

М.И. Рыщенко, Я.Н. Питак, Е.Ю. Федоренко, М.Ю. Лисюткина, О.А. Бурик

СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМИЧЕСКИ И ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ КЕРАМИКИ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

В работе показано, что необходимым условием получения высокоресурсной керамики, способной эффективно работать в условиях одновременного воздействия агрессивных сред, повышенных температур и давления, резких колебаний температуры является наличие в керамике комплекса таких фаз как тиалит, муллит, кордиерит и магневая шпинель. Рассмотрено строение системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, в материалах на основе которой наиболее вероятно формирование заданных фаз. Установлена возможность протекания сопряженной реакции между ортотитанатом магния и кордиеритом с образованием форстерита, магневой шпинели и дититаната магния, что свидетельствует о перестройке коннод в тройной подсистеме $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре ниже 1733 К. На основании полученных данных осуществлено разбиение исследуемой системы на элементарные тетраэдры в области температур до 1733 К. Приведены сведения о длинах коннод, объемах, степени асимметрии и температурах эвтектик элементарных тетраэдров системы, построен топологический граф их взаимосвязи, а также представлены геометро-топологические характеристики фаз системы. На основе полученных данных обоснован выбор областей составов для производства огнеупорных, термически и химически стойких материалов.

Ключевые слова: строение системы; геометро-топологические характеристики; термодинамический анализ; тиалит; муллит; кордиерит; шпинель.

Введение

Создание и развитие целого ряда новых областей науки и техники, интенсификация традиционных процессов в таких важнейших отраслях, как металлургия, химическая технология, машиностроение, электротехника, космическая и ядерная техника, и атомная энергетика, требует разработки новых керамических материалов, обладающих комплексом уникальных эксплуатационных свойств – химической и термической стойкостью, механической прочностью, жаростойкостью и др.

Термически и химически стойкие керамические материалы незаменимы при футеровке резервуаров, кислотных башен, варочных котлов в гидролизных и целлюлозно-обрабатывающих производствах, при изготовлении насадочных изделий для заполнения объема реакционных колонн, оснащения насосов для перекачки агрессивных жидкостей и т.д. Керамические материалы, используемые для физической и химической фильтрации обладают высокими показателями указанных свойств и являются более предпочтительными в эксплуатации по сравнению с полимерами, металлами и сплава-

ми, ресурс использования которых ограничен достигнутыми физическими границами [1].

В связи с этим, создание новых высокоресурсных керамических материалов, обладающих одновременно высокими показателями термостойкости, механической прочности, химической стойкости и жаропрочности, является актуальной научно-прикладной задачей.

Систему $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ и ее подсистемы рассматривали преимущественно с точки зрения производства огнеупоров и термостойкой керамики технического назначения [2,5–7]. С позиций химически и термически устойчивых керамических материалов эта система представляет интерес благодаря возможности синтеза кристаллических фаз, обладающих высокой прочностью, относительно невысоким ТКЛР и устойчивостью к действию большинства агрессивных агентов (табл. 1) [8,9]. Сравнительный анализ основных свойств некоторых фаз системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ позволяет сделать вывод о том, что такие кристаллические фазы, как кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), тиалит (Al_2TiO_5), шпинель (MgAl_2O_4), муллит ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), как отдельно, так и в композиции, в той или иной

степени могут улучшить показатели прочности, химической и термической стойкости керамики. Синтез указанных фаз является необходимым условием получения высокоресурсной керамики, способной эффективно работать в условиях одновременного воздействия агрессивных сред, повышенных температур и давления, резких колебаний температуры, что позволит расширить области применения таких материалов в нефтяной промышленности и химическом машиностроении [3,8].

Исходя из вышеизложенного, для создания научно-обоснованной технологии химически и термически стойкой керамики необходимо детальное изучение системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с целью выбора таких ее областей, где предпочтительно образование комплекса вышеуказанных фаз при пониженной температуре термобработки [2-4].

