщення Al^{3+} в октаедричних позиціях входить у структуру алюмомагнезіальної шпінелі, склад якої після охолодження від максимальної температури випалу близький $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$,

- псевдобрукітова фаза і титанати магнію, що входять до складу модифікатору, реагують у процесі випалу з утворенням залізовмісних фаз периклазошпінельного матеріалу, а оксид титану сприяє можливому утворенню перовскіту і, ймовірно, входить до складу криптокристалічних фаз,

- форстерит може бути реліктовою фазою, що вноситься в матеріал, як компонент модифікатору, але може додатково синтезуватися безпосередньо в матеріалі вогнетриву за рахунок взаємодії домішки SiO_2 з периклазом;

- монтічеліт структурно близький до форстериту і утворюється шляхом ізоморфного заміщення Ca^{2+} половини октаедричних позицій Mg^{2+} в кристалічних ґратах форстериту.

Для мікрозондового визначення кількісного елементного складу матеріалу зразка обрано область, електронне зображення якої представлено на рис. 7.19. На цьому ж рис. 7.19 представлені карти розподілу елементів (O, Mg, Al, Si та Ca) в аналізованій області. Відразу зазначимо, що карти розподілу O і Mg подібні один до одного і максимальна щільність зазначених елементів відповідає темним частинкам на електронному зображенні. Відповідно, чорні частинки на наступних мікрофотографіях відповідають периклазу (точніше, магнезівюститу, що впливає у разі зіставлення з результатами РФА). Алюміній, кремній та кальцій порівняно рівнополярно розподілені по аналізованій ділянці. На картах розподілу видно лише невеликі локальні місця їх малої концентрації, але однозначний взаємозв'язок із конкретними частинками чи його кольором відсутня. Найбільш вміст (табл. 7.3) елементів (мас. %): Mg – $52,18 \pm 0,25$; O – $39,52 \pm 0,23$; Fe – $2,55 \pm 0,18$; Si – $1,78 \pm 0,08$; Ca – $1,44 \pm 0,08$; Ti – $1,21 \pm 0,10$. У підпорядкованій кількості міститься (мас. %): Na – $0,64 \pm 0,07$; Al – $0,34 \pm 0,01$; Mn – $0,20 \pm 0,12$; K – $0,14 \pm 0,06$.

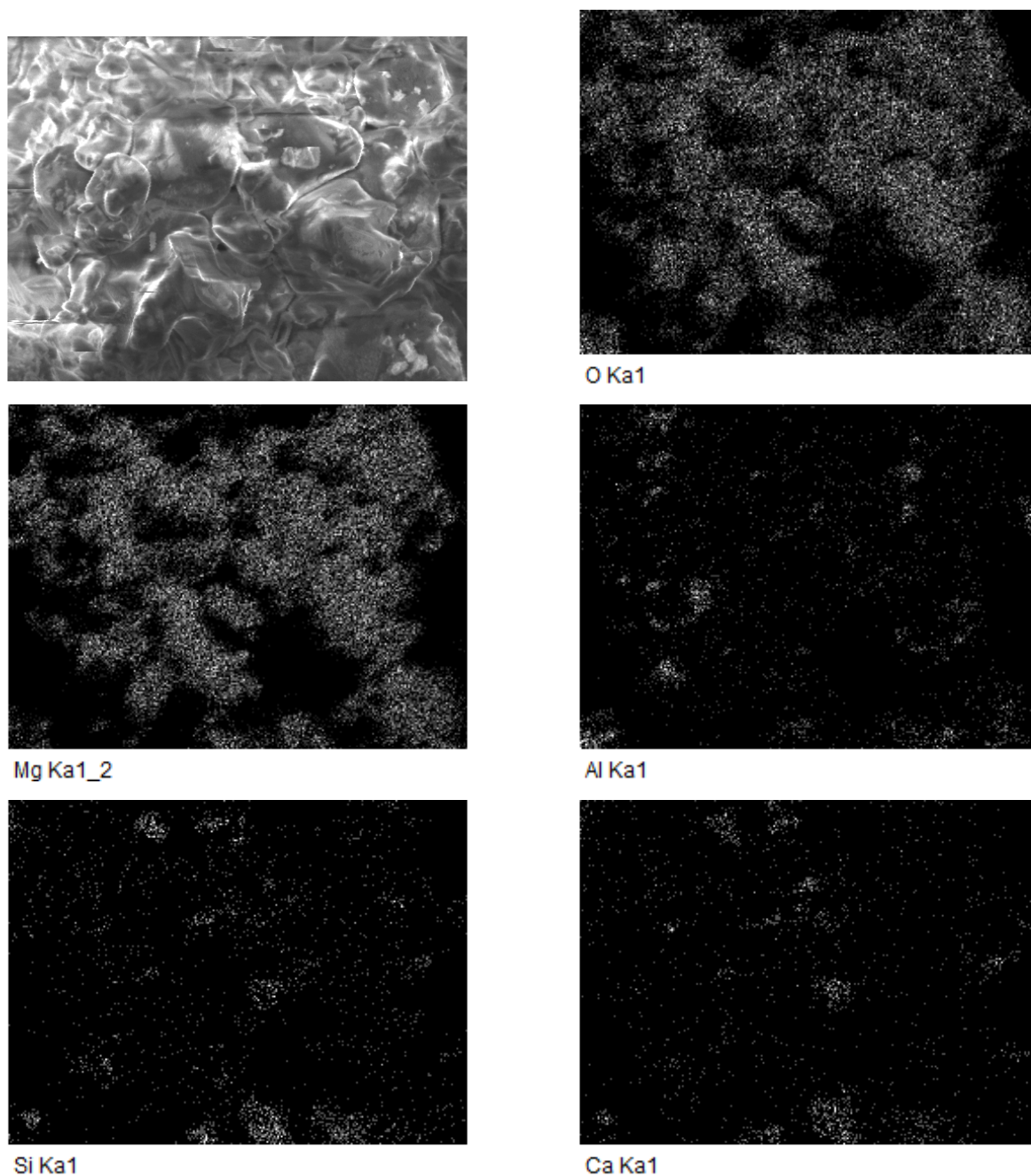


Рисунок 7.19 – Карта розподілу елементів зразка ПШПІ

У перерахунку на оксиди (табл. 7.3) в локальній області матеріалу зразка міститься (мас. %): MgO – 86,52; SiO₂ – 3,80; оксид заліза в перерахунку на Fe₂O₃ – 3,65; TiO₂ – 2,02; CaO – 2,01 Na₂O – 0,86; Al₂O₃ – 0,64; MnO₂ – 0,32 и K₂O – 0,17. Відхилення оксидного складу від розрахункового вмісту оксидів у шихті периклазошпінельного вогнетриву обумовлено локальним вибором ділянки зразка для мікрозондового аналізу, а наявність не характерної домішки

MnO₂ – натирання зі сталевих мелючих тіл під час підготовці тонкодисперсної частини шихти у вібромліні.

Таблиця 7.3 – Результати мікрозондового визначення кількісного вмісту елементів зразка ПШПІ

| Елемент | Умовна концентрація | Інтенсивність попр. | Ваг. % | Ваг. % Сигма | Ат. % | Сполука, % | Формула | Чило іонів |
|---------|---------------------|---------------------|--------|--------------|-------|------------|--------------------------------|------------|
| Na | 0,23 | 1,2632 | 0,64 | 0,07 | 0,57 | 0,86 | Na ₂ O | 0,14 |
| Mg | 15,24 | 1,0293 | 52,18 | 0,25 | 44,40 | 86,52 | MgO | 10,43 |
| Al | 0,05 | 0,5608 | 0,34 | 0,01 | 0,26 | 0,64 | Al ₂ O ₃ | 0,06 |
| Si | 0,37 | 0,7261 | 1,78 | 0,08 | 1,31 | 3,80 | SiO ₂ | 0,31 |
| K | 0,04 | 1,0266 | 0,14 | 0,06 | 0,07 | 0,17 | K ₂ O | 0,02 |
| Ca | 0,40 | 0,9785 | 1,44 | 0,08 | 0,74 | 2,01 | CaO | 0,17 |
| Ti | 0,28 | 0,8170 | 1,21 | 0,10 | 0,52 | 2,02 | TiO ₂ | 0,12 |
| Mn | 0,05 | 0,7996 | 0,20 | 0,12 | 0,08 | 0,32 | MnO ₂ | 0,02 |
| Fe | 0,59 | 0,8127 | 2,55 | 0,18 | 0,94 | 3,65 | Fe ₂ O ₃ | 0,22 |
| O | – | – | 39,52 | 0,23 | 51,09 | – | – | 12,00 |
| Σ | – | – | 100,00 | – | – | – | – | – |

Типові особливості мікроструктури матричної фази периклазошпінельного матеріалу видно на рис. 7.20а:

- полігональні та полідисперсні частинки переважно щільно спечені через тонкі (до 3 мкм) прошарки світлої речовини (колір обумовлений поєднанням двох факторів – збагачуваність більш важкими елементами та ефект розсіювання електронів нанодисперсними кристалами);

- порівняно рівномірно, через 30 – 40 мкм спостерігається буферна область, де є пустотність з часткою (найбільш ймовірно шпінельна фаза) 12 – 15 мкм, яка контактує лише з протилежними берегами пустотності через специфічні в'язкопластичні структурні елементи;

- відсутні структурні концентратори термомеханічної напруги у вигляді наявності у частинок прямих ребер, гострих кутів і мікротріщин, сколів;

- поверхневі дефекти частинок периклазу (впадини, уступи, припечені ультрадисперсні частинки) заліковані скупченнями нанодисперсних кристалів світлого кольору;

- об'ємні скупчення (> 10 мкм) світлих нанодисперсних частинок відсутні, але є вузькі протяжні області, що часто оздоблюють периферію периклазових полікристалів.

Зазначені структурно-фазові особливості матричної частини периклазошпінельного матеріалу сприяє підвищенню термостійкості. Особливо важливими є елементи структури, що виконують функцію демпфування термомеханічних напруг (центр рис. 7.20а). Вони за підвищеної роздільної здатності мікроскопа спостерігаються на рис. 7.20б. Частинка в центрі порожнечі не повністю ізольована і має, як мінімум, два контакти з оточуючими частинками, які зберігають цілісність та жорсткість мікроструктури за нормальної температури. Контакт з лівого боку частинки складається з скупчення нанодисперсних світлих частинок, які легкоплавкі і сприяють рухливості частинок за підвищених температур за рахунок ковзання. Правий контакт за нормальної температури забезпечує взаємозв'язок з двома частинками через пружний елемент подібний до здавленої трубки. При цьому розглянута частинка по відношенню до верхньої жорстко затиснена, так як обидві частинки спечені з трубчастим елементом, а з правою частинкою з'єднана через шарнірний елемент (виступ на трубчастому елементі входить у западину частинки з утворенням зазору до 2 мкм). За підвищених температур пружність трубчастого елемента зменшуватиметься і зростуть в'язкоеластичні властивості, що забезпечує компенсацію термомеханічних напруг за рахунок підвищення ступенів свободи контактуючих частинок шляхом зсуву і розвороту. Звернемо також увагу, на мікротріщина (вище і правіше центру на рис. 7.20а), яка здається гострою, за більшою роздільною здатністю на рис. 7.20б не є такою. Це вузький проміжок між частинками, край якого затуплений

і закінчується трубчастим елементом, розглянутим вище. З іншого боку, на рис. 7.20б відзначається майже ідеально гладка поверхня частинок, здатних до ковзання одна щодо одної, а також напівсферичні закруглення в області високотемпературного контакту, що більш добре спостерігається за більш високої роздільної здатності рис. 7.20в.

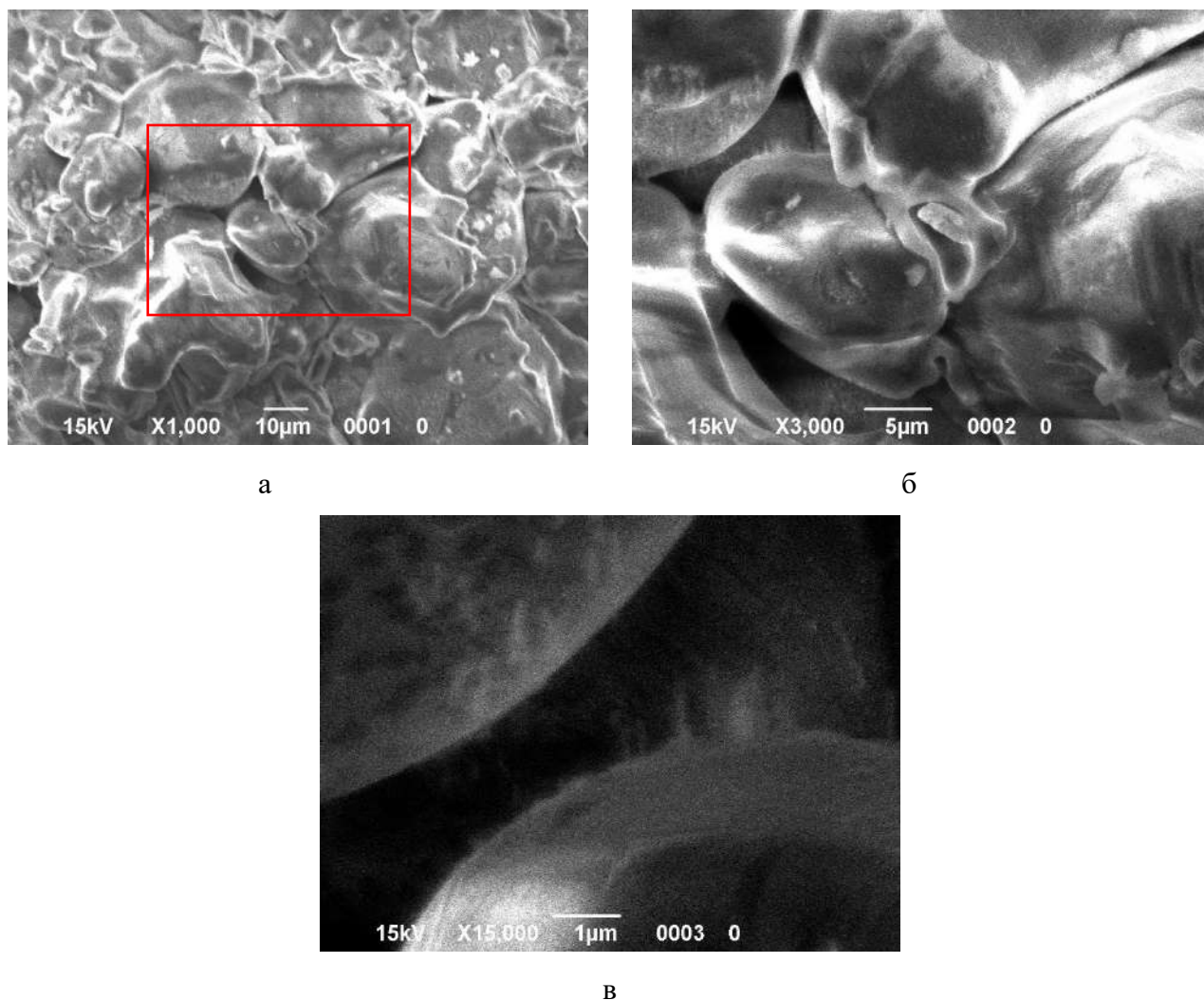


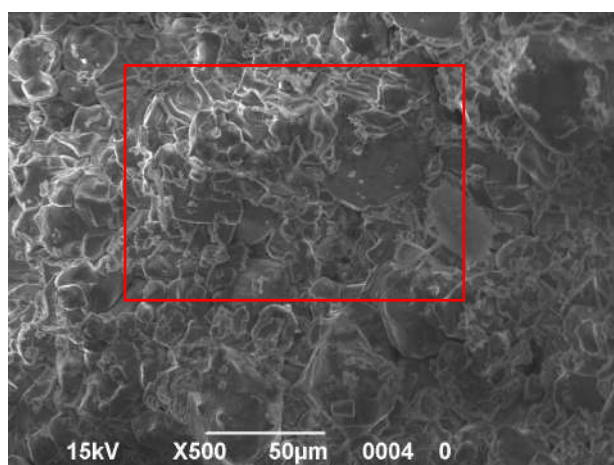
Рисунок 7.20 – Типові особливості мікроструктури матричної фази матеріалу ПШПІ

На рис. 7.21а розглядається мікроструктура матеріалу зразка, де є багато частинок до 60 мкм. Тут також спостерігається щільна структура, полідисперсні та поліморфні частинки контактують через тонкі (1 – 2 мкм) облямівки світлого кольору. Відкритих пір немає, темна область (правіше і

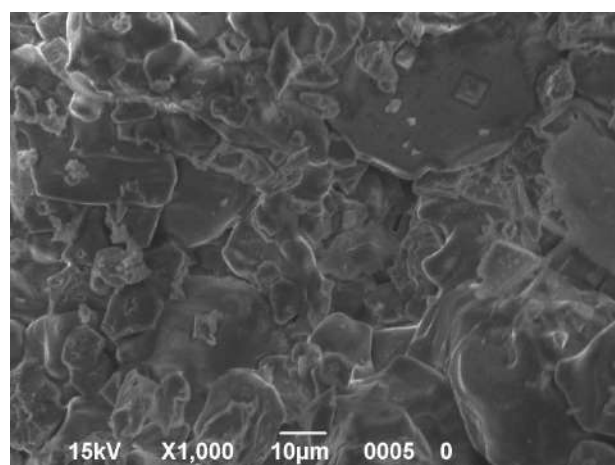
трохи вище за центр рис. 7.21а) схожа на пору, але під час збільшення (рис. 7.21б) видно, що це лише неглибока каверна. Елементи правильного кристалічного огранювання у вигляді граней, ребер та кутів – відсутні. Усі виступи на частинках закруглені, що знижує їхню можливість бути концентраторами напруги. Контакт частинок темного та світло-сірого кольору (ліворуч і нижче центру рис. 7.21б) за підвищеної роздільної здатності мікроскопа видно на рис. 7.21в. Верхня світло-сіра частинка (ймовірно, твердий шпінельний розчин складу $MgFe_{0,6}Al_{1,4}O_4$ згідно з РФА) на поверхні має характерну графічну структуру у вигляді гребнів, що чергуються, і западин, що є результатом фазового розпаду пересиченого твердого розчину під час охолодження з виділенням двох різних твердих розчинів: менше та більше збагачених оксидом заліза. Кінці гребнів служать стоками, через які організуються в'язко-пластичні (за високих температур) та пружножорсткі (за нормальних температур) серпоподібні за формою міжзеренні перемички (ліворуч від центру рис. 7.21в) з периклазовою часткою. Контакт реалізується поблизу внутрішньої поверхні каверни, що зумовлює можливість буферування термомеханічної напруги. З іншого боку, на рис. 7.21в видно ефект залікування поверхневого дефекту шпінельної частинки довгим ($\sim 4 \times 2$ мкм) скупченням світлих нанодисперсних частинок. Очевидно, що за підвищеної температури легкоплавкіша світла фаза набуватиме здатність до в'язко-пластичної деформації і втягуватися в поверхневий дефект шпінельної частинки, протидіючи розширенню його берегів, відповідно, знижуючи ризик виникнення мікротріщини та її зростання. На рис. 7.21г за вищої роздільної здатності розглядається область матеріалу зразка, що знаходиться трохи вище і правіше центру рис. 7.21б. Звертає увагу часта наявність міжзеренних кордонів як трипроменевої зірки, причому з перекриттям швів за допомогою спікання з наступною часткою. Така структура подібна до цегляної кладки з перекриттям швів і має підвищену міцність.

