

С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук, ст. научн. сотруд.
Н.К. ВЕРНИГОРА, канд. техн. наук, ст. препод., НТУ «ХПИ»,
И.А. ОСТАПЕНКО, канд. техн. наук, ген. директор,
ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ – ИНСТРУМЕНТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

У роботі аналізуються закономірності наноструктурування гетерогенних оксидних матеріалів за рахунок особливостей перебігу твердофазних обмінних реакцій. Надано стислий аналіз розвитку знань про коливальні хімічні реакції, представлені приклади застосування закономірностей перебігу твердофазних обмінних реакцій в технології тугоплавких неметалевих матеріалів.

Conformities to law are in-process analysed nano-structuring of hetero-phase oxide materials due to the features of flowing solid-phase exchange reactions. The short analysis of development of knowledge is given about shake chemical reactions, the examples of application of conformities to law of flowing solid-phase exchange reactions are presented in technology of refractory non-metal materials.

В технологии тугоплавких неметаллических материалов области самостоятельного применения нанодисперсных порошков ограничены. Использование же нанодисперсных порошков в качестве компонентов для получения массивных образцов материалов или непосредственно изделий, – предполагает проведение ряда технологических операций (смешение, компактирование, физико-химическая обработка, обжиг), которые существенно осложнены высокой дисперсностью и не сохраняют наноразмерный уровень частиц в конечном материале. Для конструкционных керамических и тугоплавких неметаллических материалов технико-экономически обоснованнее представляется разрабатывать способы организации нано- и ультрадисперсных элементов структуры в конечном поликомпонентном фазовом составе материала. Некоторые подобные способы разработаны на основе проведения реакций синтеза и диспропорционирования оксидных соединений в фазовом составе материала для повышения его функциональных возможностей: синтез титалинта (Al_2TiO_5) и его диспропорционирование для снижения температуры спекания, а также увеличения термостойкости и создания эффекта объемно-деформационного упрочнения; синтез муллита ($Al_6Si_2O_{13}$) для проявления

эффекта самоорганизации материала благодаря морфологическим особенностям роста кристаллов; повышение высокотемпературной прочности огнеупорных бетонов за счет синтеза алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) и образования ее твердых растворов с корундом (Al_2O_3), проходящих с увеличением объема; препятствие росту зерен корунда и закрепление межфазных границ за счет синтеза алюмомагнезиальной шпинели в конструкционной корундовой керамике; организация метастабильного фазового состава материала при температурах выше $1580\text{ }^\circ\text{C}$ за счет диспропорционирования циркона ($ZrSiO_4$) и регулирования соотношения полиморфных модификаций диоксида циркония.

Обменные твердофазные реакции в технологической практике лишь начинают осваиваться в силу более сложного механизма протекания [1 – 3]. Этот тип твердофазных взаимодействий подчиняется общим закономерностям протекания химических реакций [4], но имеет особенности из-за пониженной диффузионной подвижности фаз в твердом материале и наличия межфазных границ. Обменные твердофазные реакции для освоения методов наноструктурирования тугоплавких оксидных материалов представляют новый рубеж на пути познания вещества через взаимосвязь «дисперсность – прекурсор – состав – структура – свойства». Перспективы в реализации твердофазных обменных реакций определены более значительным количеством компонентов в них участвующих с соответствующей комбинаторикой сочетаний фаз и сопряжением элементарных стадий взаимодействия в процессе достижения состояния равновесия.

В работе анализируются закономерности наноструктурирования гетерофазных оксидных материалов за счет особенностей протекания твердофазных обменных реакций (ТОР).

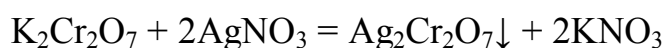
Обменные реакции обусловили бурное развитие многих областей естественных наук и рождение междисциплинарного направления научных исследований – синергетики. Этому способствовало обнаружение возможности их периодического (колебательного, осциллирующего) характера протекания с проявлением процессов самоорганизации и формированием диссипативных структур [5].