Целью настоящей работы явилось уточнение субсолидусного строения системы с привлечением термодинамических расчетов и обоснование выбора областей оксидных композиций, обеспечивающих создание термически и химически стойких керамических материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Экспериментальная часть

Для анализа вероятности реакций образования кристаллических фаз проводили расчет свободной энергии Гиббса (DG) по уравнениям, приведенным в работах [10,11]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0; \quad (1)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right); \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a(\ln T - \ln 298) + \Delta b(T - 298) - \frac{1}{2}\Delta c\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right). \quad (3)$$

Исходные термодинамические константы соединений заимствованы из справочной литературы [4,10,11].

Степень асимметрии (K) элементарных тетраэдров оценивали как отношение максимальной (L_{max}) к минимальной (L_{min}) длин ребра

$$K = L_{max}/L_{min}. \quad (4)$$

В связи с использованием в расчетах барицентрических координат и элементов евклидовой геометрии длины коннод элементарных тетраэдров (L) рассчитывали по формуле, приведенной в работе [10]

$$L^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + (T_2 - T_1)^2 + (x_2 - x_1)(y_2 - y_1) + (x_2 - x_1)(z_2 - z_1) + (x_2 - x_1)(T_2 - T_1) + (y_2 - y_1)(z_2 - z_1) + (y_2 - y_1)(T_2 - T_1) + (z_2 - z_1)(T_2 - T_1), \quad (5)$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 – координаты (концентрации компонентов) сосуществующих пар фаз. Данные по косоугольным координатам фаз систем, необходимые для расчетов, приведены в табл. 4.

Для иллюстрации взаимосвязи элементарных тетраэдров системы использовали метод топологических графов, описанный в работе [10]. Количество ребер графа (R) вычисляли по формуле Эйлера (9)

$$R = \frac{z_1 + 2z_2 + 3z_3 + 4z_4}{2},$$

Таблица 1

Свойства некоторых фаз системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Соединение	Сингония	ТКЛР·10 ⁻⁶ , град ⁻¹	Плотность, кг/м ³	Твердость по Маосу	Растворимость	
					в кислотах по ГОСТу 473.1, %	в щелочах по ГОСТу 473.2, %
$\alpha-Al_2O_3$	тригональная	5,70	3950	9	99,20	99,00
$Al_6Si_2O_{13}$	ромбическая	6,20	3360	6-7	99,99	–
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	ромбическая	2,00	2513	7-7,5	99,48	99,47
$MgAl_2O_4$	кубическая	8,00	3580	8	–	–
$MgTi_2O_5$	кубическая	3,60	3200	8	–	–
$\alpha-Al_2TiO_5$	ромбическая	-1,90	3710	7-7,5	99,20*	99,30
TiO_2 (рутил)	тетрагональная	9,19	4235	6-6,5	99,00**	99,00**
MgO	кубическая	12,00	3580	8	–	–
SiO_2 (кварц)	тригональная	9,60	2650	7	–	–

Примечание: * – растворяется в концентрированной серной кислоте при 100°C; ** – растворяется в концентрированных кислотах и щелочах, плавиковой кислоте.

где z – количество вершин данной степени.

Объемы элементарных тетраэдров (V_i) рассчитывали с учетом барицентрических координат путем решения определителя (8) [10,11]

$$V_i = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix}, \quad (8)$$

где X_1, Y_1, Z_1 – содержание оксидов в соединениях, составляющих элементарный тетраэдр.

Вероятность существования фаз в рассматриваемом концентрационном тетраэдре рассчитывали по формуле

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{n \cdot V_0}, \quad (9)$$

где $\sum V_i$ – суммарный объем элементарных тетраэдров, в которых находится данная фаза; V_0 – объем концентрационного тетраэдра; n – число компонентов в системе, в нашем случае $n=4$.