За підвищеної роздільної здатності мікроскопа на рис. 7.21д чіткіше видно характер вище розглянутого міжзеренного контакту типу трипроменевої зірки. Зазначимо, що міжзеренні кордони не є суцільними, у них є локальні

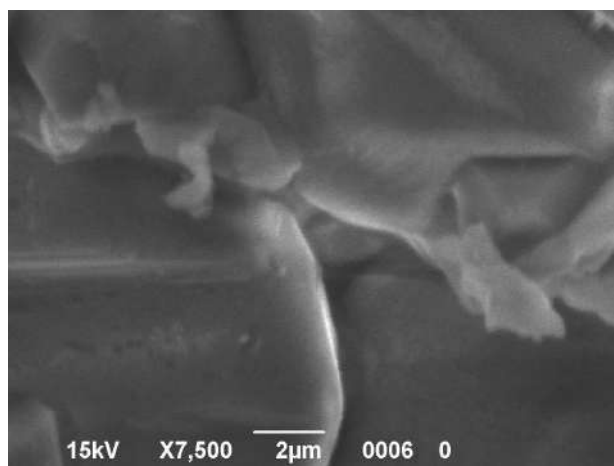
зазори до 0,5 мкм, які допускають певну ступінь свободи частинкам під час їх термічного розширення [250].



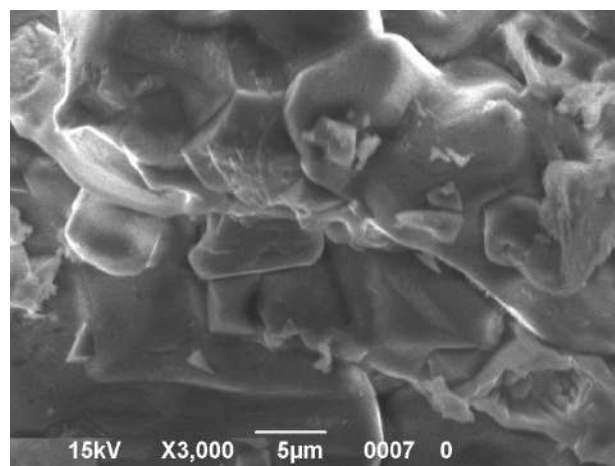
а



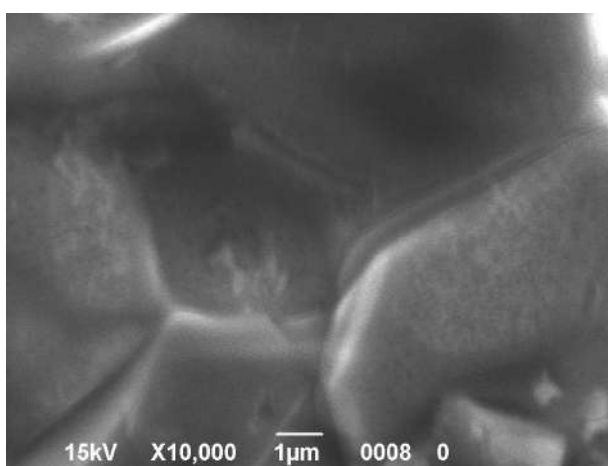
б



в



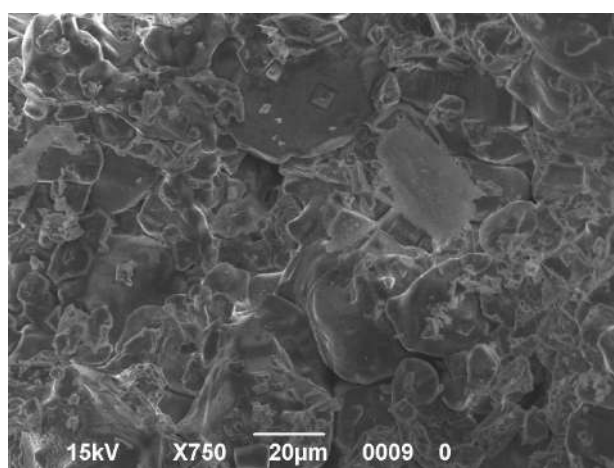
г



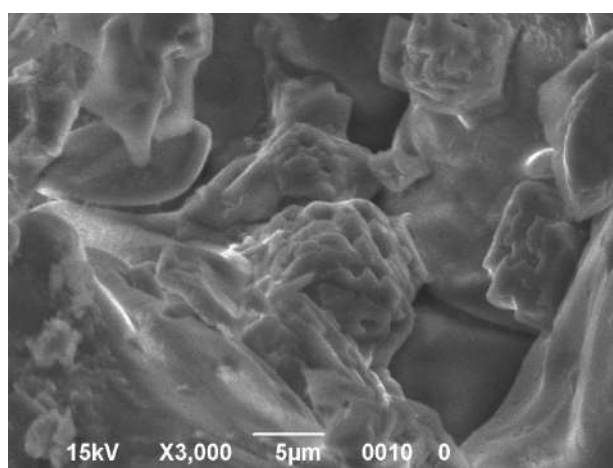
д

Рисунок 7.21 – Мікрофотографії сколу зразка ПШПІ

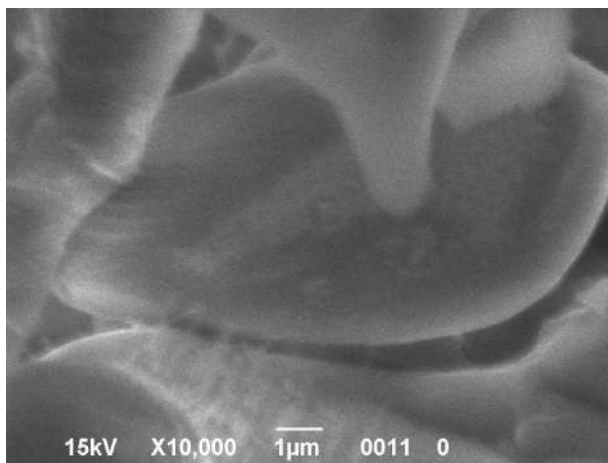
На рис. 7.22а представлено збільшене зосередження області темних і світло-сірих частинок нижче центру на рис. 7.21а. Видно, що й тут присутні частки різного кольору, тобто такі, що відрізняються за складом, переважно щодо оксидів заліза. Основна речовина щільно спечена, видно світлі, вузькі та короткі межзеренні межі (частіше $\sim 0,5 \times 10$ мкм). У нижньому лівому кутку рис. 7.22а спостерігається розкрита при підготовці зразка велика каверна.



а



б



в

Рисунок 7.22 – Мікрофотографії периклазошпінельного матеріалу на основі модифікатору з периклазу та ільменітового концентрату

Під час збільшення в цій каверні (рис. 7.22б) добре видно міграційний потік світлої фази та релікти структури частинки шпінельної фази, що піддається фазовому розпаду з фактично виплавленими шарами твердого

розчину з високою концентрацією оксиду заліза. Від частинки в центрі залишився лише наліт плоскопаралельних шарів із твердого розчину з меншою концентрацією оксиду заліза. На рис. 7.22в під час збільшення видно, що міграційний потік світлої фази представлений величезним скупченням нанодисперсних фаз, що кристалізувалися під час охолодження. Видно також типовий вид натічних форм і округлий, окатаний вид частинки, яка явно омивалася міграційним потоком за високих температур випалу. Слід зазначити, що за нормальної температури розглянута частинка має контактні перемички з навколишніми елементами структури матеріалу периклазошпінельного вогнетриву і робить внесок у забезпечення міцності.

7.4 Висновки за розділом 7

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень досліджено процеси фазоутворення периклазошпінельних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$.

Встановлено, що особливості фазового складу матеріалу модифікатора на основі спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату, а саме синтез нових фаз: твердого розчину псевдобрукітового типу FeAlTiO_5 , герциніту, ульвошпінелі та твердого розчину на її основі складу $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, склад якого входить до системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, будуть сприяти утворенню павутинної мікропористої структури периклазошпінельних матеріалів та підвищенню їх термостійкості. Для модифікатора того ж складу, але отриманого в плазмотроні, встановлено присутність більшої кількості фаз за участю в їхньому складі Fe^{3+} та наявність значної кількості частинок корунду у досконалій кристалічній формі, що негативно для реакційного спікання такої модифікуючої добавки у складі дисперсної матриці шихти периклазошпінельних вогнетривів.

Визначено, що у складі модифікатора на основі периклазу та ільменітового концентрату, наявні домішки (зокрема, SiO_2 , CaO) у кількості, які інфільтруються з периклазу за високих температур у тверді розчини, що призводить до значного зниження в'язко-пластичних їх властивостей. Зазначені обставини важливі для прогнозування технологічних ризиків передозування матеріалу модифікатора у складі матричної частини шихти периклазошпінельних вогнетривів.

Встановлено, що наявність у складі периклазошпінельної шихти модифікаторів, як на основі спеченого глинозему BSA-96 та ільменітового концентрату, так і на основі периклазу та ільменітового концентрату, сприяє створенню міцного спеченого черепка необхідного фазового складу, що перешкоджає росту мікротріщин та порушенню прямих міжкристалічних зв'язків матеріалу під час коливання температур, що забезпечує високі якісні показники вогнетривів, а також значне підвищення термічної стійкості вогнетривких виробів і терміну їх служби.

Усі отримані данні узгоджуються з раніше описаними дослідження наведеними у розділі 3 – 6.

РОЗДІЛ 8

РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВПРОВАДЖЕННЯ ПЕРИКЛАЗОШПІНЕЛЬНИХ ВОГНЕТРИВІВ

Відповідно до технічних вимог периклазошпінельні вогнетриви для футерівки обертових цементних печей повинні відповідати наступним вимогам:

- межа міцності на стиск – ≥ 35 МПа,
- відкрита поруватість – строго не регламентується, бажано – ≤ 16 %,
- вогнетривкість – строго не регламентується, бажано – ≥ 1570 °С,
- термостійкість (кількість термоциклів 1300 °С – вода) ≥ 7 ,
- вміст шпінелі ≥ 6 мас. %,
- стійкість до хімічної корозії та абразивного зносу,
- стійкість до термомеханічних навантажень,
- забезпечувати утворення гарнісажу-обмазки на контакті поверхня вогнетриву – цементний клінкер,
- екологічність.

На підставі отриманих наукових дослідження розроблено технологічну схему виробництва периклазошпінельних матеріалів, що представлено на рис. 8.1 – для периклазошпінельних вогнетривів з модифікатором ПІ та на рис. 8.2 – для периклазошпінельних вогнетривів з модифікатором ПСГІ.

Попередньо виготовляють модифікатори: модифікатор ПІ – периклаз П-92 фракції $< 0,063$ мм (Туреччина) та ільменітовий концентрат фракції $< 0,063$ мм (Україна, ТУ У 14-10-005-98) у кількості 40 та 60 мас. % відповідно; модифікатор СГІ – спечений глинозем BSA-96 фракції $< 0,063$ мм (Німеччина) та ільменітовий концентрат фракції $< 0,063$ мм (Україна, ТУ У 14-10-005-98) у кількості 85 та 15 мас. % відповідно. Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1500 – 1540 °С.

Модифікатори до складу сировинної суміші периклазошпінельних зразків додають у вигляді фракції 1 – 0 мм або < 0,063 мм.

Порядок виготовлення периклазошпінельних матеріалів: сировинні матеріали відповідно до схем на рис. 8.1 та 8.2 змішують, зволожуючи ЛСТ, потім пресують цеглини відповідного розміру та випалюють.