Подчинение ТОР общим закономерностям протекания обменных реакций подтвердилось впервые при экспериментальных исследованиях материалов, фазовый состав которых принадлежит системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [6].

В этой связи представляется рациональным дать краткий анализ разви-

тия знаний о колебательных химических реакциях.

Колебательные химические реакции являются своеобразной экзотикой, по данным [7] известно всего около 300 таких реакций. Однако, наблюдали их с давних пор, когда понимание химических процессов было эвристичным. Так, в конце XVII века Роберт Бойль наблюдал периодические вспышки при окислении паров фосфора. Другая колебательная реакция наблюдалась в 1896 г. Рафаэлем Лизегангом при экспериментах с фотореактивами: подогретый раствор желатина, содержащий бихромат калия, был налит на стеклянную пластинку и после охлаждения обработан раствором азотнокислого серебра. Хорошо известная обменная реакция



в условиях эксперимента приводила к когерентному (согласованному) поведению большого числа молекул, которые при выпадении осадка обеспечивали самоорганизацию и образовывали на пластинке структуры в виде концентрических колец.

Явление самоорганизации наблюдали и в строго физических процессах. В частности, при нагреве тонкого слоя жидкого масла в плоской кювете Анри Бенар наблюдал в 1900 г. образование динамической структуры, разбивающей весь слой масла на совокупность шестиугольных ячеек в результате конкурентности процессов теплопроводности и конвекции при достижении определенного градиента температур.

Возможность колебательных химических реакций следовала с 1910 г. из анализа решений системы дифференциальных уравнений Альфреда Лотки, однако, математические модели были гипотетическими, не предусматривали экспериментального подтверждения. Вместе с тем, эти уравнения оказались аналогичными выведенным в 1920 г. итальянским математиком Вито Вольтерра для случая экологического баланса «хищник – жертва», объединенных единой пищевой цепью. Гораздо позднее стало понятно значение и применимость уравнения Вольтера-Лотки в кинетике автокатализа химических взаимодействий, реализующегося за счет сопряжения в едином массообменном процессе стадий с участием катализатора и/или ингибитора.

В 1921 г. У. Брей описал жидкофазную колебательную реакцию разложения пероксида водорода, катализируемого йодатом. Механизм реакции осложнен выделением кислорода, но осознан У. Бреем во взаимосвязи с прогнозом А. Лотки, хотя еще более 40 лет не привлекал внимания специалистов

из-за недостаточного развития методов исследований сложных механизмов реакций. По аналогичным реакциям известны имена исследователей Либавски, Раушер, Бриггс.

В 1950 г. известный химик Борис Павлович Белоусов проводил эксперименты в гомогенном растворе по окислению лимонной кислоты броматом калия, процесс которого катализировался ионной парой $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$. В процессе взаимодействия периодически изменялась окраска раствора за счет изменения концентрации промежуточных продуктов, в связи с чем подобные реакции в последующем назвали химическими часами. В 1958 г. Белоусов опубликовал результаты экспериментов в малотиражном и неспециализированном сборнике по радиационной медицине. Поэтому эта реакция не привлекла внимания физико – химиков и стала известна позднее благодаря исследованиям молодого аспиранта физического факультета МГУ Анатолия Марковича Жаботинского [8, 9]. Отказ Белоусова от выполнения совместных исследований побудил Жаботинского усовершенствовать методики проведения с применением малоновой, броммалоновой кислотами и другими аналогичными реактивами, а при анализе механизма процесса – применять элементы физической теории автоволновых процессов. Благодаря работам Жаботинского реакция Белоусова вызвала информационно-исследовательский бум физико-химиков всего мира, колебательные процессы получили признание при реализации в химически активных средах, а реакция стала именной «Белоусова-Жаботинского». Пространственно-временные структуры в периодических реакциях могут быть очень разнообразны и динамичны – расслоение на чередующиеся разноцветные и разнотолщинные диски столба раствора, «дышащие» страты и спиралевидные вихри, автоволны раскручивающихся дуг разных цветов в сочетании со взаимнообъединяющимися концентрическими кольцами и др.