Учитывая, что в точке эвтектики текущие температуры кривых ликвидуса для всех компонентов системы равны, расчет температуры и состава эвтектики для четырехкомпонентных систем производили путем решения системы уравнений (7), согласно методу, предложенному А.С. Бережным [10]

$$\begin{cases} T_1 = T_{пл.1} / (1 - \ln(X_1)/N_1) = \\ = T_2 = T_{пл.2} / (1 - \ln(X_2)/N_2), \\ T_2 = T_{пл.2} / (1 - \ln(X_2)/N_2) = \\ = T_3 = T_{пл.3} / (1 - \ln(X_3)/N_3), \\ T_3 = T_{пл.3} / (1 - \ln(X_3)/N_3) = \\ = T_4 = T_{пл.4} / (1 - \ln(X_4)/N_4), \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1. \end{cases} \quad (7)$$

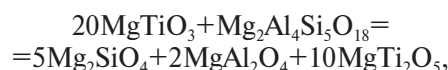
Расчет геометро-топологических характеристик фаз системы проводили с использованием программ, разработанных на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ».

Результаты и их обсуждение

Первый вариант условной тетраэдрации системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ вблизи границы ликвидуса приведен А.С. Бережным в моно-

графии «Многокомпонентные системы окислов» [4]. При разбиении системы на элементарные тетраэдры им допущено сосуществование следующих пар фаз, образующих коннды в трехмерном пространстве: $Al_2TiO_5-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, $MgTi_2O_5-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, $Al_2TiO_5-Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$. При этом система разбивается на 15 элементарных тетраэдров.

При рассмотрении строения системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в области $MgTiO_3-Mg_2Al_4Si_5O_{18}-Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5$ нами установлена возможность протекания сопряженной реакции



для которой определена температурная зависимость свободной энергии Гиббса (рис. 1).

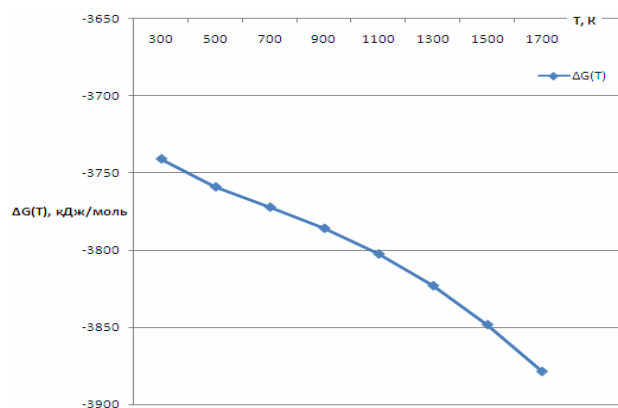


Рис. 1. Температурная зависимость свободной энергии Гиббса

Свободная энергия Гиббса изменяется от -3741 кДж/моль (при 300 К) до -3879 кДж/моль (при 1700 К). Таким образом, в рассматриваемом интервале температур титанат магния реагирует с кордиеритом, а комбинация фаз $Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5$ образует “заполненный контур” (рис. 2).

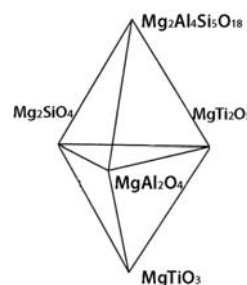


Рис. 2. Элементарные тетраэдры в области $MgTiO_3-Mg_2Al_4Si_5O_{18}-Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5$ системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Таким образом, рассматриваемая область системы разбивается на 2 элементарных тетраэдра $Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5-MgTiO_3$ и $Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Авторами [12,13] установлено, что в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в области существования фаз шпинель – муллит – кордиерит – корунд при температуре ниже 1733 К коннода шпинель – муллит исчезает, и появляется коннода сапфирин – корунд.

Учитывая литературные данные и результаты собственных исследований, в системе $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ установлено наличие следующих коннод во внутреннем пространстве системы (табл. 2).

При разбиении системы учтены 14 фаз: 4 оксида, 8 бинарных и 2 тройных соединения. Результат тетраэдрации системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в области температур ниже 1733 К проиллюстрирован на рис. 3.