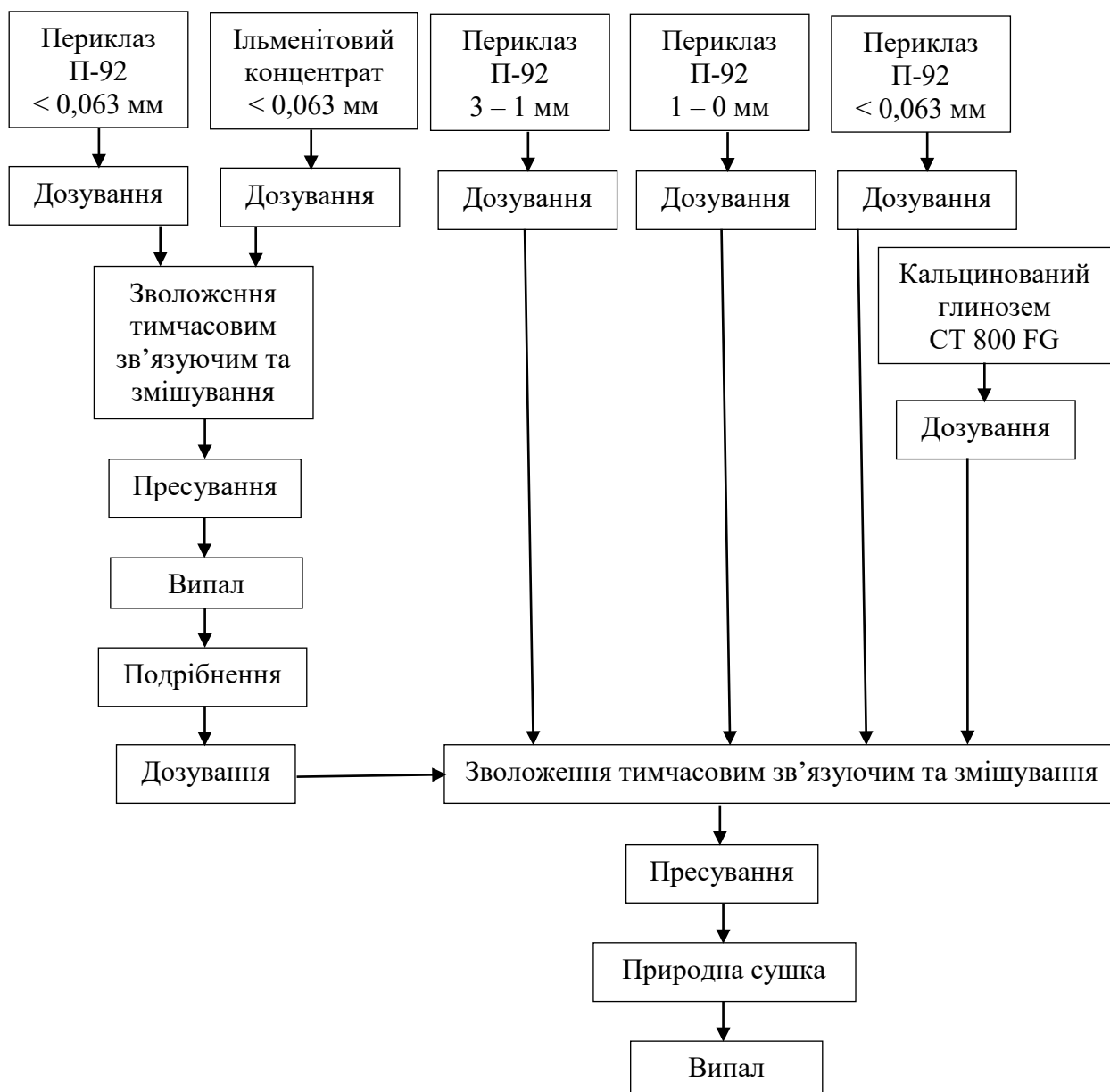


Рисунок 8.1 – Технологічна схема виробництва периклазошпінельних матеріалів ПШПШ

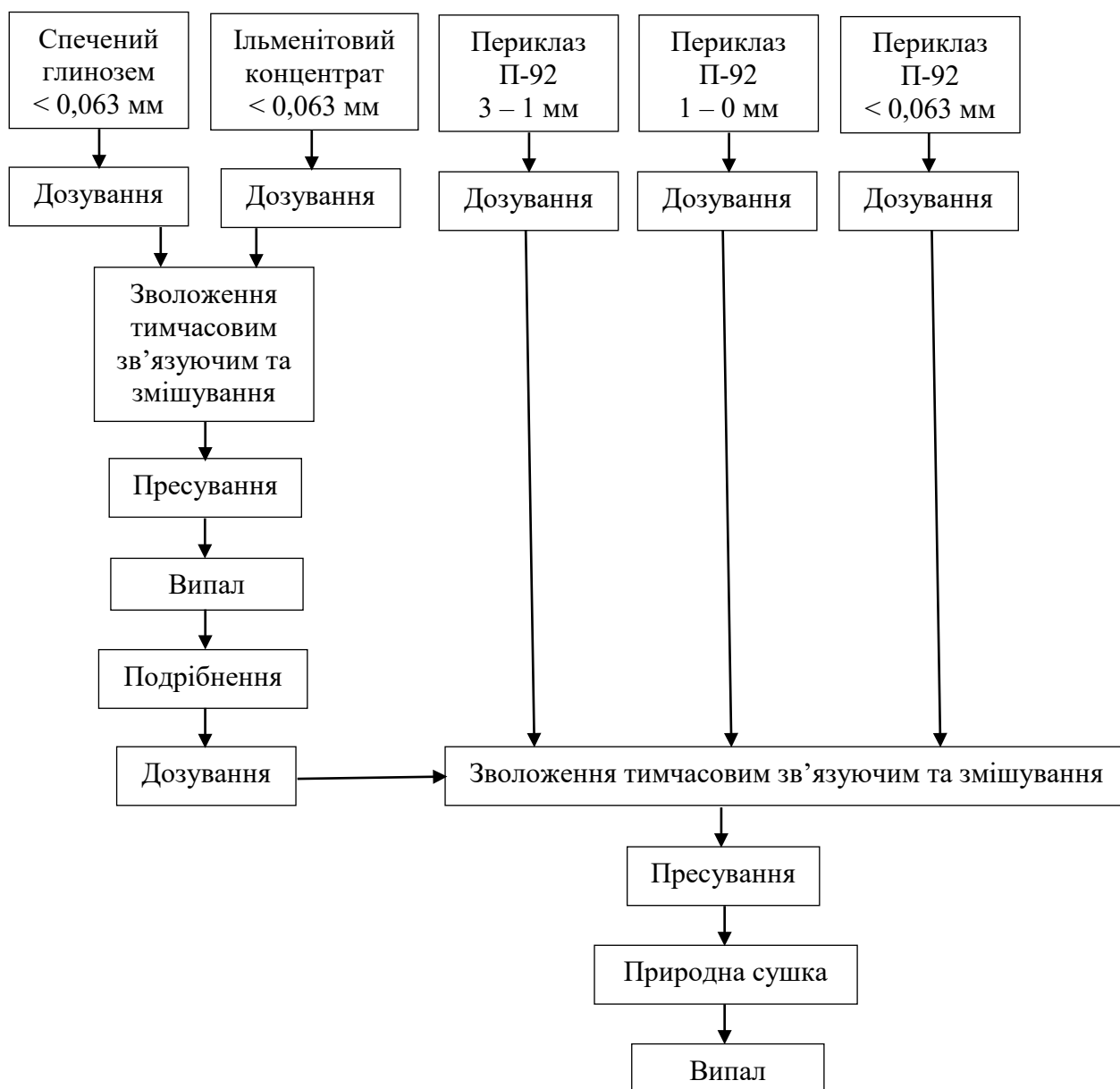


Рисунок 8.2 – Технологічна схема виробництва периклазошпінельних матеріалів ПШСГІ

На кафедрі технології кераміки, вогнетривів скла та емалей проведено випуск експериментальної партії модифікаторів ПІ та СГІ для периклазошпінельних вогнетривів (Додаток А) та випуск експериментальних партій периклазошпінельних вогнетривів ПШПІ (Додаток Б) та ПШСГІ (Додаток В).

Для периклазошпінельних вогнетривів ПШПІ використовували периклаз П-92 різних фракцій: 3 – 1 мм – 40 мас. %, 1 – 0 мм – 25 мас. %, <math>< 0,063 \text{ мм}</math> – 25 мас. %; шпінель AR-78 – 6 мас. %, модифікатор ПІ – 4 мас. %, кальцинований

глинозем СТ 800 FG (зверх 100 %) – 1 мас. % та тимчасове зв'язуюче. Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1480 та 1540 °С. Були проведені фізико-технічні випробування отриманих зразків, що представлено у табл. 8.1

Таблиця 8.1 – Фізико-технічні властивості зразків ПШПІ

| Фізико-технічні показники | | |
|--|------|------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,22 | 3,25 |
| П, % | 14,2 | 12,2 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 46,0 | 66,0 |
| Зміна лінійних розмірів, % | +1,2 | +1,4 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплосмін до руйнування | 10 | 12 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, теплосмін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1640 | 1640 |

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам, що висувають до периклазошпінельних матеріалів, якими футерують зони цементних обертових печей.

Для периклазошпінельних вогнетривів ПШСГІ використовували периклаз П-92 різних фракцій: 3 – 1 мм – 40 мас. %, 1 – 0 мм – 25 мас. %, < 0,063 мм – 23 мас. %; шпінель AR-78 – 6 мас. %, модифікатор СГІ – 6 мас. % та тимчасове зв'язуюче. Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1480 та 1540 °С. Були проведені фізико-технічні випробування отриманих зразків, що представлено у табл. 8.2.

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам, що висувають до

периклазошпінельних матеріалів, якими футерують високотемпературні зони цементних обертових печей.

Таблиця 8.2 – Фізико-технічні властивості зразків ПШСГІ

| Фізико-технічні показники | | |
|---|------|-------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,11 | 3,20 |
| П, % | 15,9 | 12,1 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 49,0 | 105,0 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплзмін до руйнування | 10 | 13 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, теплзмін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1700 | 1700 |

Відповідно до технологічної схеми на рис. 8.2 на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» випущена дослідно-промислова партія у кількості 10 т периклазошпінельної цегли (Додаток Г), склади та технологія яких розроблено в рамках виконання дисертаційної роботи на кафедрі технології кераміки, вогнетривів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», скла та емалей та госпдоговірної науково-дослідної тематики Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця.

Від випущеної партії було відібрано статистично представницьку серію зразків та визначено їх фізико-технічні властивості в умовах ЦЗЛ ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» (табл. 8.3).

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам, що висувають до периклазошпінельних матеріалів, якими футерують високотемпературні зони цементних обертових печей. Розроблені периклазошпінельні матеріали можуть

бути використані для футерівки цементних обертових печей та рекомендовано до серійного виробництва.

Таблиця 8.3 – Фізико-технічні показники периклазошпінельної цегли дослідно-промислової партії

| Фізико-технічні показники | |
|--|-------|
| П, % | 11,1 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 112,0 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1700 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 13 |

Пропозиції та рекомендації щодо виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерівки цементних обертових печей, які розроблені в дисертаційній роботі прийняті до впровадження ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», в рамках проведення наукових досліджень на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей та госпдоговірної науково-дослідної тематики Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця, де дисертант була відповідальним виконавцем (Додаток Д, Е).

Введення до складу шихти модифікатора СГІ на основі спеченого глинозему та ільменітового концентрату, сприяє підвищенню адаптованості матеріалу до термомеханічних і корозійних навантажень експлуатаційних середовищ (зокрема за рахунок формування специфічної диссипативної мікроструктури матеріалів і комбінацій фаз, здатних до раціональної взаємодії при критичних параметрах навантаження і компенсацією надлишкового енергетичного впливу, що сприяє збереженню цілісності матеріалу). Введення ільменітового концентрату до складу модифікатора сприяє ущільненню матеріалу у результаті випалу та підвищенню його корозійної стійкості за рахунок наявності у ньому Fe (II) вміщуючих фаз, які відповідають за набір гарнісажу – обмазки. Наявність гарнісажу забезпечує стійкість до дії

механічних ударних та стираючих навантажень. У процесі випалу та експлуатації компоненти запропонованої шихти вступають у складну фізико-хімічну взаємодію, утворюючи з периклазом нові тверді розчини, які заповнюють тріщини виробу, що утворилися у процесі служби та підвищують стійкість вогнетриву до корозії.

У травні 2021 року спеціалістами ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» (Додаток Ж) виконані роботи з футерування зони випалу короткої обертової печі периклазошпінельною цеглою у кількості 50 шт., технологія та склади яких розроблені на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Розігрів печі проводили відповідно графіку. У лютому 2022 року проведено візуальний огляд випробуваних матеріалів. Встановлено, що випробувана цегла має стійке покриття-гарнісаж, тріщин та сколів не спостерігається. Периклазошпінельні матеріали продовжують експлуатуватися в футерівці короткої обертової печі. Використання розроблених периклазошпінельних вогнетривів дає економію: електроенергії до 15 %; скорочення матеріальних затрат за рахунок збільшення строку служби елементів футерівки; за рахунок скорочення ресурсів на технічне обслуговування та збільшення міжремонтних сесій. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік.

Таким чином, сукупність перерахованих вище чинників забезпечує покращення експлуатаційних характеристик периклазошпінельних вогнетривів, а саме підвищує здатність адаптувати фазовий склад та мікроструктуру матеріалу до змін експлуатаційних параметрів, що спрямовано на зниження собівартості цементного клінкеру та збереження енергоресурсів за рахунок збільшення строку експлуатації футерівки обертових печей для випалу цементного клінкеру [237 – 240, 251 – 254]. Порівняльна характеристика розробленого матеріалу та його аналогів, що представлена в табл. 8.4, демонструє переваги розробленого периклазошпінельного вогнетриву.

Технічна новизна розробок захищена патентом України на корисну модель [226], а також подана заявка на винахід «Склад периклазошпінельного вогнетриву» № а202105264, яка пройшла формальну експертизу.

Таблиця 8.4 – Властивості периклазошпінельного вогнетриву оптимального складу та його аналогів

| Властивості | Розроблені ПШПІ | Розроблені ПШСГІ | Zhengzhou Kaiyuan Refractories Co., Ltd. | Zibo Jucos Co.,Ltd | Rongsheng Refractory |
|--|-----------------|------------------|--|--------------------|----------------------|
| Відкрита поруватість, % | 12,2 | 11,1 | 17,0 – 18,0 | 18,0 – 19,0 | 17,0 |
| Межа міцності на стиск, МПа | 66,0 | 112,0 | 45 – 60 | 45 – 60 | 45 – 55 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1640 | 1700 | 1700 | 1600 – 1700 | 1700 |
| Термічна стійкість, теплозмін 1300 °С – вода | 12 | 13 | – | – | – |
| Термічна стійкість, теплозмін 1100 °С – вода | – | – | 8 | 12 – 15 | 8 – 12 |

Наукові результати дисертаційної роботи Борисенко О.М. впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет» (Додаток 3). Теоретичні та експериментальні результати, які отримано внаслідок проведених досліджень, використані у курсах лекцій, практичних та лабораторних заняттях з дисциплін «Основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Основи технології вогнетривів», «Виробництво кераміки і вогнетривів», «Хімічна технологія вогнетривів і теплоізоляційних матеріалів», «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». Результати досліджень, що приведені у дисертаційній роботі, мають практичну значимість під час підготовки бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161.04 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

ВИСНОВКИ

За результатами виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему створення фізико-хімічних основ одержання периклазошпінельних матеріалів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ з заданою термопластичною матрицею, яка має підвищену адаптивну здатність зберігати цілісність матеріалу та експлуатаційну надійність вогнетривів в умовах знакозмінних та високоградієнтних термічних навантажень. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати наступні загальні висновки:

1. Досліджено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ та чотирикомпонентної системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. Встановлено, що розбиття систем на елементарні трикутники зазнає змін у різних температурних інтервалах: для $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ – у двох, $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ – у трьох, $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ – у п'яти. Аналіз отриманих результатів розрахунків геометро-топологічних характеристик трикомпонентних систем дозволяють цілеспрямовано планувати склади нових композиційних матеріалів з заданим фазовим складом та заданими властивостями.

Встановлено, що чотирикомпонентна система $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ має складну будову, яка змінюється в шести температурних інтервалах: I – 800 – 1141 К, II – 1141 – 1413 К, III – 1413 – 1537 К, IV – 1537 – 1630 К, V – 1630 – 2076 К, VI – вище 2076 К. Отримані розрахункові дані вище температури 2076 К мають рекомендаційний характер, оскільки існування сполуки Al_4TiO_8 не доведено достовірно, а тому вимагають наступних теоретичних і практичних досліджень. Вище температури 1141 К незмінними залишаються чотири елементарних тетраедра: $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ и $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{MgTiO}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, які мають відносно великі об'єми, тобто ці області мають більш високу надійність прогнозування фазового складу матеріалів без

спеціальних технологічних прийомів для одержання периклазошпінельних та шпінельвміщуючих матеріалів.

Проведено аналіз температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, який підтвердив можливість синтезу периклазошпінельних вогнетривів з високими експлуатаційними характеристиками в цій системі та надав необхідну технологічну інформацію для цільового керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» під час їх отримання. Проведено термодинамічний аналіз співіснування різних видів шпінелей: MgAl_2O_4 (алюмомагnezіальна), FeAl_2O_4 (герциніт), Fe_2TiO_4 (ульвошпінель) и Mg_2TiO_4 (кванділіт).

2. Оптимізовано склади периклазошпінельних вогнетривів на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ для обертових цементних печей шляхом апробації технологічного підходу введення до складу сировинної шихти модифікатора у вигляді заздалегідь синтезованого продукту, що містить кристалічні фази систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeO}$, $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. Запропоновано до складу шихти вводити попередньо синтезовані модифікатори різного складу: ПІ (40 мас. % периклазу, 60 мас. % ільменітового концентрату), ПІІ (80 мас. % алюмомагnezіальної шпінелі, 20 мас. % ільменітового концентрату), ТГІ-1 (83 мас. % табулярного глинозему, 17 мас. % ільменітового концентрату), ТГІ-2 (85 мас. % табулярного глинозему, 15 мас. % ільменітового концентрату), ТГІ-3 (87 мас. % табулярного глинозему, 13 мас. % ільменітового концентрату), СГІ-1 (75 мас. % спеченого глинозему, 25 мас. % ільменітового концентрату), СГІ-2 (80 мас. % спеченого глинозему, 20 мас. % ільменітового концентрату), СГІ-3 (85 мас. % спеченого глинозему, 15 мас. % ільменітового концентрату). Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних властивостей з вмістом окремих компонентів у вихідних складах шихт та визначені технологічні ризики, що впливають на цілісність структури під час спікання матеріалу. Для подальших досліджень за комплексом основних показників обрано два перспективні склади, які мають задані характеристики, а саме межа міцності на стиск ≥ 35 МПа, відкрита поруватість ≤ 16 %,

термостійкість (1300 °С – вода) ≥ 7 теплозмін до руйнування: ПШПІ на основі модифікатору з периклазу та ільменітового концентрату та ПШСГІ на основі модифікатору зі спеченого глинозему та ільменітового концентрату.

3. Досліджено вплив об'ємних змін, що виникають під час випалу та експлуатації периклазошпінельних матеріалів, на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики вогнетривів, які необхідно враховувати під час прогнозування фазового складу і які в свою чергу залежать від виду та кількості сировинних матеріалів.

Встановлено, що під час випалу вогнетриву до температури 1600 °С значні об'ємні зміни відбуваються за рахунок синтезу шпінелей різного складу (алюмомагнезіальної шпінелі, герциніту, ульвошпінелі, кванділіту) зі збільшенням об'єму до 15 %, що сприяє ущільненню структури вогнетриву. За умови наявності вільного FeO у складі шихти відбувається його окиснення зі значним збільшенням об'єму до 20 %, що супроводжується руйнуванням структури, його вміст чітко регламентують. Інші структурно-фазові перетворення відбуваються з незначними змінами об'ємів.