Отправная точка для понимания происходящих в колебательных реакциях процессов самоорганизации, явлений упорядочения и образования пространственно-временных диссипативных структур за счет неравновесности, исследования Ильи Романовича Пригожина в области необратимой термодинамики, начатые с анализа процессов термодиффузии. Исследования Нобелевского лауреата 1977 г. И. Пригожина (бельгийца русского происхождения) получили громадное развитие во всех областях естествознания, адаптированы совместно с Г. Николисом к химическим реакциям, созданы математические модели (осциллятор, орегонатор, брюсселятор и др.) для анализа

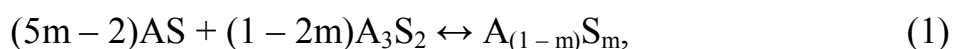
кинетики процессов, зародилась и получила развитие в трудах Германа Хакена синергетика (от греческого – совместное действие).

До недавнего времени в технологии тугоплавких неметаллических материалов ТОР не применяли, напротив, избегали разрабатывать новые материалы в концентрационных областях многокомпонентных оксидных систем, где наблюдались обменные взаимодействия. Причина существования неписанного канона – отсутствие возможности прогнозировать фазовый состав синтезируемых материалов из-за неизученности сложного механизма ТОР и неразработанность методологии его исследований. В отличие от колебательных реакций в растворах, периодическое развитие ТОР происходит при высоких температурах, исключающих прямое визуальное наблюдение и осложняющих измерения концентраций реагирующих веществ. Изучение ТОР сталкивалось с догматическими и порой неверными постулатами: «твердофазные реакции всегда идут до конца», «при реакциях веществ в твердом состоянии каталитические процессы невозможны», «активности веществ в твердом состоянии равны единице» и др. Толчком для активного исследования ТОР послужили эксперименты в 1970-х годах Р. Смарта и Ф. Глессера по созданию термостойких корундо – кордиеритовых материалов с повышенной температурой эксплуатации. При экспериментах была переоткрыта обратимая при 1460 °С ТОР между сапфирином и корундом с образованием алюмомagneзиальной шпинели и муллита, а также обнаружены еще две ТОР в высокоглиноземистой области системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и установлена частичная заторможенность их обратимости. Термодинамическими расчетами А.С. Бережного была спрогнозирована еще одна ТОР в этой системе, что послужило стимулом для разработок новых материалов учениками и последователями научной школы А.С. Бережного (Зобина Л.Д., Семченко Г.Д., Логвинков С.М., Кобызева Д.А.). К 1999 г. изучение твердофазных взаимодействий в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ привело к выводу о протекании в этой системе самоорганизующихся процессов, реализующихся через периодическое сопряжение ранее обнаруженных ТОР [10]. Продолжение исследований в этом направлении привело к установлению элементарных стадий твердофазных взаимодействий, механизмов реализации ТОР и синтеза тройных оксидных соединений этой системы – сапфирина и кордиерита. Было определено, что твердофазные реакции в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ не являются особым случаем колебательных процессов в химически активных средах и самоорганизация фазового состава с формированием диссипативных структур обна-

ружена в аналоговой системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [11]. Созданы методические основы для теоретического прогнозирования ТОР и изучения их сопряженности, предложен и апробирован в качестве основного метода экспериментального подтверждения протекания колебательных процессов в системах из тугоплавких оксидов высокотемпературной термогравиметрии и разработана концепция организации в синтезируемых оксидных материалах эффектов от протекания ТОР и их сопряжения [12].

Одним из важных эффектов является возможность наноструктурирования синтезируемого тугоплавкого оксидного материала за счет исчезновения исходных соединений и новообразования фаз – продуктов ТОР, которые проходят наноразмерный уровень дисперсности при температурах обратимости или при температурах сопряжения ТОР.