Нами рассчитаны относительные объемы, степени асимметрии и минимальные температуры появления расплава элементарных тетраэдров системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ (табл. 3). Анализ полученных данных позволил сделать следующие выводы: наиболее технологичными, с учетом данных об объемах элементарных тетраэдров и степеней асимметрии, являются композиции тетраэдров $M_2S-MT_2-MA-M_2A_2S_5$

($\Delta V, \%_o=168$ и $K=1,91$), $M-M_2S-M_2T-MA$ ($\Delta V, \%_o=152$ и $K=1,68$), $MS-M_2A_2S_5-T-S$ ($\Delta V, \%_o=140$ и $K=3,4$), $MA-MT_2-AT-M_2A_2S_5$ ($\Delta V, \%_o=97$ и $K=1,98$).

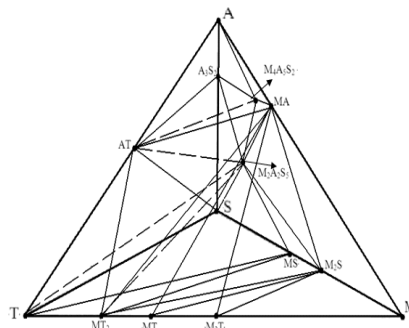


Рис. 3. Положение элементарных тетраэдров системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в концентрационном тетраэдре

Для получения огнеупорных материалов представляют интерес композиции, расположенные в непосредственной близости к огнеупорным соединениям и ребрам элементарных тетраэдров $M-M_2S-M_2T-MA$ ($T_3=1791$ К), $AT-A_3S_2-M_4A_5S_2-A$ ($T_3=1729$ К) и $AT-MA-M_4A_5S_2-A$ ($T_3=1725$ К).

Для получения термически и химически стойкой керамики наиболее перспективными

Таблица 2

Характеристика внутренних коннод системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$

Коннода	Температуры эвтектик T_i , К	Состав эвтектик, мол. %		Длины коннод L , %
		1-й компонент	2-й компонент	
$TiO_2-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1702	46,0	54,0	838
$Al_2TiO_5-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1728	15,4	84,6	510
$MgTi_2O_5-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1711	36,8	63,2	717
$Al_2TiO_5-Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$	1740	16,4	83,6	363

Таблица 3

Элементарные тетраэдры системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ их объемы, степени асимметрии и температуры эвтектик

№	Тетраэдр	Объем тетраэдра $\Delta V, \%_o$	Степень асимметрии, К	Температура эвтектики, К
1	$M-M_2S-M_2T-MA$	152	1,68	1791
2	$M_2S-M_2T-MA-MT$	52	1,49	1689
3	$M_2S-MA-MT-MT_2$	41	5,77	1677
4	$M_2S-MT_2-MA-M_2A_2S_5$	168	1,91	1693
5	$M_2S-MS-MT_2-M_2A_2S_5$	48	4,21	1626
6	$MT_2-AT-M_2A_2S_5-T$	58	4,17	1653
7	$AT-MA-MT_2-M_2A_2S_5$	97	1,98	1695
8	$AT-MA-M_4A_5S_2-M_2A_2S_5$	8	3,86	1697
9	$AT-A_3S_2-M_4A_5S_2-M_2A_2S_5$	28	2,85	1700
10	$AT-A_3S_2-M_4A_5S_2-A$	16	2,45	1729
11	$AT-A_3S_2-S-M_2A_2S_5$	43	2,95	1673
12	$MS-MT_2-M_2A_2S_5-T$	42	4,34	1574
13	$AT-MA-M_4A_5S_2-A$	29	3,32	1725
14	$MS-M_2A_2S_5-T-S$	140	3,4	1504
15	$AT-M_2A_2S_5-T-S$	78	3,4	1603

являются композиции областей системы, находящихся в границах элементарных тетраэдров

$MA-MT_2-AT-M_2A_2S_5$ ($T_3=1695$ K),
 $A_3S_2-AT-M_4A_5S_2-M_2A_2S_5$ ($T_3=1700$ K),
 $A_3S_2-M_2A_2S_5-AT-S$ ($T_3=1673$ K),
 $AT-A_3S_2-M_4A_5S_2-A$ ($T_3=1729$ K) и
 $AT-MA-M_4A_5S_2-A$ ($T_3=1706$ K).