4. Визначено основні положення концепції підвищення термостійкості периклазошпінельних матеріалів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$, які включають як відомі механізми поглинання надлишку енергії тріщинами, що розвивається в результаті термоудару (зокрема, ефект гетерофазності та створення мікротріщинуватої структури за рахунок відмінності ТКЛР різних фаз), так і нові механізми структурно-фазової адаптації зі збереженням цілісності периклазошпінельних вогнетривів під час експлуатації, що виникає за рахунок введення попередньо отриманих модифікаторів, у складі яких наявні як шпінельні фази, так і тверді розчини різного складу ($Al_{0,028}Fe_{2,387}O_4Ti_{0,585}$, $FeAlTiO_5$, $MgFe_{0,6}Al_{1,4}O_4$, $(Fe_{1,09}Ti_{0,91})((Fe_{0,09}Ti_{0,91})O_4)$), що сприяють утворенню термопластичної матриці, які сприяють утворенню термопластичної матриці, що здатна додатково поглинати енергію механічних напружень за рахунок розвитку твердофазних реакцій обміну, у тому числі у зворотньому напрямку.

5. Досліджено процеси фазоутворення периклазошпінельних матеріалів

на основі системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень та встановлено, що утворення специфічної диссипативної мікроструктури матеріалу і комбінацій фаз, здатних до раціональної взаємодії за критичних параметрів навантаження і компенсацією надлишкового енергетичного впливу, що сприяє збереженню цілісності матеріалу та підвищенню адаптованості матеріалу до термомеханічних і корозійних навантажень експлуатаційних середовищ, а також набору гарнісажу-обмазки.

6. Виявлено основні закономірності одержання периклазошпінельних матеріалів з термопластичною матрицею. Встановлено, що введення до складу шихти модифікатора СГІ на основі спеченого глинозему та ільменітового концентрату (85 мас. % та 15 мас. %, відповідно), сприяє підвищенню адаптованості матеріалу до термомеханічних і корозійних навантажень експлуатаційних середовищ. Також наявність ільменітового концентрату у складі модифікатора сприяє ущільненню матеріалу у результаті випалу та підвищенню його корозійної стійкості за рахунок наявності у ньому $\text{Fe}(\text{II})$ вміщуючих фаз, які відповідають за набір гарнісажу, яка забезпечує стійкість до дії механічних ударних та стираючих навантажень. У процесі випалу та експлуатації компоненти периклазошпінельної шихти вступають у складну фізико-хімічну взаємодію, утворюючи з периклазом нові тверді розчини, які заповнюють тріщини виробу, що утворилися у процесі служби та підвищують стійкість вогнетриву до корозії. Сукупність перерахованих чинників забезпечує покращення експлуатаційних характеристик периклазошпінельних вогнетривів, а саме підвищує здатність адаптувати фазовий склад та мікроструктуру матеріалу до змін експлуатаційних параметрів, що спрямовано на зниження собівартості цементного клінкеру та збереження енергоресурсів за рахунок збільшення строку експлуатації футерівки обертових печей для випалу цементного клінкеру.

7. Розроблено технологію одержання периклазошпінельних вогнетривів з «термопластичною матрицею». Результати розробок пройшли успішно

апробацію в умовах ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» та прийняті до впровадження. Спеціалістами ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» виконані роботи з футерування зони випалу короткої обертової печі периклазошпінельною цеглою, які проходять успішну апробацію.

Використання розроблених периклазошпінельних вогнетривів дає економію: електроенергії до 15 %; скорочення матеріальних затрат за рахунок збільшення строку служби елементів футерівки; за рахунок скорочення ресурсів на технічне обслуговування та збільшення міжремонтних сесій. Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів склав 700 тис. грн на рік. Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Укрцемент (Офіційний сайт). URL: <http://ukrcement.com.ua/> (дата звернення: 01.12.2021).
2. Демченко К. В. Сутність та необхідність екологічної модернізації виробництва в Україні. *Економічний аналіз*. 2018. Т. 28, № 2. С. 133–144.
3. Таймасов Б. Т. Технология производства цемента. ШЫМКЕНТ, 2003. 297 с.
4. Atmaca A., Yumrutas R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. *Applied Thermal Engineering*. 2014. Vol. 66, No 1–2. P. 435–444. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014>.
5. Mujumdar K. S., Ganesh K. V., Kulkarni S. B., Ranade V. V. Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler. *Chemical Engineering Science*. 2007. Vol. 62, No 9. P. 2590–2607. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.063>.
6. Mokrzycki E., Uliasz-Bochenczyk A., Sarna M. Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy*. 2003. Vol. 74. P. 101–111. URL: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1038.5980&rep=rep1&type=pdf> (Last accessed: 01.12.2021).
7. Oss H. G., Padovani A. C. Cement Manufacture and the Environment: Part I: Chemistry and Technology. *Journal of Industrial Ecology*. 2002. Vol. 6, No 1. P. 89–105. DOI:<https://doi.org/10.1162/108819802320971650>.
8. Oss H. G., Padovani, A. C. Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. *Journal of Industrial Ecology*. 2003. Vol. 7, No 1. P. 93–126. DOI:<https://doi.org/10.1162/108819803766729212>.
9. Щербина В. Ю. Розвиток теорії та удосконалення технологічних процесів при виробництві будівельних матеріалів у високотемпературних агрегатах : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08. Київ, 2017. 398 с.
10. Щербина В. Ю., Швачно Д. Г. Підвищення енергоефективності обертових теплових агрегатів. *Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2018. Т. 29, № 68. С. 68–72.

11. Shvachko D. G., Shcherbina V. Yu., Borshchik S.A. thermal protection insulation in the lining of the rotary kilns. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 16, part 1. P. 18–23. DOI:<https://doi.org/10.30890/2567-5273.2021-16-01-033>.

12. Application of Alkaline Resistant Brick in Cement Kiln. URL: <http://www.aluminabricks.com/industrial-refractory/cement-kiln-refractory/application-of-alkaline-resistant-brick-in-cement-kiln/> (Last accessed: 01.12.2021).

13. Desing features of rotary kilns. URL: https://www.cementkilns.co.uk/kiln_design.html (Last accessed: 01.12.2021).

14. Szczerba J., Śniezek E., Antonovič V. Evolution of Refractory Materials for Rotary Cement Kiln Sintering Zone. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 4. P. 426–433. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0123-y>.

15. Shubin V. I. The effect of temperature on the lining of rotary cement kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. Vol. 42, No 5/6. P. 216–221. DOI:<https://doi.org/10.1023/a:1012346718095>.

16. Чэнь Д., Янь М., Лиу Д., Цзян П., Ли Б., Сунь И. Влияние микроструктуры на образование поврежденного слоя на периклазогерцинитовых изделиях. *Новые огнеупоры*. 2016. № 5. С. 39–43. DOI:<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-5-39-43>.

17. Shubin V. I. Design and service conditions of the refractory lining for rotary kiln. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. Vol. 42, No 3. P. 130–136.

18. Shubin V. I. Mechanical effects on the lining of rotary cement kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. Vol. 42, No 5. P. 245–250.

19. Kashcheev I. D. The Use of Refractories in the Lining of Rotary Cement Kilns1. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 56, No 5. P. 483–485. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9873-1>.

20. Ewais E. M. M., Bayoumi I. M. I. Effect of Hercynite Spinel on the Technological Properties of MCZ Products Used for Lining Cement Rotary Kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 60, No 2. P. 192–200.

DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00334-w>.

21. Wang D., Li Y., Li Y., Li R., Li Y. Optimizing Performance of Magnesia-Spinel Brick Used at Cement Rotary Kiln. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 250–253. P. 588–594. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.250-253.588>.

22. Schacht C. A. Refractories handbook. CRC Press, Estados Unidos, 2004. 500 p.

23. Jastrzębska I., Szczerba J., Prorok R., Śnieżek E. An experimental study on hydration of various magnesia raw materials. *Ceramics – Silikáty*. Vol. 59, No 1. P. 48–58. URL: https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2015/Jastrzebska_CS_2015_0000.pdf (Last accessed: 01.12.2021).

24. Routschka G. Pocket manual refractory materials: basics structures-properties. Essen : Vulkan-Verlag, 2004. 512 p.

25. Ceramics science and technology. Volume 2. Materials and properties / ed. by R. Riedel, I. W. Chen. Weinheim : Wiley-VCH, 2010. 888 p.

26. Obregón Á., Rodríguez-Galicia J. L., López-Cuevas J., Pena P., Baudín C. MgO-CaZrO₃-based refractories for cement kilns. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31, No 1–2. P. 61–74. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.020>.

27. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No 6. P. 8149–8155. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.0>.

28. Alper A. M., McNally R. N., Doman R. C., Keihn F. G. Phase Equilibria in the System MgO–MgCr₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*. 1964. Vol. 47, No 1. P. 30–33. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14636.x>.

29. Montadher A. M. A case study of types of failure in refractory bricks lining. *Kufa Journal of Engineering*. 2011. Vol. 3, No 1. P. 103–123. URL: <https://www.iasj.net/iasj/download/7786553b4a52986b> (Last accessed: 01.12.2021).

30. Fan Q., Xueke D., Wengang Y., Guoqi L., Hongxia L. Research Progress

of Magnesia Chrome Refractories and Their Application in Greenization for High Temperature Furnace. *Materials Reports*. 2019. Vol. 33, No 23. P. 3882–3891. DOI:<https://doi.org/10.11896/cldb.18110166>.

31. Goto K. Chromite in Refractories. *Taikabutsu Overseas*. 1997. Vol. 47, No 4. P. 223–229. DOI:<https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu1992.47.223>.

32. Malfliet A., Lotfian S., Scheunis L., Petkov V., Pandelaers L., Jones P. T., Blanpain B. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. Vol. 34, No 3. P. 849–876. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005>.

33. Petkov V., Jones P. T., Boydens E., Blanpain B., Wollants P. Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No 6. P. 2433–2444. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.020>.

34. Ludwig M., Sniezek E., Jastrzebska I., Prorok R., Li Y., Liao N., Nath M., Vlcek J., Szczerba J. Corrosion Resistance of MgO and Cr₂O₃-Based Refractory Raw Materials to PbO-Rich Cu Slag Determined by Hot-Stage Microscopy and Pellet Corrosion Test. *Materials*. 2022. No 15: 725. DOI:<https://doi.org/10.3390/ma15030725>.

35. Mao H., Selleby M., Sundman B. A re-evaluation of the liquid phases in the CaO–Al₂O₃ and MgO–Al₂O₃ systems. *Calphad*. 2004. Vol. 28, No 3. P. 307–312. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.09.001>.

36. Grasset-Bourdel R., Alzina A., Huger M., Gruber D., Harmuth H., Chotard T. Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia–spinel refractories. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32, No 5. P. 989–999. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.1>.

37. Ghosh A., Sarkar R., Mukherjee B., Das S. K. Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24, No 7. P. 2079–2085.

DOI:[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00353-4](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00353-4).

38. Aksel C., Warren P. D., Riley F. L. Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24, No 8. P. 2407–2416.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.0>.

39. Atkinson A., Bastid P., Liu Q. Mechanical Properties of Magnesia Spinel Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No 8. P. 2489–2496. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01733.x>.

40. Ceylantekin R., Aksel C. Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of MgO-spinel composite refractories by ZrO₂ incorporation. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, No 2. P. 995–1002. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.022>.

41. Zhenxin G. Phase relationship at subsolidus temperature of MgO–MgAl₂O₄–ZrO₂ subsystem. *China's refractories*. 2020. Vol. 29, No 1. P. 1–6. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2020.01.001>.

42. Ghanbarnezhad S., Nemati A., Bavand-Vandchali M., Naghizadeh R. Effect of TiO₂ in spinel formation and reactive sintering of magnesia-rich ceramics. *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*. 2013. Vol. 2, No 3. P. 85–87. URL: <https://www.ijeat.org/wp-content/uploads/papers/v2i3/C1016022313.pdf> (Last accessed: 02.12.2021).

43. Kusiorowski R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2020. Vol. 56. P. 1583–1593. DOI:<https://doi.org/10.1007/s41779-020-00502-z>.

44. Fischer W. A., Hoffmann A. Das zustandsschaubild eisenoxydul aluminiumoxid. *Arch. Eisenhuettenwes.* 1956. Vol. 27. P. 343–346.

45. Otraj S. Synthesis of Hercynite under Air Atmosphere using MgAl₂O₄ Spinel. *Materials Science*. 2015. Vol. 21, No 2. P. 288–292. DOI:<https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.2.5866>.

46. Contreras J. E., Castillo G. A., Rodríguez E. A., Das T. K., Guzmán A. M. Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory

mixtures. *Materials Characterization*. 2005. Vol. 54, No 4–5. P. 354–359. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.12.005>.

47. Södje J., Uhlendorf S., Klischat H.-J. Aspects of Elastification Reactions in Basic Cement Kiln Bricks. *Refractories WORLDFORUM*. 2013. Vol. 5, No 4. P. 53–62.

48. Gonçalves G. E., Pacheco G. R. C., Brito M. A. de M., Silva S. L. C. da, Lins V. de F. C. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *Rem: Revista Escola de Minas*. 2015. Vol. 68, No 4. P. 409–415. DOI:<https://doi.org/10.1590/0370-44672014680117>.

49. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. В 2 кн. Кн. 2. Служба огнеупоров / под ред. И. Д. Кащеева, Е. Е. Грищенко. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2002. – 656 с.

50. Давыдов С. Я., Пьячев В. А., Кащеев И. Д. Вращающиеся печи предприятий строительных материалов : учебное пособие. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. – 352 с.

51. Shubin V. I. The Lining for Rotary Cement Kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. Vol. 42, No 3/4. P. 130–136. DOI:<https://doi.org/10.1023/a:1011380029083>.

52. Kiln Refractory Requirement, properties & Factors affect wear. URL: <https://www.cementequipment.org/home/kiln-and-cooler/kiln-refractory-requirement-properties-factors-affect-wear/> (Last accessed: 03.12.2021).

53. Rotary Kiln Refractory Lining and Fire Bricks Protective Measures. URL: <http://www.rotarykilnfactory.com/rotary-kiln-refractory-lining-and-fire-bricks-protective-measures/> (Last accessed: 03.12.2021).

54. Predominant wear mechanisms in rotary kilns. URL: <https://www.cementequipment.org/home/predominant-wear-mechanisms-in-rotary-kilns/> (Last accessed: 03.12.2021).

55. Огнеупорные решения для вращающихся печей цементной промышленности. URL: <https://cemmet.ru/Catalog%20AMR.pdf> (Last accessed: 03.12.2021).

56. Everything You Need To Know On Rotary Kiln Refractory. URL: <https://feeco.com/everything-you-need-to-know-on-rotary-kiln-refractory/> (Last accessed: 03.12.2021).

57. Aksel'rod L. M., Pitsik O. N., Maryasev I. G., Maryaseva O. A., Ustinov V. A. Development of New Refractory Materials for Cement Industry Rotary Kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 1. P. 5–9. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0044-9>.

58. Zhou W., Yan W., Ma S., Schafföner S., Dai Y., Li Y. Degradation mechanisms of periclase-magnesium aluminate spinel refractory bricks used in the upper transition zone of a cement rotary kiln. *Construction and Building Materials*. 2020. 121617. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.12.121617>.

59. Guo Z., Palco S., Rigaud M. Reaction Characteristics of Magnesia-Spinel Refractories with Cement Clinker. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2005. Vol. 2, No 4. P. 327–335. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02027.x>.

60. Szczerba J., Jastrzebska I., Pedzich Z. Corrosion of basic refractories in contact with cement clinker and kiln hot meal. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2, No 10. P. 16–25. DOI:<https://doi.org/10.4236/msce.2014.210003>.

61. Nematzadeh M., Dashti J., Ganjavi B. Optimizing compressive behavior of concrete containing fine recycled, refractory brick aggregate together with calcium aluminate cement and polyvinyl alcohol fibers exposed to acidic environment. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 164. P. 837–849.

62. Nematzadeh M., Baradaran A. Mechanical performance of fiber-reinforced recycled refractory brick concrete exposed to elevated temperatures. *Computers and Concrete*. 2019. Vol. 24, No 1. P. 19–35 DOI:<https://doi.org/10.12989/cac.2019.24.1.019>.

63. Nematzadeh M., Baradaran A., Hosseini M. Effect of pozzolans on mechanical behavior of recycled refractory brick concrete in fire. *Structural Engineering and Mechanics*. 2019. Vol. 72. P. 339–354.

DOI:<https://doi.org/10.12989/sem.2019.72.3.339>.

64. Brachhold N., Schafföner S., Aneziris C. Investigation of alkali corrosion resistance of potassium aluminosilicates using statistical techniques. *Ceramic International*. 2015. Vol. 41. P. 1447–1456.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.079>.

65. Ren B., Li Y. W., Jin S. L. Correlation between chemical composition and alkali attack resistance of bauxite-SiC refractories in cement rotary kiln. *Ceramic International*. 2017. P. 14161–14167. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.157>.

66. Liu G., Li N., Yan W., Gao C., Zhou W., Li Y. Composition and microstructure of a periclase–composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln. *Ceramic International*. 2014. Vol. 40, No 6. P. 8149–8155. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.010>.

67. Belgacem S., Galai H., Tiss H. Qualitative and quantitative investigation of post-mortem cement refractory: The case of magnesia-spinel bricks. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No 16. P. 19147–19155. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.07>.

68. Othman A. G. M., Serry M. A., Attack of Magnesite-Chrome Refractories by Portland Cement Clinker. *American Ceramic Society Bulletin*. 2005. P. 9101 – 9105. URL: <https://fddocuments.us/document/attack-of-magnesitechrome-refractories-by-portland-cement-am-cement-kilns4-the.html> (Last accessed: 03.12.2021).