В бинарных оксидных системах единственным видом ТОР являются взаимодействия эвтектоидного, перитектоидного или смешанного эвтектоидно-перитектоидного типа. Именно последний тип взаимодействий детерминирует сложное субсолидусное строение одной из важнейших и длительно изучаемых в технологии тугоплавких неметаллических материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$:



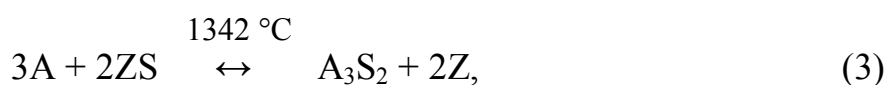
где A , S – сокращенная форма записи Al_2O_3 и SiO_2 , m – параметр нестехиометрии твердого раствора $A_{(1-m)}S_m$, который определяет и соотношение исходных ингредиентов при изменении значения в пределах от 0 до 1.

Наноструктурирование при реакциях перитектоидного типа реализуется при начале взаимодействия, т.е. фактически определено температурой обратимости ТОР. Однако, в реакциях типа (1) есть дополнительные резервы получения новообразований наноразмерного уровня дисперсности, т.к. механизм их взаимодействия зависит от двух параметров (температура, значение m), что приводит к формированию ограниченных твердых растворов в разных концентрационных областях системы. Такие твердые растворы имеют соответствующие концентрационно-температурные пределы метастабильного и лабильного существования. При попадании состава синтезируемого материала в лабильную область существования твердого раствора происходит его фазовый распад по спинодальному механизму с выделением наноразмерных новообразований – менее и более насыщенных двух твердых растворов,

составы которых определены областью лабильности, а количественное соотношение задано правилом рычага.

Спинодальный фазовый распад твердых растворов для наноструктурирования сплавов нашел традиционное применение для мартенситного упрочнения, а в технологии тугоплавких неметаллических материалов еще предстоит становление этого метода. Ограничена в бинарных оксидных системах и возможность сопряжения твердофазных реакций, которое может быть реализовано в единственном случае, когда образовавшееся бинарное оксидное соединение оказывается термодинамически стабильным лишь до определенной температуры, а выше – дипропорционирует.

В трехкомпонентных оксидных системах возрастает вариабельность механизмов образования сложных соединений, видов твердофазных химических реакций и способов наноструктурирования синтезируемых материалов. Возможность протекания ТОР появляется в трехкомпонентных системах уже при наличии двух бинарных оксидных соединений в различных подсистемах. В этом случае при температуре обратимости ТОР изменяется субсолидусное строение системы из-за перестройки коннод – отрезков прямых, соединяющих точки составов попарно сосуществующих комбинаций фаз. Графическая зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (T) для подобной ТОР пересекает температурную ось при температуре обратимости, отвечающую равновесию между исходными соединениями и продуктами взаимодействия, находящимися в ультрадисперсном состоянии. Дополнительные технологические перспективы появляются за счет возможности сопряжения ТОР, которое может реализовываться при незначительном усложнении трехкомпонентной системы – в одной подсистеме есть одно бинарное соединение, а в другой – два. Наглядно пояснить ситуацию удобно на конкретной системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, в двойных подсистемах которой имеются соединения AS , A_3S_2 и ZS (циркон $ZrSiO_4$, в формульной записи которого использовано сокращение $Z - ZrO_2$). В субсолидусной области этой системы термодинамически возможно развитие двух твердофазных реакций:



Реакция (2) отображает частный случай взаимодействия по механизму

реакции (1) при значении $m = 0$. Графические зависимости $\Delta G = f(T)$, упрощенные прямыми без указания конкретных значений ΔG и необходимые для пояснения, представлены на рисунке.