Учитывая необходимость уменьшения энергоемкости керамического производства, преимущество при выборе области составов для экспериментальных исследований отдано композициям с пониженной температурой спекания, положение которых в системе ограничено областью концентраций тетраэдра $MA-MT_2-AT-M_2A_2S_5$ с температурой эвтектики 1695 K. В этой области сосуществуют фазы с низкими значениями ТКЛР (тиалит, кордиерит, дититанат магния), нерастворимые в различных агрессивных средах (шпинель, кордиерит, тиалит, муллит), синтез которых в керамических материалах позволит получить высокоресурсные термически и химически стойкие изделия с указанными выше свойствами. Следует отметить, что тетраэдр $MA-MT_2-AT-M_2A_2S_5$ отличается большим элементарным объемом ($\Delta V=97\%$) и малой степенью асимметрии ($K=1,98$), что делает композиции данного тетраэдра наиболее технологичными, так как небольшие изменения концентраций компонентов не повлияют на воспроизводимость фазового состава и свойств ма-

териала.

Для построения топологического графа, характеризующего взаимосвязь элементарных тетраэдров системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, по формуле Эйлера (6) рассчитано количество ребер графа $R=18$. Изображение графа представлено на рис. 4, из чего видно, что граф взаимосвязи элементарных тетраэдров системы плоский, без “ложных” пересечений ребер; “вставные” тетраэдры отсутствуют. В системе имеется 18 комбинаций по 3 фазы, не следующие непосредственно из составляющих ее трехкомпонентных подсистем системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Геометро-топологическая характеристика фаз системы представлена в табл. 4.

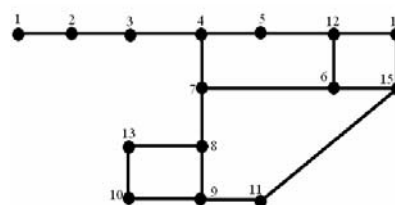


Рис. 4. Топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

С наибольшим количеством фаз сосуществуют кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (10), муллит $MgAl_2O_4$ (9), тиалит Al_2TiO_5 (8), форстерит Mg_2SiO_4 (7), карроит $MgTi_2O_5$ (7), и эти же фазы в рассматриваемом концентрационном тетраэдре обладают наибольшей вероятностью существования. Поэтому, учитывая температуры их пла-

Таблица 4

Характеристика фаз системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Фазы	Количество атомов	Молекулярная масса, г/моль	Содержание, мол. %				Количество фаз, с которыми сосуществует	Количество тетраэдров, в которых присутствует	Объем существования, $\Sigma V, \%$	Вероятность существования, ω_1	Температура плавления, $T_{пл}, K$
			MgO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2					
MgO	2	40,31	100	0	0	0	3	1	152	0,038	3098
Al_2O_3	5	101,96	0	100	0	0	4	2	45	0,011	2316
TiO_2	3	79,90	0	0	100	0	5	4	318	0,08	2143
SiO_2	3	60,08	0	0	0	100	5	3	261	0,065	1999
$\alpha-Al_2TiO_5$	8	181,86	0	56,2	43,8	0	8	8	357	0,09	2133
$Al_3Si_2O_{13}$	18	426,05	0	71,8	0	28,2	5	3	87	0,022	2123
Mg_2SiO_4	7	140,71	57,3	0	0	42,7	7	5	461	0,115	2163
$MgSiO_3$	5	100,39	40,2	0	0	59,8	5	3	230	0,058	Инк. пл. 1830
$MgTi_2O_5$	8	200,11	20,1	0	79,9	0	7	6	454	0,11	1925
$MgTiO_3$	5	120,21	33,3	0	66,7	0	4	2	93	0,023	1903
Mg_2TiO_4	7	160,52	50,3	0	49,7	0	4	2	204	0,051	2005
$MgAl_2O_4$	7	142,27	28,3	71,7	0	0	9	7	547	0,137	2378
$Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$	39	791,22	20,4	64,4	0	15,2	5	4	81	0,02	Инк. пл. 1748
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	29	584,97	13,8	34,9	0	51,3	10	10	710	0,18	Инк. пл. 1738