69. Szczerba J. Chemical corrosion of basic refractories by cement kiln materials. *Ceramics International*. 2010. Vol. 36, No 6. P. 1877–1885. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.019>.

70. Guo Z. Q., Rigaud M. On the Measurement of Clinker's Adherence on Refractories. *China's Refractories*. 2001. Vol. 10, No 4. P. 10–20.

71. Serena S., Sainz M. A., Caballero A. Corrosion behavior of MgO/CaZrO₃ refractory matrix by clinker. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 2399–2406. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.007>.

72. Slovikovskii V. V. Rotary kiln corrosion-erosion-resistant linings.

Refractories and Industrial Ceramics. 2008. Vol. 49, No 2. P. 99–102. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-008-9034-2>.

73. Rodríguez-Galicia J. L., de Aza A. H., Rendón-Angeles J. C., Pena P. The Mechanism of corrosion of MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials by cement clinker. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No 1. P. 79–89. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.0>.

74. Lampropoulou P. G., Katagas C. G., Iliopoulos I., Papoulis D. New periclase-spinel refractories from densely sintered high purity magnesite and new synthetic compositions based on spinel. Part 1. Study of mineral composition, microstructure, thermal expansion, and ultimate strength in compression. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2013. Vol. 53, No 5. P. 310–316. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-013-9517-7>.

75. Lampropoulou P. G., Katagas C. G., Iliopoulos I. New periclase-magnesium aluminate spinel refractories from sintered high-purity dead burned magnesite and new various presynthesized spinel-based compositions. II. Compositional variation between coexisting spinel, periclase, and Ca-silicate and Ca-aluminate phases in magnesia spinel refractories and in their spinel-based precursors. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2013. Vol. 53, No 6. P. 364–378. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-013-9529-3>.

76. Szczerba J., Pędzich Z., Nikiel M., Kapuścińska D. Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No 2–3. P. 1683–1689. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.0>

77. Shubin V. I., Sakulin V. Y., Migal' V. P., Gershkovich S. I., Margishvili A. P., Bulin V. V. Choosing functional additives for optimizing the properties of periclase-spinel components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2007. Vol. 48, No 1. P. 69–72. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-007-0029-1>.

78. Chen Z.-Z., Shi E.-W., Zhang H.-W., Zhang Y., Li X.-B., Liu X.-C., Xiao B. Hydrothermal Synthesis of Magnesium Aluminate Platelets. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89, No 12. P. 3635–3637.

DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01289.x>.

79. Mimani T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 315, No 1–2. P. 123–128. DOI:[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)01262-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01262-7).

80. Saberi A., Golestani-Fard F., Willert-Porada M., Negahdari Z., Liebscher C., Gossler B. A novel approach to synthesis of nanosize MgAl_2O_4 spinel powder through sol-gel citrate technique and subsequent heat treatment. *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, No 3. P. 933–937. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.03.01>

81. Wang R.-T., Liang X.-P., Peng Y., Fan X.-W. A novel method for the synthesis of nano-sized MgAl_2O_4 spinel ceramic powders. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2010. Vol. 11, No 2. P. 173–175.

82. Wang R.-T., Liang X.-P., Peng Y., Fan X.-W. Effect of the reaction temperature on nanocrystallites MgAl_2O_4 spinel ceramic precursor *Journal of Ceramic Processing Research*. 2009. Vol. 10, No 6. P. 780–782.

83. Maryasev I. G., Koptelov V. N., Dmitrienko Y. A., Kaplan F. S., Koreshkova M. Y. Effect of Precursor Raw Materials on the Structure of Fused Alumomagnesian Spinel. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2003. Vol. 44, No 6. P. 405–410. DOI:<https://doi.org/10.1023/b:refr.0000016779.025>.

84. Zargar H. R., Fard F. G., Rezaie H. R. The influence of nano boehmite on spinel formation in the alumina-magnesia system at low temperatures. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2008. Vol. 9, No 1. P. 46–51.

85. Lampropoulou P. G., Katagas C. G. Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia-magnesium aluminate spinel-based refractory materials. *Ceramics International*. 2008. Vol. 34, No 5. P. 1247–1252. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.03.01>.

86. Sarkar R., Das S., Banerjee G. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels. *Ceramics International*. 2003. Vol. 29, No 1. P. 55–59. DOI:[https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(02\)00089-5](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00089-5).

87. Sahin B., Aksel C. Developments on the mechanical properties of MgO –

MgAl₂O₄ composite refractories by ZrSiO₄ – 3 mol % Y₂O₃ addition. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32, No 1. P. 49–57. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.0>.

88. Lin X., Yan W., Ma S., Chen Q., Li N., Han B., Wei Y. Corrosion and adherence properties of cement clinker on porous periclase-spinel refractory aggregates with varying spinel content. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No 6. P. 4984–4991. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.00>.

89. Wu G., Yan W., Schafföner S., Lin X., Ma S., Zhai Y., Liu X., Xu L. Effect of magnesium aluminate spinel content of porous aggregates on cement clinker corrosion and adherence properties of lightweight periclase-spinel refractories. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 185. P. 102–109. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07>.

90. Шихта для изготовления алюможелезистой шпинели и огнеупоров с использованием алюможелезистой шпинели: пат. 105389 Российская Федерация. № 2013159119/03; заявл. 30.12.2013; опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5. 10 с.

91. Magnesia spinel refractory brick: pat. 6,261,983 B1 United States. No 09/481,576; appl. 12.01.2000; publ. 17.07.2001. 10 p.

92. Состав для изготовления периклазошпинельных огнеупоров: пат. 2634142 Российская Федерация. № 2016130483; заявл. 25.07.2016; опубл. 24.10.2017, Бюл. № 30. 8 с.

93. Шихта для изготовления периклазошпинельных изделий: пат. 2444657 Российская Федерация. № 2010137437/03; заявл. 08.09.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6. 7 с.

94. Периклазошпинельные огнеупорные изделия и способ их изготовления: пат. 2235701 Российская Федерация. № 2002132955/03; заявл. 06.12.2002; опубл. 10.09.2004. 8 с.

95. Шихта для виробництва периклазошпинельних вогнетривів: пат. 77591 Україна. № u201207748; заявл. 25.06.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. № 4. 5 с.

96. Nievoll J., Guo Z., Shi S. Performance of Magnesia-hercynite bricks in

large Chinese cement rotary kilns. *RHI Bulletin*. 2006. Vol. 3. P. 15–17. URL: https://www.researchgate.net/publication/284654716_Performance_of_Magnesia-hercynite_bricks_in_large_Chinese_cement_rotary_kilns_RHI_Bulletin (Last accessed: 04.12.2021).

97. Jiang P., Chen J., Yan M., Li B., Su J., Hou X. Morphology characterization of periclase–hercynite refractories by reaction sintering. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2015. Vol. 22, No 11. P. 1219–1224. DOI:<https://doi.org/10.1007/s12613-015-1188-6>.

98. Everything you need to know about cement kiln refractories. URL: https://www.cementequipment.org/main-category/kiln-section/kiln-refractories/everything-you-need-to-know-about-cement-kiln-refractories/#Refractory_Materials (Last accessed: 04.12.2021).

99. Chen J., Yu L., Sun J., Li Y., Xue W. Synthesis of hercynite by reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 2011. Vol. 31, No 3. P. 259–263. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.0>.

100. Fukushima J., Hayashi Y., Takizawa H. Structure and magnetic properties of FeAl_2O_4 synthesized by microwave magnetic field irradiation. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2013. Vol. 1, No 1. P. 41–45. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.02.001>.

101. Padhi L. N., Sahu P., Sahoo N., Singh S. K., Tripathy J. K. A Novel Process for Synthesis of Iron-Alumina Spinel and Its Application in Refractory for Cement Rotary Kiln. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2017. Vol. 76, No 3. P. 196–201. DOI:<https://doi.org/10.1080/0371750x.2017.1334597>.

102. Liu G.P., Li N., Yan W., Tao G.H., Li Y.Y. Composition and structure of a composite spinel made from magnesia and hercynite. *Journal of Ceramics Processing Research*. 2012. Vol. 13, No 4. P. 480–485.

103. Bahtlı T., Aksel C. The Effect Of Spinel Addition On The Mechanical Behaviours Of MgO-Hercynite Refractories. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*. 2016. Vol. 3, No 4, P. 2458–9403. URL: <http://www.jmest.org/wp-content/uploads/JMESTN42351516.pdf> (Last

accessed: 04.12.2021).

104. Ding X., Zhao H., Xiang Z., Zhang H., He Q., Li J. Effect of hercynite content on the properties of magnesia-spinel composite refractories sintered in different atmospheres. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No 16. P. 19058–19062. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.06>.

105. Самойлова О. В., Макровец Л. А. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм оксидных систем FeO – MgO, FeO – Cr₂O₃, MgO – Cr₂O₃ и FeO – MgO – Cr₂O₃. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2019. Т. 19, № 1. С. 18–25.

106. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев : Наукова думка, 1970. 544 с.

107. Routschka G. Taschenbuch Feurfeste Werkstoffe. Ausg. - Essen : Vulkan-Verl., 1996. 378 p.

108. Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Spinel Production. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 2. P. 162–168. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0074-3>.

109. Аксельрод Л. М., Назмиев М. И., Ильянкин А. В., Семенцов А. А., Городов А. А. Разработка технологии изготовления и организация производства герцинита. *Новые огнеупоры*. 2016. № 3. С. 20.

110. Decterov S A, Jung I., Jak E., Kang Y-B., Hayes P. C., Pelton A. D. Thermodynamic modelling of the Al₂O₃-CaO-CoO-CrO-Cr₂O₃-FeO-Fe₂O₃-MgO-MnO-NiO-SiO₂-S system and applications in ferrous process metallurgy. *International conference on molten slags, fluxes and salts*. Cape Town, South Africa, 25–28 January 2004. South Africa: South African Institute of Mining and Metallurgy. P. 839–850. URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2004/839-Decterov.pdf> (Last accessed: 04.12.2021).

111. Almeida R. A. M. de, Vieira D., Bielefeldt W. V., Vilela A. C. F. MgO Saturation Analysis of CaO-SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃ Slag System. *Materials Research*. 2018. Vol. 21, No 1. e20170041. DOI:<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0041>.

112. Питак Я. Н., Песчанская В. В., Питак О. Я., Юзенко Н. А., Дубовис В. Г. Структура системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса. *Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2013. № 113. С. 65–70.

113. Lv X.-M., Lv X.-W., Wang L.-W., Qiu J., Liu M. Viscosity and structure evolution of the $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ slag in ferronickel smelting process from laterite. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2017. Vol. 53, No 2. P. 147–154. DOI:<https://doi.org/10.2298/JMMB150911002L>.

114. Бережной А. С. Физико-химическая характеристика и субсолидусное строение системы $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Сборник трудов УННД*. 1962. Вып. 6. С. 5–63.

115. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Addition of TiO_2 and Ti_2O_3 to the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system. *Calphad*. 2018. Vol. 62. P. 187–200. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.05.009>.

116. Seifert H. J., Kussmaul A., Aldinger F. Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 317–318. P. 19–25. DOI:[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)01409-2](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01409-2).

117. Jung I.-H., Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic Modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ System and Its Applications to the Fe-Al-Ti-O Inclusion Diagram. *ISIJ International*. 2009. Vol. 49, No 9. P. 1290–1297. DOI:<https://doi.org/10.2355/isijinternational.49>.

118. Волочко А. Т., Подболотов К. Б., Дятлова Е. М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск : Беларус. навука, 2013. 385 с.

119. Li M., Chen F., Shen Q., Zhang L. Fabrication and thermal properties of $\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites. *Materials Science-Poland*. 2010. Vol. 28, No 3. P. 663–670.

120. Uribe R., Baudin C. Influence of a dispersion of aluminum titanate particles of controlled size on the thermal shock resistance of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86, No 5. P. 846–850. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03385.x>.

121. Moritz K., Aneziris C. G., Hesky D., Gerlach N. Magnesium aluminate spinel ceramics containing aluminum titanate for refractory applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014. Vol. 5, No 2. P. 125–130. DOI:<https://doi.org/10.4416/JCST2013-00037>.
122. Kim H. C., Lee K. S., Kweon O. S., Aneziris G. C., Kim I. J. Crack healing, reopening and thermal expansion behavior of Al_2TiO_5 ceramics at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No 2–3. P. 1431–1434. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.024>.
123. Yousefi M., Alizadeh P., Yekta B., Molaie F., Ghafoorian N., Montazerian M. Synthesis and characterization of diopside glass-ceramic matrix composite reinforced with aluminum titanate. *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. P. 1447–1452. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramit.2008.07.20>.
124. Chen J. H., Yin L., Feng G., Jiang F., Zhao Q. Q., Lan S. F., Liu M. T., Zhong F. F., Huang Z. Z., Liu J. M., Hu Q., Jiang W. H. Research Progress of Magnesium Stabilized Aluminum Titanate and New Application of It in Pigment. *Journal of Modern Physics*. 2020. Vol. 11. P. 1874–1890. DOI:<https://doi.org/10.4236/jmp.2020.1111117>.
125. Woermann E., Brezny B., Muan A. Phase equilibria in the system MgO-iron oxide- TiO_2 in air. *American Journal of Science*. 1969. Vol. 267-A. P. 463–479.
126. Shindo I. Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: the system MgO- TiO_2 . *Journal of Crystal Growth*. 1980. Vol. 50, No 4. P. 839–851.
127. Suzuki Y., Shinoda Y. Magnesium dititanate (MgTi_2O_5) with pseudobrookite structure: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. Vol. 12, No 3. 034301. DOI:<https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034301>.
128. Samyukthaa V. S., Suvarna R. P., Raob T. S. Synthesis and Dielectric Properties of Ceramic Material. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2016. Vol. 5, No 05. P. 245–249. URL: <https://www.ijert.org/research/synthesis-and-dielectric-properties-of-mgtiosub3sub-ceramic-material-IJERTV5IS050349.pdf> (Last accessed: 6.12.2021).

129. Chen Y.-B. Dielectric properties and crystal structure of Mg_2TiO_4 ceramics substituting Mg^{2+} with Zn^{2+} and Co^{2+} . *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 513. P. 481–486. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.095>.
130. Kumar S., Kumar R., Koo B. H., Choi H., Kim D. U., Lee C. G. Structural and electrical properties of Mg_2TiO_4 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2009. Vol. 117, No 5. P. 689–692. DOI:<https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.689>.
131. Petrova M. A., Mikirticheva G. A., Novikova A. S., Popova V. F. Spinel solid solutions in the systems MgAl_2O_4 – ZnAl_2O_4 and MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 . *Journal of Materials Research*. 1997. Vol. 12, No 10. P. 2584–2588. DOI:<https://doi.org/10.1557/jmr.1997.0343>.
132. Ono H., Nakajima K., Agawa S., Ibuta T., Maruo R., Usui T. Formation Conditions of Ti_2O_3 , MgTi_2O_4 , Mg_2TiO_4 , and MgAl_2O_4 in Ti-Mg-Al Complex Deoxidation of Molten Iron. *Steel Research International*. 2014. Vol. 86, No 3. P. 241–251. DOI:<https://doi.org/10.1002/srin.201400034>.
133. Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Пономаренко А. А., Гильварг С. И. Титаноглиноземистый шлак – полифункциональное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть 2. Применение шлака ферротитана для производства огнеупоров в металлургии и других отраслях промышленности. *Новые огнеупоры*. 2017. № 9. С. 16–27.
134. MacChesney J.B., Muan A. Phase equilibriums at liquidus temperatures in the system iron oxide-titanium oxide at low oxygen pressures. *American Mineralogist*. Vol. 46, No 5–6. 1961. P. 572–581.
135. Rumble D. *Oxide Minerals*. Washington, 1976. 706 p.
136. Eriksson G., Pelton A. D., Woermann E., Ender A. Measurement and thermodynamic evaluation of phase equilibria in the Fe-Ti-O system. *Berichte der Bunsengesellschaft / Physical Chemistry Chemical Physics*. 1996. Vol. 100, No 11. P. 1839–1849. URL: https://www.researchgate.net/publication/282705926_Measurement_and_Thermodynamic_Evaluation_of_Phase_Equilibria_in_the_Fe-Ti-O_System (Last accessed: 6.12.2021).
137. Johnson R. E., Woermann E., Muan A. Equilibrium studies in the system

magnesium oxide-iron oxide-titanium oxide. *American Journal of Science*. 1971. Vol. 271, No 3. P. 278–292.

138. Pownceby M. I., Fischer-White M. J. Phase equilibria in the systems Fe_2O_3 -MgO-TiO₂ and FeO-MgO-TiO₂ between 1173 and 1473 K, and Fe²⁺-Mg mixing properties of ilmenite, ferrous-pseudobrookite and ulvöspinel solidsolutions. *Contrib Mineral Petrol*. 1999. Vol. 135. P. 198–211. URL: https://www.academia.edu/26386628/Phase_equilibria_in_the_systems_Fe_2_O_3_MgO_TiO_2_and_FeO_MgO_TiO_2_between_1173_and_1473_K_and_Fe_2_Mg_mixing_properties_of_ilmenite_ferrous_pseudobrookite_and_ulv%C3%B6spinel_sol_id_solutions (Last accessed: 6.12.2021).