ления, можно заключить, что составы на основе этих фаз более предпочтительны с точки зрения технологичности для разработки высокотемпературных материалов.

Выводы

Изучена ранее не исследованная область $MgTiO_3-Mg_2Al_4Si_5O_{18}-Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5$ системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Установлено, что конноды $MgTiO_3-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ не существует, а фазы $Mg_2SiO_4-MgAl_2O_4-MgTi_2O_5$ образуют “заполненный контур”, поэтому данная область разбивается на два элементарных тетраэдра, для которых рассчитаны степени асимметрии, объемы и температуры плавления эвтектик.

Определены геометро-топологические характеристики фаз системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, построен топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров, определены их элементарные объемы, степень асимметрии и температуры эвтектик элементарных тетраэдров. Сравнительный анализ полученных данных позволил выявить наиболее технологичные области составов для производства высокоресурсной функциональной керамики, которые находятся в пределах тетраэдров:



(для огнеупоров) и $A_3S_2-M_2A_2S_5-AT-S$ (для термически и химически стойких материалов).

Результаты исследований строения системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ также будут полезны для создания новых полифункциональных композиционных материалов и технологий, а также для повышения эксплуатационных характеристик и сроков службы разных видов существующей высокотемпературной технической керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and properties*: 2 edition / Chief editor S. Shigeyuki // Academic Press, 2013. – 1258 p.
2. Бережной А.С., Гулько Н.В. О субсолидусном строении системы $CaO-MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ // Сборник научных трудов УНИИО. – 1961. – Вып. 5 (141). – С.65-78.
3. *Керамика для машиностроения* / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 542 с.
5. Сорокина Е.В., Прутицков Д.В., Сорокина Л.В. Исследование синтеза муллито-тиалитовых огнеупорных материалов // *Металлургия*. – 2011. – Вып.24. – С.91-97.
6. *Керамические кордиеритсодержащие термостойкие материалы технического назначения* / К.Б. Подболотов,

А.Т. Волочко, Е.М. Дятлова, Д.Н. Яшеня // *Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы*. – Минск: Беларус навука, 2013. – С.248–259.

7. Прохоров И.Ю. Тиалит // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2005. – № 1. – С.20-28.

8. Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // *Огнеупоры*. – 1985. – № 6 – С.24-31.

9. Бетехтин А.Г. Курс минералогии : учебное пособие. – М.: КДУ, 2007. – 721 с.

10. *Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник в 2 ч.* / Федоренко О.Ю., Питак Я.М., Рищенко М.І. та ін.; за ред. М.І. Рищенко. – Ч.2. Фізико-хімічні системи і фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – 326 с.

11. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Изд. лит. по стр-ву, 1972. – 351 с.

12. Smart R.M., Glasser F.P. The subsolidus phase equilibrium and melting temperature of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Composition // *Ceram. Internac.* – 1981. – Vol.7. – № 3. – P.9-97.

13. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наукова думка, – 1988. – 200 с.