139. Borowiec K., Rosenqvist T. Phase relations and oxygen potentials in the Fe-Ti-Mg-O system. *Scandinavian journal of metallurgy*. 1985. Vol 14, No 1. P. 33–43.

140. White R. W., Powell R., Holland T. J. B., Worley B. A. The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K₂O – FeO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O – TiO₂ – Fe₂O₃. *Journal of Metamorphic Geology*. 2000. Vol. 18, No 5. P. 497–511. DOI:<https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2000.00269.x>.

141. Taylor-Jones K., Powell R. The stability of sapphirine + quartz: calculated phase equilibria in FeO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ – O. *Journal of Metamorphic Geology*. 2010. Vol. 28, No 6. P. 615–633. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00883.x>.

142. Луцюк І. В., Ілючок І. О. Способи отримання порошків алюмомагнезіальної шпінелі. Огляд. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2020. Vol. 3, No 1. P. 50–58. DOI:<https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.050>.

143. Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*. 2013. Vol. 58, No 2. P. 63–112. DOI:<https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>.

144. Сіренко Г. О., Татарчук Т. Р., Мислін М. В. Синтез та

кристалохімічні дослідження шпінелей $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$, отриманих методом хімічного спів осадження. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 348–353. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2014_15_2_23 (Last accessed: 8.12.2021).

145. Зиман З. З. Основи структурної кристалографії : навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. 212 с.

146. Hamecher E. A., Antoshechkina P. M., Ghiorso M. S., Asimow P. D. The molar volume of $FeO-MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$ spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2013. Vol. 165. P. 25–43. DOI:<https://doi.org/10.1007/s00410-012-0790-0>.

147. Ivanyuk G., Kalashnikov A., Pakhomovsky Y., Bazai A., Goryainov P., Mikhailova J., Yakovenchul V., Konopleva N. Subsolidus Evolution of the Magnetite-Spinel-Ulvöspinel Solid Solutions in the Kovdor Phoscorite-Carbonatite Complex, NW Russia. *Minerals*. 2017. Vol. 7. 215. DOI:<https://doi.org/10.3390/min7110215>.

148. Uchida H., Lavina B., Downs R. T., Chesley J. Single-crystal X-ray diffraction of spinels from the San Carlos Volcanic Field, Arizona: Spinel as a geothermometer. *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 1900–1908. DOI:<https://doi.org/10.2138/am.2005.1795>.

149. Lavina B., Cesare B., Alvarez-Valero A. M., Uchida H., Downs R. T., Koneva A., Dera P. Closure temperatures of intracrystalline ordering in anatectic and metamorphic hercynite, $Fe^{2+}Al_2O_4$. *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94, No 5. P. 657–665. DOI:<https://doi.org/10.2138/am.2009.3031>.

150. Bosi F., Halenius U., Skogby H. Crystal chemistry of the ulvospinel-qandilite series. *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99, No 4. P. 847–851. DOI:<https://doi.org/10.2138/am.2014.4722>.

151. Bosi F., Halenius U., Skogby H. Crystal chemistry of the magnetite-ulvöspinel series. *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94. P. 181–189. DOI:<https://doi.org/10.2138/am.2009.3002>.

152. Shepherd P. H. M. Chromite Crystal Structure and Chemistry applied as an Exploration Tool. *Electronic Thesis and Dissertation Repository*. 2015. 2685. URL: <https://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=4154&context=etd> (Last accessed: 8.12.2021).
153. Hosterman B. D. Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides. *UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones*. 2011. No 1087. DOI:<https://doi.org/10.34917/2476131>.
154. Harrison R. J., Putnis A. The magnetic properties and crystal chemistry of oxide spinel solid solutions. *Surveys in Geophysics*. 1998. Vol. 19, No 6. P. 461–520. DOI:<https://doi.org/10.1023/a:1006535023784>.
155. Yanga X., Laia Y., Zengb Y., Yanga F., Huangc F., Lia B., Wanga F., Wua C., Su H. Spinel-type solid solution ceramic $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ with excellent microwave dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. 162905. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162905>.
156. Surendran K. P., Bijumon P. V., Mohanan P., Sebastian M. T. $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ dielectrics for microwave and millimeter wave applications. *Applied Physics A*. 2005. Vol. 81, No 4. P. 823–826. DOI:<https://doi.org/10.1007/s00339-005-3282-5>.
157. Liang S., Yougang X., Yun L., Shenghai Y., Wei D. Interaction between magnesia-spinel refractory grains and cement clinker at high temperature. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2017. Vol. 53, No 2. P. 319–327. DOI:<https://doi.org/10.1007/s41779-017-0041-y>.
158. Guo Z., Palco S., Rigaud M. Bonding of Cement Clinker onto Doloma-Based Refractories. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88, No 6. P. 1481–1487. DOI:<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00255.x>.
159. Khlifi I., Pop O., Dupré J.-C., Doumalin P., Huger M. Investigation of microstructure-property relationships of magnesia-hercynite refractory composites by a refined digital image correlation technique. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, No 13. P. 3893–3902. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.0>.

160. Huger M., Ota T., Tessier-Doyen N., Michaud P., Chotard T. Microstructural effects associated to CTE mismatch for enhancing the thermal shock resistance of refractories. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011. Vol. 18, No 22. 222002. DOI:<https://doi.org/10.1088/1757-899x/18/22/222002>.
161. Geith M., Jörg S., Krischanitz R. Influence of flexibilisers on basic cement rotary kiln brick properties. URL: http://unitecr2017.mundodecongresos.com/abstracts/Paper_rbhrbhfxcsipgfpigsam.pdf (Last accessed: 8.12.2021).
162. Fasching C., Gruber D., Harmuth H. Simulation of micro-crack formation in a magnesia spinel refractory during the production process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35, No 16. P. 4593–4601. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.0>.
163. Liu M., Li Y., Ma S. L., Xia W. B., Li Y. J. Effects of Atmosphere on the Periclase-Hercynite Brick. *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 476–478. P. 1523–1528. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.476-478.1523>.
164. Jastrzębska I., Szczerba J. High Temperature Behaviour of Hercynite. *Refractories WORLDFORUM*. 2019. Vol. 11. P. 68–76.
165. Chen J., Yan M., Su J., Li B., Sun J. The kiln coating formation mechanism of MgO–FeAl₂O₄ brick. *Ceramics International*. 2016 Vol. 42, No 1. P. 569–575. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.14>.
166. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Москва : Стройиздат, 1986. 408 с.
167. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков : ХНЭУ, 2013. 248 с.
168. Бережной А. С., Питак Я. Н., Пономаренко А. Д., Соболев Н. П. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов. Киев : УМКВМОУ, 1992. 172 с.
169. Программа для расчета температуры эвтектик в многокомпонентных системах. URL: <https://chefranov.name/projects/eutektika/> (дата звернення:

25.06.2021).

170. ДСТУ ISO 5017:2014. Вироби вогнетривкі щільні формовані. Метод визначення уявної щільності, відкритої пористості та загальної пористості (ISO 5017:1998, IDT). [На заміну ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88); чинний від 2015-07-01]. Вид. офіц. Київ, 2015.

171. ДСТУ EN ISO 8895:2018 Вироби вогнетривкі теплоізоляційні формовані. Визначення межі міцності під час стискання (EN ISO 8895:2006, IDT; ISO 8895:2004, IDT). [На заміну ГОСТ 4071.2-94 (ИСО 8895-86); чинний від 2019-01-01]. Вид. офіц. Київ, 2018.

172. ГОСТ 7875.2-94. (Межгосударственный стандарт). Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах. [Действует с 1996-01-01]. Минск: Издательство стандартов, 1994. 7 с.

173. ГОСТ 12170-85. (Межгосударственный стандарт). Огнеупоры. Стационарный метод измерения теплопроводности. [Действует с 1986-01-01]. Москва: Издательство стандартов, 1985. 7 с.

174. ДСТУ ISO 1893:2014 Вироби вогнетривкі. Диференційний метод визначення температури деформації під навантаженням за температури, що зростає (ISO 1893:2007, IDT). [На заміну ГОСТ 4070-2000 (ИСО 1893-89); чинний від 2015-05-01]. Вид. офіц. Київ, 2014.

175. ДСТУ ISO 2478:2018 Вироби вогнетривкі щільні формовані. Визначення незворотної зміни розмірів під час нагрівання (ISO 2478:1987, IDT). [На заміну ГОСТ 5402.1-2000; чинний від 2019-01-01]. Вид. офіц. Київ, 2018.

176. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names). Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data). 1985. 1856 p.

177. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Москва : Физматиздат, 1961. 604 с.

178. Кафаров В. В., Ахназарова С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. Москва : Высшая школа, 1978. 319 с.

179. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Условия самоорганизации наноразмерных фаз в диссипативную структуру при синтезе оксидной керамики. *Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : тези міжнародної науково-технічної конференції, м. Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013 г. Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013. С. 61.

180. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Синтез тугоплавких оксидных материалов с диссипативной структурой в твердофазных реакциях обмена. *Материаловедение тугоплавких соединений* : труды VI Международной Самсоновской конференции, г. Киев, 21-23 мая 2014 г. Киев: ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ, 2014. С. 65.

181. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Особенности организации поровой структуры керамических мембранных подложек. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2014. № 114. С. 145–155.

182. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Принципы формирования диссипативных структур и их перспективность в керамических материалах. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тезисы докладов Международной научно-технической конференции, г. Харьков, 11-12 мая 2016 г. Харьков : Оригинал, 2016. С. 29 – 30.

183. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Ивашура А. А. Прогнозирование и перспективы диссипативной структуры в керамических материалах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2016. № 22 (1194). С. 126–131.

184. Логвинков С. М., Остапенко И. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзин В. Г. Доминантная роль реакции эвтектоидно-перитектоидного типа в формировании субсозидусного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *XX UCIC* : тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро : ЛПА, 2018. С. 88.

185. Логвинков С. М., Остапенко И. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзин В. Г. Особенности реакций эвтектоидно-перитектоидного типа системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво : матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 р. Суми : Сумський держ. ун-т, 2018. С. 152–157.*

186. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Ивашура А. А., Кобзин В. Г., Попенко Г. С. Известково-гипсовые вяжущие в технологии теплоизоляционных материалов системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. *Проблеми надійності та довголіття інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті : тези доповідей 8 Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 20-22 листопада 2019 р. Харків : УкрДУЗТ, 2019. Ч. 2. С. 225–226.*

187. Логвинков С. М., Борисенко О. М., Ивашура А. А., Попенко Г. С. Вапняно-гіпсові в'язучі в технології теплоізоляційних матеріалів системи $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. 2019. Вип. 186. – С. 55–61. DOI:https://doi.org/10.18664/1994-7852.186.2019.186372.*

188. Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Повшук В. В., Тищенко С. В., Колесникова А. А. Термодинамические исследования системы $Mg-O-C-Al$ *Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів» ім. А.С. Бережного. 2012. № 112. С. 118–124.*

189. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Y., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic Evaluation of Phase Formation Within $Mg-O-C-Al$, $Mg-O-C-Ni$ and $MgO-Al_2O_3-NiO-SiO_2$ Systems Using $SiC + Al + Ni$ (NiO) Complex Antioxidant. *Refractories and Industrial Ceramics. 2017. Vol. 58, No 4. P. 374–384. DOI:https://doi.org/10.1007/s11148-017-0114-z.*

190. Логвинков С. М., Остапенко И. А., Скородумова О. Б., Борисенко О. Н. Особенности применения минералов группы силлиманита в неформованных огнеупорах ООО «Дружковский огнеупорный завод» *Фізико-хімічні проблеми*

технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції, м. Дніпро, 10-11 жовтня 2018 р. Дніпро : Середняк Т.К., 2018. С. 15.

191. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Шумейко В. Н., Гапонова Е. А. Расчетная оценка степени сложности субсолидусного строения трехкомпонентных физико-химических систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* 2020. № 2 (4). С. 57–67. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.08>.

192. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ivashura A. The degree of complexity of the subsolidus structure of three-component systems MgO-Al₂O₃-FeO, MgO-Al₂O₃-TiO₂, MgO-TiO₂-FeO, Al₂O₃-TiO₂-FeO. *Proceedings 3rd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», Lviv, June 21–24th, 2021.* Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2021. – P. 124 – 125.

193. Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления : монография. Харьков: Гелиос, 2011. 204 с.

194. Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В. Нанопроцессированные периклазоуглеродистые огнеупоры : монография. Харьков : Радуга, 2012. 128 с.

195. Malcolm W., Chase Jr. Nist-Janaf Thermochemical Tables fourth edition, Part I, Al-Co. URL: <https://janaf.nist.gov/pdf/JANAF-FourthEd-1998-1Vol1-Intro.pdf> (Last accessed: 10.02.2021).

196. Логвинков С. М., Семченко Г. Д., Кобызева Д. А., Бабушкин В. И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Огнеупоры и техническая керамика.* 2001. №12. С. 9–15.

197. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. Москва : Химия, 1978. 360 с.

198. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Термодинамічні дослідження в системі MgO – FeO – Al₂O₃. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць.* 2020. № 120. С. 115–119. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.01>.

199. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура А. А. Термодинамічний аналіз системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тезиси докладов международной научно-технической конференции, г. Харьков, 2020 г. Харьков, 2020. С. 40–41.

200. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура М. М., Івашура А. А. Субсолідусна будова системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2021. № 1 (7). С. 59–64. DOI:<https://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.01.09>.

201. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ system. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. No 1. P. 12–15. DOI:<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15>.

202. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ivashura A. A., Shabanova G. M., Korogodska A. M. Thermodynamic modeling of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції, м. Суми 21-24 квітня 2020 р. Суми : Сумський державний університет, 2020. С. 88.

203. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки. 2021. Т. 32 (71), № 1, Ч. 2. С. 45–49. DOI:<https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.1-2/08>.

204. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A. Thermodynamic Modeling of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ System. *China's Refractories*. 2021. Vol. 30, No 3. P. 17–22. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2021.03.004>.

205. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. *Вісник Національного технічного університету*

«XIII». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2021. № 1 (5). С. 18–23. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.01.03>.

206. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO₂ – Al₂O₃ system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31, No 2. P. 40–44. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008>.

207. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз субсолідусної будови системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2021. № 3 (20). С. 45–50. DOI:<https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241046>.

208. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO-Al₂O₃-FeO-TiO₂. *Materials Science Forum Submitted*. 2021. Vol. 1038. P. 177–184. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177>.

209. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*. 2022. Vol. 16, No 3. P. 367–376. DOI:<https://doi.org/10.23939/chcht16.03.367>.

210. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. Formation of Material Prescribed Phase Composition from Refractory Filler Silica Powder Modified with Alkoxide and Sol-Gel Composite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2014. Vol. 55, No 3. P. 240–243. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-014-9697-9>.

211. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. Periclase-Carbon Refractory Properties with a Different Amount of Graphite in the Charge Using Liquid PFR and Graphite as Modifiers. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, No 3. 273–278. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9967-9>.

212. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Starolat E. E., Rudenko L. V., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 1. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxides. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 5. P. 479–483. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0008-0>.

213. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 2. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxide Sols. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 6. P. 605–608. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0031-1>.

214. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 3. Formation Mechanism of Organic – Inorganic Complexes During Low-Temperature Synthesis of Nanoparticles of Additional Antioxidants and Their Effectiveness. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 1. P. 39–45. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0051-x>.

215. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 5. Optimization of Filler Grain Size Composition by Means of a Simplex-Lattice Planning Method Using Complex Modification of Charge Components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, No 5. P. 530–533. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-018-0138-z>.

216. Барийсодержащие тугоплавкие материалы специального назначения : монография / Шабанова Г. Н. и др. Харьков : ФЛП Бровин А.В., 2018. 292 с.

217. Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М., Борисенко О. М., Малік І. К. Вплив добавок вугілля на піропластичні властивості високо глиноземистих льоточних мас для доменних печей. *Сучасні технології*

переробки пальних копалин : тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 33–34.

218. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Вдосконалення технології виробництва корундовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 14-15 травня 2019 р. Харків, 2019. С. 7–8.

219. Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Korogodskaya A. N., Shumeyko V. N., Borisenko O. N. Changes in the structural phase of dinas in calcining furnaces of coke production. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2020. Vol. 61, No 1. P. 50–54. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-020-00429-9>.

220. Logvinkov S. M., Ostapenko I. A., Borisenko O. N., Skorodumova O. B., Ivashura A. A. Prediction of Melting Paths of Wollastonite Containing Compositions. *China's Refractories*. 2020. Vol. 29, No 3. P. 13–18. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2020.03.0032020>.

221. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Аналіз евтектичних точок полікомпонентних перетинів системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$. *Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості* : тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції. Харків : ДІСА ПЛЮС, 2021. С. 22–23.

222. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А. Розрахунки та аналіз температур та складів евтектик полікомпонентних перетинів системи $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць*. 2021. № 121. С. 113–120. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.12>.

223. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Івашура А. А. Особливості фазоутворення шпінельних сполук у системі $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - FeO$. *Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті* : тези доповідей 9 Міжнародної науково-

технічна конференції, м. Харків, 17-19 листопада 2021 р. Харків : УкрДУЗТ, 2021. С. 201–202.

224. Pacheco G., Goncalves G. E., Lins V. Qualitative and Quantitative Coating Tests: A Comparison in Magnesia-Spinel Refractory Bricks. *Ceramics*, 2020. Vol. 3, No 1. P. 144–154. DOI:<https://doi.org/10.3390/ceramics3010014>.

225. Pacheco G., Goncalves G. E., Lins V. Design of Magnesia-Spinel Bricks for Improved Coating Adherence in Cement Rotary. *Ceramics*. 2021. Vol. 4, No 4. P. 652–666. DOI:<https://doi.org/10.3390/ceramics4040046>.

226. Спосіб виготовлення периклазошпінельного вогнетриву: пат. 151410 Україна. № u202105265; заявл. 17.09.2021; опубл. 20.07.2022, Бюл. № 29.

227. Tang H., Peng Z., Gu F., Ye L., Hwang J.-Y., Rao M., Li G., Jiang T. Alumina-enhanced valorization of ferronickel slag into refractory materials under microwave irradiation. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, No 5. P. 6828–6837. DOI:<https://10.1016/j.ceramint.2019.11.176>.

228. Peng Z., Tang H., Augustine R., Lee J., Tian W., Chen Y., Gua F., Zhanga Y., Li G., Jiang T. From ferronickel slag to value-added refractory materials: A microwave sintering strategy. *Resources, Conservation and Recycling*. 2019. Vol. 149. P. 521–531. DOI:<https://10.1016/j.resconrec.2019.06.019>.

229. Arruda C. C., Cardoso P. H. L., Dias I. M. M., Salomão R. Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$): A potentially useful raw material for refractories. *International Ceramic Review*. Vol. 62, No 3. P. 187–191.

230. Fini D. S., Miguel V. C., Pinto V. S., Pandolfelli V. C., Moreira M. H., Luz A. P. Aluminum lactate role in improving hydration and drying behavior of MgO-bonded refractory castables. URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2102/2102.01435.pdf> (Last accessed: 01.02.2022).

231. Борисенко О. М. Вплив кількості графіту та модифікатора на властивості периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 3/3 (29). С. 38–41. DOI:<https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70533>.

232. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Використання повного факторного експерименту для оптимізації складу периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : міжнародна науково-технічна конференція, м. Харків, 25-26 квітня 2017 р. Харків, 2017. С. 9–10.

233. Борисенко О., Логвінков С. М. Використання програми Statistika для оптимізації фракційного складу вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 20-21 квітня 2017 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2017. С. 27.

234. Борисенко О. М. Математичне моделювання складів вогнетривких матеріалів. *Основи моделювання в ергономіці, екології і хімічній технології* : монографія / С. М. Логвінков, Г. Д. Коваленко, О. Б. Скородумова, О. В. Третьяков, Г. С. Попенко, Ю. В. Буц, О. Ф. Протасенко, Є. О. Михайлова, Н. С. Цапко, А. А. Івашура, О. В. Крайнюк, О. М. Борисенко, О. Л. Агапова, Р. В. Пономаренко, Г. В. Хабарова, Т. Б. Гонтар, В. В. Филенко, С. В. Власенко, К. С. Власенко, В. Л. Безсонний / за заг. ред. С. М. Логвінкова. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2017. – С. 253–260.

235. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Використання методів математичного моделювання для оптимізації складів вогнетривких матеріалів. *Інформаційні технології в сучасному світі: дослідження молодих вчених* : тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів та студентів, м. Харків, 15-16 лютого 2018 р. Харків, 2018. С. 37.

236. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Кобзін В. Г. Інформаційні технології в наукових дослідженнях вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 19-20 квітня 2018 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2018. С. 6.

237. Логвінков С. М., Борисенко О. Н., Остапенко І. А., Івашура А. А., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Шумейко В. Н. Экологические проблемы – стимул инновационной технологии периклазошпинельных огнеупоров для цементных печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник

наукових статей XVI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 14-18 вересня 2020 р. Харків, 2020. С. 177–182.

238. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Екологічні аспекти виробництва периклазошпінельних вогнетривів. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении* : матеріали міжнародної науково-технічної конференції, г. Одеса, 23-25 вересня 2020 г. Одеса : ОНПУ, 2020. С. 104–105.

239. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Екологічно безпечна технологія виробництва шпінельвміщуючих матеріалів. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2020* : матеріали XXIII міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 17-18 грудня 2020 р. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. С. 22–23.

240. Борисенко О. М. Екологічна складова виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерування цементних обертових печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник наукових статей XVII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 13-17 вересня 2021 р. Харків, 2021. С. 37–42.

241. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Гапонова О. О. Периклазошпінельні вогнетриви модифіковані TiO_2 . *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2021. № 2 (6). С. 9–14. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.02.02>.

242. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А. Особливості виробництва сучасних периклазошпінельних матеріалів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку фундаментальних, прикладних, загальнотехнічних та безпекових наук*: Матеріали Всеукр. наук.-практ. конференції, м. Київ, 29 червня 2022 р. Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2022. С. 32–34.

243. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М. Система $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ – основа для створення сучасних периклазошпінельних

матеріалів. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 67.

244. Борисенко О. Н., Логвинков С. М., Шабанова Г. Н., Остапенко И. А. Периклазошпинельные огнеупоры на основе системы $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ для вращающихся печей. *Химическая технология и техника* : материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), г. Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. Минск, 2022. С. 34–35.

245. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз об'ємних змін у вогнетривких матеріалах під час випалу та експлуатації. *Здобутки та досягнення прикладних та фундаментальних наук XXI століття*: матеріали III Міжнародної наукової конференції, м. Черкаси, 29 липня, 2022 р. Вінниця: Європейська наукова платформа, 2022. С. 134–135.

246. Патніс А., Мак-Коннелл Дж. Основні риси поведінки мінералів. Москва : Мир, 1983. 304 с.

247. Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*. 1964. Vol. 5, No 2. P. 310–357. DOI:<https://doi.org/10.1093/petrology/5.2.310>.

248. Evans B. W., Scaillet B., Kuehner S. M. Experimental determination of coexisting iron-titanium oxides in the systems $FeTiAlO$, $FeTiAlMgO$, $FeTiAlMnO$, and $FeTiAlMgMnO$ at 800 and 900 °C, 1–4 kbar, and relatively high oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2006. Vol. 152, No 2. P. 149–167. DOI:<https://doi.org/10.1007/s00410-006-0098-z>.

249. Vu D. T. A., Fanka A., Salam A., Sutthirat C. Variety of Iron Oxide Inclusions in Sapphire from Southern Vietnam: Indication of Environmental Change during Crystallization. *Minerals*. 2021. Vol. 11, No 3 : 241. DOI:<https://doi.org/10.3390/min11030241>.

250. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М., Івашура М.М. Аналіз процесів фазоутворення в системі $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ на основі

електронно-мікроскопічних досліджень. *Periodical scientific journal «Grail of science»*. 2022. № 14–15. С. 280–286. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.27.05.2022.050>.

251. Борисенко О. Н. Экологические аспекты производства периклазоуглеродистых материалов. *International Trends in Science and Technology : Proceedings of the XVII International Scientific and Practical Conference, Warsaw, Poland, September 30, 2019. Warsaw, 2019. Vol. 2. P. 3–6.*

252. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Екологічні аспекти виробництва вогнетривких матеріалів. *Інформаційні технології та системи : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 10-11 квітня 2019 р. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. – С. 22.*

253. Івашура А. А., Борисенко О. М., Савченко М. Ф., Дитиненко С. О. Аналіз сталого споживання і виробництва в Україні. *Periodical scientific journal «Grail of Science»*. 2021. № 9. С. 198–204. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.22.10.2021.33>.

254. Івашура А. А., Борисенко О. М., Логвінков С. М. Сталість як позитивна тенденція у виробництві. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении : Материалы международной научно-технической конференции, г. Одесса, 22-24 сентября 2021 г. Одесса : Государственный университет «Одесская политехника», 2021. – С. 43–46.*

ДОДАТОК А



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
НТУ «ХПІ»доктор техн. наук, професор
Андрій МАРЧЕНКО

5 травня 2021 р.

АКТ

випуску експериментальної партії
модифікаторів для периклазошпінельних вогнетривів

Комісія у складі завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Пітака Я.М., професора Шабанової Г.М. та докторанта Борисенко О.М. склали даний акт про те, що у квітні 2021 р. був проведений випуск експериментальної партії модифікаторів для периклазошпінельних вогнетривів.

Як вихідні матеріали використовували:

- *модифікатор ПІ* – периклаз П-92 фракції < 0,063 мм (Туреччина) та ільменітовий концентрат фракції < 0,063 мм (Україна, ТУ У 14-10-005-98) у кількості 40 та 60 мас. % відповідно;

- *модифікатор СП* – спечений глинозем BSA-96 фракції < 0,063 мм (Німеччина) та ільменітовий концентрат фракції < 0,063 мм (Україна, ТУ У 14-10-005-98) у кількості 85 та 15 мас. % відповідно.

Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1500 – 1540 °С.

Для приготування модифікаторів, які додають до периклазошпінельних вогнетривів, проведено помел отриманих зразків ПІ та СП до фракції 1 – 0 мм або < 0,063 мм.

Завідувач кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Ярослав ПІТАК

Професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Галина ШАБАНОВА

Докторант

Оксана БОРИСЕНКО

ДОДАТОК Б



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

НТУ «ХПІ»

доктор техн. наук, професор

Андрій МАРЧЕНКО

8 червня 2021 р.

АКТ

випуску експериментальної партії
периклазошпінельного вогнетриву ПШСГІ

Комісія у складі завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Пітака Я.М., професора Шабанової Г.М. та докторанта Борисенко О.М. склали даний акт про те, що у травні 2021 р. був проведений випуск експериментальної партії периклазошпінельних вогнетривів ПШСГІ.

Як вихідні матеріали використовували периклаз П-92 різних фракцій: 3 – 1 мм – 40 мас. %, 1 – 0 мм – 25 мас. %, < 0,063 мм – 23 мас. %; шпінель AR-78 – 6 мас. %, модифікатор СГІ – 6 мас. % та тимчасове зв'язуюче. Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1480 та 1540 °С.

Були проведені фізико-технічні випробування отриманих зразків, що представлено у табл.

Таблиця – Властивості зразків ПШСГІ

| Властивості зразків | | |
|---|------|-------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,11 | 3,20 |
| П, % | 15,9 | 12,1 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 48,4 | 105,0 |
| Зміна лінійних розмірів, % | 0 | 0 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, тепломін до руйнування | 10 | 13 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, тепломін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1700 | 1700 |

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам, що висувають до периклазошпінельних матеріалів, якими футерують високотемпературні зони цементних обертових печей.

Завідувач кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Ярослав ПШТАК

Професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Галина ШАБАНОВА

Докторант

Оксана БОРИСЕНКО

ДОДАТОК В



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
НТУ «ХПІ»
доктор техн. наук, професор
Андрій МАРЧЕНКО

8 червня 2021 р.

АКТ

випуску експериментальної партії периклазошпінельного вогнетриву ПШПІ

Комісія у складі завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Пітака Я.М., професора Шабанової Г.М. та докторанта Борисенко О.М. склали даний акт про те, що у травні 2021 р. був проведений випуск експериментальної партії периклазошпінельних вогнетривів ПШПІ.

Як вихідні матеріали використовували периклаз П-92 різних фракцій: 3 – 1 мм – 40 мас. %, 1 – 0 мм – 25 мас. %, < 0,063 мм – 25 мас. %; шпінель AR-78 – 6 мас. %, модифікатор ПІ – 4 мас. %, кальцинований глинозем СТ 800 FG (зверх 100 %) – 1 мас. % та тимчасове зв'язуюче. Сировинні матеріали змішували з додаванням тимчасового зв'язуючого, потім формували зразки на гідравлічному пресі та випалювали в силітовій печі за температури 1480 та 1540 °С.

Були проведені фізико-технічні випробування отриманих зразків, що представлено у табл.

Таблиця – Властивості зразків ПШПІ

| Властивості | | |
|--|------|------|
| Температура випалу, °С | 1480 | 1540 |
| ρ , г/см ³ | 3,22 | 3,25 |
| П, % | 14,2 | 12,2 |
| $\sigma_{ст}$, МПа | 45,6 | 65,6 |
| Зміна лінійних розмірів, % | +1,2 | +1,4 |
| Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін до руйнування | 10 | 12 |
| Термостійкість 950 °С – повітря, теплозмін до руйнування | > 30 | > 30 |
| Температура початку деформації під навантаженням, °С | 1640 | 1640 |

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам, що висувають до периклазошпінельних матеріалів, якими футерують зони цементних обертових печей.

Завідувач кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Ярослав ПШТАК

Професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Галина ШАБАНОВА

Докторант

Оксана БОРИСЕНКО

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор

ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»

к-т техн. наук



Ігор ОСТАПЕНКО

2021 р.

АКТ

випуску дослідно-промислової партії
периклазошпінельних вогнетривів типу ПШПЦ
та протокол дослідження їх властивостей

Цей акт складено про те, що протягом жовтня 2021 р. на ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод» виготовлено 1 т спеціальної добавки та 10 т вогнетривкої цегли з використанням цієї добавки (тимчасове маркування ОБ), склади та технологію яких розроблено в рамках госпдоговірної науково-дослідної тематики Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця, які виконано під науковим керівництвом д.т.н., с.н.с., професора Логвінкова С.М. та к.т.н., відповідального виконавця Борисенко О.М.

Від випущених ПШПЦ виробів було відібрано статистично представницьку серію зразків та визначено їх фізико-технічні властивості в умовах ЦЗЛ ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»:


| Фізико-технічні показники виробів | | |
|-----------------------------------|--|--------|
| 1 | Відкрита пористість, % | 11,1 |
| 2 | Межа міцності на стиск, Н/мм ² | 112 |
| 3 | Температура початку деформації під навантаженням, °С | > 1700 |
| 4 | Додаткова лінійна усадка за температури випалу, % | 0 |
| 5 | Термічна стійкість, тепломін 1300 °С – вода | 13 |

За результатами проведених досліджень встановлено відповідність фізико-технічних властивостей технічним вимогам. ПШПЦ вогнетриви можуть бути використані для футерівки цементних обертових печей та рекомендовано до серійного виробництва.

Від ТОВ «Дружківський

вогнетривкий завод»

Головний інженер

 Вікторія БАТРАЧЕНКО

Від ХНЕУ ім. С.Кузнеця

 Сергій ЛОГВІНКОВ

 Оксана БОРИСЕНКО

ДОДАТОК Д

ДОВІДКА

про використання результатів та окремих пропозицій
та рекомендацій, які отримані в ході досліджень
за госпдоговірною НДР за договором № 479-56/1/68-19 від 18.09.2019 р.
«Аналіз термодинамічних закономірностей фазоутворення
в системі $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$ »

Результати проведеного в науково-дослідній роботі дослідження термодинамічної бази даних та проведення аналізу відомостей про субсолідусну будову підсистем системи $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$, дозволили провести термодинамічні розрахунки переваг протікання твердофазних реакцій в даних потрійних системах, які дозволили надати рекомендації щодо ефективних складів мас шпінельвміщуючих периклазових матеріалів.

На основі отриманих результатів досліджень надано рекомендації щодо складів шпінельвміщуючих периклазових вогнетривів.

Результати досліджень за госпдоговірною НДР за договором № 479-56/1/68-19 від 18.09.2019 р. «Аналіз термодинамічних закономірностей фазоутворення в системі $MgO-Al_2O_3-FeO-TiO_2$ » прийнято до впровадження, за результатами термодинамічних розрахунків, Товариством з обмеженою відповідальністю «Дружківський вогнетривкий завод».

Генеральний директор
ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»



А. Остапенко

Handwritten signature

ДОДАТОК Е

№ _____ від 29.10.2021р.**ДОВІДКА**

про використання результатів та окремих пропозицій та рекомендацій,
які отримані в ході досліджень за госпдоговірною НДР за договором
№ 1/47-21/216-46 від 20.07.2021 р.
«Аналіз об'ємних змін під час фазоутворення
у периклазошпінельних вогнетривах»

Результати проведених в науково-дослідній роботі досліджень об'ємних змін під час фазоутворення у периклазошпінельних вогнетривах дозволили спрогнозувати поведінку матеріалу під час випалу, а головне під час жорстких умов експлуатації, що дозволило надати рекомендації щодо фазового складу виробів та технології їх виробництва.

На основі отриманих результатів досліджень надано рекомендації щодо фазового складу та технології виробництва периклазошпінельних вогнетривів.

Результати досліджень за госпдоговірною НДР за договором № 1/47-21/216-46 від 20.07.2021 р. «Аналіз об'ємних змін під час фазоутворення у периклазошпінельних вогнетривах» прийнято до впровадження Товариством з обмеженою відповідальністю «Дружківський вогнетривкий завод».

Генеральний директор
ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод»



Ігор ОСТАПЕНКО

ДОДАТОК Ж

АКТ

випробувань периклазошпінельних матеріалів

Даний акт підтверджує, що у травні 2021 року спеціалістами ТОВ «Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»» виконані роботи з футерування зони випалу короткої обертової печі периклазошпінельною цеглою у кількості 50 шт., технологія та склади яких розроблені на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП». Розігрів печі проводили відповідно графіку.