Поступила в редакцию 14.04.2015

THE STRUCTURE OF THE SYSTEM

$MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ AND ITS IMPORTANCE FOR THE PRODUCTION OF THERMALLY AND CHEMICALLY RESISTANT CERAMIC

M.I. Ryschenko, Y.N. Pitak, E.Y. Fedorenko, M.Y. Lisyutkina, O.A. Burik

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkov, Ukraine

The paper shows that the presence of such phases as tialite, mullite, cordierite, and magnesium spinel is required in order to obtain high resource ceramics that is able to work effectively under the conditions of the simultaneous effects of corrosive environments, high temperatures and pressure, sudden changes in temperature. The structures of the system $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ are examined in the materials in which the formation of defined phases is probably. The coupled reaction between magnesium orthotitanate and cordierite with the formation of forsterite, magnesium spinel and magnesium diititanate may occur. This reflects the tie lines rearrangement in in the ternary subsystem $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at temperatures below 1733 K. The data on the lengths of tie lines, volumes, the asymmetry degree and the eutectic temperature of elementary tetrahedrons are given. The topological graph of their relationships is built; the geometric-topological characteristics of the phases of this system are presented. The choice of oxides compositions areas for the production of refractory, thermally and chemically resistant materials is justified based on the results obtained.

Keywords: geometric-topological characteristics; thermodynamic analysis; tialite; mullite; cordierite; magnesium spinel.

REFERENCES

1. Somiya S., *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*, Academic Press, USA, 2013. 1258 p.
2. Berezhnoy A.S., Gul'ko N.V. O subsolidusnom stroenii sistemy $CaO-MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ [About sub-solidus struc-

- tured oxides system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. *Sbornik Nauchnykh Trudov UNIIO*, 1961, vol. 5, pp. 65-78. (in Russian).
3. Garshin A.P., Gropyanov V.M., Zayzev G.P., Semenov S.S., *Keramika dl'a mashinostroeniya* [Ceramics for engineering]. Nauchtechlitzdat, Moscow, 2003. 384 p. (in Russian).
 4. Berezhnoy A.S., *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxides system]. Naukova dumka, Kiev, 1970. 542 p. (in Ukrainian).
 5. Sorokina E.V., Prutzkov D.V., Sorokina L.V., *Issledovanie sinteza mulito-tialitovykh ogneupornykh materialov* [Investigation on synthesis of refractory materials containing tialite and mullite]. Metalurgiya, Zaporizhzhya, 2011. 97 p. (in Ukrainian).
 6. Podbolotov K.B., Volochko A.T., Dyatlova E.M., Yashenya D.N., *Keramicheskie kordieritsoderzhaschie termostoykie materialy technicheskogo naznacheniya* [Ceramic heat-resistant materials containing cordierite for technical purposes]. Belarus navuka, Minsk, 2013. 259 p. (in Belarusian).
 7. Prochorov I.Yu. Tialit [Tialite]. *Ogneupory i Technicheskaya Keramika*, 2005, no. 1, pp. 20-28. (in Russian).
 8. Tarasovskiy V.P., Lukin E.S. Titanat alyuminiya—metody polucheniya, mikrostruktura, svoystva [Aluminum titanate: methods of preparation, microstructure, and properties]. *Ogneupory*, 1985, no. 6, pp. 24-31. (in Russian).
 9. Betechtin A.G., *Kurs mineralogii* [Mineralogy course]. KDU, Moscow, 2007. 721 p. (in Russian).
 10. Fedorenko O.Yu., Pitak Ya.M., Rischenko M.I., *Chimichna tekhnologiya tugoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh* [Chemical technology of refractory non-metal and silicate materials in examples and problems]. NTU «ChPI», Kharkiv, 2013. 326 p. (in Ukrainian).
 11. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P., *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Izdatel'stvo literatury po stroitel'stvu, Moscow, 1972. 351 p. (in Russian).
 12. Smart R.M., Glasser F.P. The subsolidus phase equilibria and melting temperature of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ composition. *Ceramics International*, 1981, vol. 7, no. 3, pp. 9-97.
 13. Berezhnoy A.S., *Mnogokomponentnye schelochnye oksidnye sistemy* [Multicomponent alkaline oxide systems]. Naukova dumka, Kiev, 1988. 200 p. (in Russian).