У лютому 2022 року проведено візуальний огляд випробуваних матеріалів. Встановлено, що випробувана цегла має стійке покриття-гарнісаж, тріщин та сколів не спостерігається. Периклазошпінельні матеріали продовжують експлуатуватися в футерівці короткої обертової печі.

Використання розроблених периклазошпінельних вогнетривів дає економію: електроенергії до 15 %; скорочення матеріальних затрат за рахунок збільшення строку служби елементів футерівки; за рахунок скорочення ресурсів на технічне обслуговування та збільшення міжремонтних сесій.

Економічний ефект від впровадження периклазошпінельних вогнетривів складає 700 тис. грн на рік.

Майстер



Георгій КРАЙНІЙ

Старший майстер



Дмитро ЗАВЬЯЛОВ

Головний інженер ТОВ
«Сервісний центр «Вогнетрив Сервіс»»
к.ф.-м.н., доц.




Сергій ШЛЯХОВ

17.02.2022р.

ДОДАТОК 3



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної
роботи НТУ «ХПІ»
Олександр ТРУШ

ДОВІДКА

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Борисенко О.М.
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук на тему
«Теоретичні основи технології периклазошпінельних вогнетривів на основі
композиції $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ для футерівки цементних печей»
в практику навчального процесу Національного технічного університету
«Харківський політехнічний університет»

В дисертаційній роботі Борисенко Оксани Миколаївни створено фізико-хімічні концепції отримання периклазошпінельних матеріалів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ із заданими експлуатаційними характеристиками для футерівки обертових цементних печей.

Наукові результати дисертаційної роботи Борисенко О.М. впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет». Теоретичні та експериментальні результати, які отримано внаслідок проведених досліджень, використані у курсах лекцій, практичних та лабораторних заняттях з дисциплін «Основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Основи технології вогнетривів», «Виробництво кераміки і вогнетривів», «Хімічна технологія вогнетривів і теплоізоляційних матеріалів», «Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Результати досліджень, що приведені у дисертаційній роботі, мають практичну значимість під час підготовки бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161.04 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Директор навчально-наукового інституту
Хімічних технологій та інженерії НТУ «ХПІ»
д.т.н., проф.

Ігор РИЩЕНКО

Завідувач кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей
д.т.н., проф.

Ярослав ПІТАК

Вірно В.о. вченого секретаря НТУ «ХПІ»

Юрій ЗАЙЦЕВ

ДОДАТОК И

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Борисенко О. Н., Семченко Г. Д., Повшук В. В., Тищенко С. В., Колесникова А. А. Термодинамические исследования системы Mg-O-C-Al. *Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів» ім. А.С. Бережного*. 2012. № 112. С. 118–124.
2. Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Повшук В. В. Нанопропрочненные периклазоуглеродистые огнеупоры : монография. Харьков : Радуга, 2012. 128 с.
3. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Условия самоорганизации наноразмерных фаз в диссипативную структуру при синтезе оксидной керамики. *Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : тези міжнародної науково-технічної конференції, м. Дніпропетровськ, 8-9 жовтня 2013 г. Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013. С. 61.
4. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Ryshchenko M. I., Borisenko O. N. Formation of Material Prescribed Phase Composition from Refractory Filler Silica Powder Modified with Alkoxide and Sol-Gel Composite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2014. Vol. 55, No 3. P. 240–243. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-014-9697-9>.
5. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Особенности организации поровой структуры керамических мембранных подложек. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного»*. 2014. № 114. С. 145–155.
6. Логвинков С. М., Борисенко О. Н. Синтез тугоплавких оксидных материалов с диссипативной структурой в твердофазных реакциях обмена. *Материаловедение тугоплавких соединений* : труды VI Международной Самсоновской конференции, г. Киев, 21-23 мая 2014 г. Киев: ИПМ им. И.Н. Францевича НАНУ, 2014. С. 65.

7. Semchenko G. D., Povshuk V. V., Starolat E. E., Borisenko O. N. Periclase-Carbon Refractory Properties with a Different Amount of Graphite in the Charge Using Liquid PFR and Graphite as Modifiers. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, No 3. 273–278. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9967-9>.

8. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Ивашура А. А. Прогнозирование и перспективы диссипативной структуры в керамических материалах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2016. № 22 (1194). С. 126–131.

9. Борисенко О. М. Вплив кількості графіту та модифікатора на властивості периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. № 3/3 (29). С. 38–41. DOI:<https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.70533>.

10. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Попенко Г. С. Принципы формирования диссипативных структур и их перспективность в керамических материалах. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : тезисы докладов Международной научно-технической конференции, г. Харьков, 11-12 мая 2016 г. Харьков : Оригинал, 2016. С. 29–30.

11. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Starolat E. E., Rudenko L. V., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 1. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxides. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 5. P. 479–483. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0008-0>.

12. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Povshuk V. V., Brazhnik D. A., Angolenko L. A., Permyakov Yu. V., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 2. Modification of Phenolformaldehyde Resins with Silicon Alkoxide Sols. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 57, No 6. P. 605–608. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0031-1>.

13. Semchenko G. D., Shuteeva I. Y., Povshuk V. V., Rozhko I. N., Borisenko O. N., Angolenko L. A., Starolat E. E., Shmygarev Yu. M., Vasyuk O. A. Oxidation-Resistant Nano-Reinforced PC-Refractories of Modified Phenolformaldehyde Resin. Part 3. Formation Mechanism of Organic – Inorganic Complexes During Low-Temperature Synthesis of Nanoparticles of Additional Antioxidants and Their Effectiveness. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 1. P. 39–45. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0051-x>.

14. Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Y., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 4. Thermodynamic Evaluation of Phase Formation Within Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni and MgO–Al₂O₃–NiO–SiO₂ Systems Using SiC + Al + Ni (NiO) Complex Antioxidant. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, No 4. P. 374–384. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0114-z>.

15. Борисенко О., Логвінков С. М. Використання програми Statistika для оптимізації фракційного складу вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 20-21 квітня 2017 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2017. С. 27.

16. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Використання повного факторного експерименту для оптимізації складу периклазовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : міжнародна науково-технічна конференція, м. Харків, 25-26 квітня 2017 р. Харків, 2017. С. 9–10.

17. Борисенко О. М. Математичне моделювання складів вогнетривких матеріалів. *Основи моделювання в ергономіці, екології і хімічній технології* : монографія / С. М. Логвінков, Г. Д. Коваленко, О. Б. Скородумова, О. В. Третьяков, Г. С. Попенко, Ю. В. Буц, О. Ф. Протасенко, Є. О. Михайлова, Н. С. Цапко, А. А. Івашура, О. В. Крайнюк, О. М. Борисенко, О. Л. Агапова, Р. В. Пономаренко, Г. В. Хабарова, Т. Б. Гонтар, В. В. Филенко, С. В. Власенко,

К. С. Власенко, В. Л. Безсонний / за заг. ред. С. М. Логвінкова. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2017. – 326 с. – С. 253–260.

18. Borisenko O. N., Semchenko G. D., Povshuk V. V., Vasyuk P. A. Oxidation Resistance of Nano-Reinforced PC-Refractories Modified with Phenol Formaldehyde Resin. Part 5. Optimization of Filler Grain Size Composition by Means of a Simplex-Lattice Planning Method Using Complex Modification of Charge Components. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, No 5. P. 530–533. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11148-018-0138-z>.

19. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Кобзін В. Г. Інформаційні технології в наукових дослідженнях вогнетривів. *Проблеми і перспективи розвитку IT-індустрії* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 19-20 квітня 2018 р. Харків : ХНЕУ імені Семена Кузнеця, 2018. С. 6.

20. Логвінков С. М., Остапенко І. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзін В. Г. Доминантная роль реакции эвтектоидно-перитектоидного типа в формировании субсозидусного строения системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *XX UCIC* : тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії, м. Дніпро, 17-20 вересня 2018 р. Дніпро : ЛПРА, 2018. С. 88.

21. Логвінков С. М., Остапенко І. А., Борисенко О. Н., Попенко Г. С., Кобзін В. Г. Особенности реакций эвтектоидно-перитектоидного типа системы $Al_2O_3 - SiO_2$. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво* : матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, м. Шостка, 14-16 листопада 2018 р. Суми : Сумський держ. ун-т, 2018. С. 152–157.

22. Борисенко О. М., Логвінков С. М. Екологічні аспекти виробництва вогнетривких матеріалів. *Інформаційні технології та системи* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 10-11 квітня 2019 р. Харків : ФОП Бровін О. В., 2019. С. 22.

23. Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М., Борисенко О. М., Малік І. К. Вплив добавок вугілля на піропластичні властивості високо глиноземистих льоточних мас для доменних печей. *Сучасні технології*

переробки пальних копалин : тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 18-19 квітня 2019 р. Харків, 2019. С. 33–34.

24. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Вдосконалення технології виробництва корундовуглецевих вогнетривів. *Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості* : тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 14-15 травня 2019 р. Харків, 2019. С. 7–8.

25. Борисенко О. Н. Экологические аспекты производства периклазоуглеродистых материалов. *International Trends in Science and Technology* : Proceedings of the XVII International Scientific and Practical Conference, Warsaw, Poland, September 30, 2019. Warsaw, 2019. Vol. 2. P. 3–6.

26. Логвінков С. М., Борисенко О. Н., Івашура А. А., Кобзин В. Г., Попенко Г. С. Известково-гипсовые вяжущие в технологии теплоизоляционных материалов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Проблеми надійності та довголіття інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті* : тези доповідей 8 Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 20-22 листопада 2019 р. Харків : УкрДУЗТ, 2019. Ч. 2. С. 225–226.

27. Логвінков С. М., Борисенко О. М., Івашура А. А., Попенко Г. С. Вапняно-гіпсові в'яжучі в технології теплоізоляційних матеріалів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*. 2019. Вип. 186. С. 55–61. DOI:<https://doi.org/10.18664/1994-7852.186.2019.186372>.

28. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Ivashura A. A., Shabanova G. M., Korogodska A. M. Thermodynamic modeling of the $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ system. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма VII Всеукраїнської науково-технічної конференції, м. Суми 21-24 квітня 2020 р. Суми : Сумський державний університет, 2020. С. 88.

29. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура А. А. Термодинамічний аналіз системи $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. *Технологія и применение огнеупоров и технической керамики в*

промышленности : тезисы докладов международной научно-технической конференции, г. Харьков, 2020 г. Харьков, 2020. С. 40–41.

30. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Остапенко И. А., Ивашура А. А., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Шумейко В. Н. Экологические проблемы – стимул инновационной технологии периклазошпинельных огнеупоров для цементных печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник наукових статей XVI Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 14-18 вересня 2020 р. Харків, 2020. С. 177–182.

31. Борисенко О. М., Логвинков С. М. Екологічні аспекти виробництва периклазошпинельних вогнетривів. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении* : материалы международной научно-технической конференции, г. Одеса, 23-25 сентября 2020 г. Одеса : ОНПУ, 2020. С. 104–105.

32. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А., Івашура А. А. Термодинамічні дослідження в системі MgO – FeO – Al₂O₃. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць.* 2020. № 120. С. 115–119. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.01>.

33. Борисенко О. М., Логвинков С. М., Шабанова Г. М. Екологічно безпечна технологія виробництва шпинельвміщуючих матеріалів. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2020* : матеріали XXIII міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 17-18 грудня 2020 р. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. С. 22–23.

34. Логвинков С. М., Борисенко О. Н., Цапко Н. С., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Шумейко В. Н., Гапонова Е. А. Расчетная оценка степени сложности субсолидусного строения трехкомпонентных физико-химических систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія.* 2020. № 2 (4). С. 57–67. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.08>.

35. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ostapenko I. A. Thermodynamics of phase transitions in the subsolidus domain of the FeO–MgO–TiO₂ system. *Питання хімії та хімічної технології*. 2021. No 1 (134). P. 12–15. DOI:<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-12-15>.

36. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи MgO – FeO – TiO₂. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2021. Т. 32 (71), № 1, Ч. 2. С. 45–49. DOI:<https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.1-2/08>.

37. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Івашура М. М., Івашура А. А. Субсолідусна будова системи MgO – FeO – Al₂O₃. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2021. № 1 (7). С. 59–64. DOI:<https://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.01.09>.

38. Borisenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Mirgorod O. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Reactions Limiting the Subsolidus Structure of the System MgO-Al₂O₃-FeO-TiO₂. *Materials Science Forum Submitted*. 2021. Vol. 1038. P. 177–184. DOI:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.177>.

39. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Шумейко В. М. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи MgO – Al₂O₃ – TiO₂. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2021. № 1 (5). С. 18–23. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.01.03>.

40. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Ivashura A. The degree of complexity of the subsolidus structure of three-component systems MgO-Al₂O₃-FeO, MgO-Al₂O₃-TiO₂, MgO-TiO₂-FeO, Al₂O₃-TiO₂-FeO. *Chemical Technology and Engineering. Proceedings : 3rd International Scientific Conference, Lviv, June 21-24th, 2021*. Lviv : Lviv Polytechnic National University, 2021. P. 124–125.

41. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А. Аналіз евтектичних точок полікомпонентних перетинів системи MgO – Al₂O₃ –

FeO – TiO₂. *Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості* : тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції. Харків : ДІСА ПЛЮС, 2021. С. 22–23.

42. Борисенко О. М. Екологічна складова виробництва периклазошпінельних вогнетривів для футерування цементних обертових печей. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : збірник наукових статей XVII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Харків, 13-17 вересня 2021 р. Харків, 2021. С. 37–42.

43. Івашура А. А., Борисенко О. М., Логвінков С. М. Сталість як позитивна тенденція у виробництві. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении* : Материалы международной научно-технической конференции, г. Одесса, 22-24 сентября 2021 г. Одесса : Государственный университет «Одесская политехника», 2021. С. 43–46.

44. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз субсолідусної будови системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2021. № 3 (20). С. 45–50. DOI:<https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241046>.

45. Івашура А. А., Борисенко О. М., Савченко М. Ф., Дитиненко С. О. Аналіз сталого споживання і виробництва в Україні. *Periodical scientific journal «Grail of Science»*. 2021. № 9. С. 198–204. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.22.10.2021.33>.

46. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А., Шабанова Г. М., Івашура А. А. Особливості фазоутворення шпінельних сполук у системі MgO – Al₂O₃ – TiO₂ – FeO. *Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті* : тези доповідей 9 Міжнародної науково-технічної конференції, м. Харків, 17-19 листопада 2021 р. Харків : УкрДУЗТ, 2021. С. 201–202.

47. Borysenko O. M., Shabanova G. M., Logvinkov S. M., Ostapenko I. A. Thermodynamic Modeling of MgO-Al₂O₃-TiO₂ System. *China's Refractories*. 2021. Vol. 30, No 3. P. 17–22. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2021.03.004>.
48. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Остапенко І. А., Гапонова О. О. Периклазошпінельні вогнетриви модифіковані TiO₂. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2021. № 2 (6). С. 9–14. DOI:<https://doi.org/10.20998/2079-0821.2021.02.02>.
49. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Корогодська А. М., Остапенко І. А. Розрахунки та аналіз температур та складів евтектик полікомпонентних перетинів системи MgO–Al₂O₃–FeO–TiO₂. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць*. 2021. № 121. С. 113–120. DOI:<https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.12>.
50. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., Івашура М.М. Аналіз процесів фазоутворення в системі Al₂O₃ – FeO – TiO₂ на основі електронно-мікроскопічних досліджень. *Periodical scientific journal «Grail of science»*. 2022. № 14–15. С. 280–286. DOI:<https://doi.org/10.36074/grail-of-science.27.05.2022.050>.
51. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М. Система MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ – основа для створення сучасних периклазошпінельних матеріалів. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : матеріали міжнародної науково-практичної конференції присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 67.*
52. Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M., Ivashura A. A., Korohodska A. M. Thermodynamics of phase equilibria in the FeO – TiO₂ – Al₂O₃ system. *China's Refractories*. 2022. Vol. 31, No 2. P. 40–44. DOI:<https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2022.02.008>.
53. Borysenko O., Logvinkov S., Shabanova G., Pitak Y., Ivashura A., Ostapenko I. Subsolidus structure of the MgO – Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system.

Chemistry & Chemical Technology. 2022. Vol. 16, No 3. P. 367–376.
DOI:<https://doi.org/10.23939/chcht16.03.367>.

54. Борисенко О. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М., Остапенко І. А. Особливості виробництва сучасних периклазошпінельних матеріалів на основі системи $MgO - Al_2O_3 - FeO - TiO_2$. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку фундаментальних, прикладних, загальнотехнічних та безпекових наук*: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції, м. Київ, 29 червня 2022 р. Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2022. С. 32–34.

55. Спосіб виготовлення периклазошпінельного вогнетриву: пат. 151410 Україна. № u202105265; заявл. 17.09.2021; опубл. 20.07.2022, Бюл. № 29.

56. Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М. Аналіз об'ємних змін у вогнетривких матеріалах під час випалу та експлуатації. *Здобутки та досягнення прикладних та фундаментальних наук XXI століття*: матеріали III Міжнародної наукової конференції, м. Черкаси, 29 липня, 2022 р. Вінниця: Європейська наукова платформа, 2022. С. 134–135.