В низкотемпературной области доминирует ТОР (3) в обратном направлении протекания и над соответствующим отрезком зависимости $\Delta G = f(T)$ для этой реакции указаны сосуществующие фазы. Взаимодействие по реакции (2) выше 1187 К также возможно, но до 1448 К (температуры, отвечающей пересечению графических зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (2) и (3)) термодинамически менее предпочтительно. Образование комбинации фаз $A_3S_2 - Z$ возможно лишь выше 1615 К по ТОР (3) в прямом направлении протекания. Однако, такой анализ не учитывает возможности сопряжения реакций (2) и (3), а оно возможно за счет наличия общих стадий в механизме их массообменных процессов, на что указывает отсутствие противоречий правилу фаз Гиббса в суммарном взаимодействии по реакции:

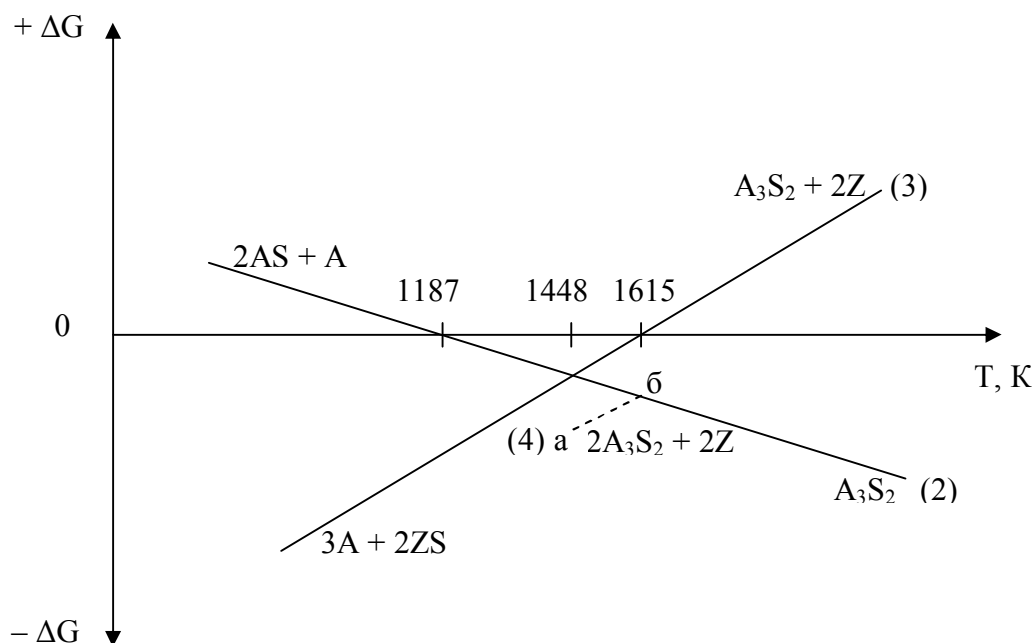
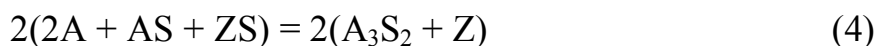


Рисунок – Сопряжение твердофазных реакций (2) и (3) в системе $ZrO_2 - A l_2O_3 - SiO_2$

Фактически сопряжение реакций лежит в основе процессов самоорганизации фаз в химически активной системе. В рассмотренном случае сопряжение может развиваться выше 1448 К (точка «а» на рисунке) — температуры пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций (2) и (3). Термодинамическому сопряжению должны соответствовать и кинетические условия — дос-

тижение стационарного состояния реакций (2) и (3) при близких к 1448 К температурах. По сути, пересечению зависимостей на рисунке отвечает точка бифуркации, в которой возможно ветвление термодинамических решений в термической эволюции реакционной системы и теряется устойчивость из-за отсутствия доминантных стимулов развития. В точке бифуркации отмечается минимальная диссипация (скорость изменения энтропии во времени), что обусловлено уменьшением количества фаз реакционной системы (очевидно из формы записи ТОР (4)) и приводит к скачкообразному удалению системы от состояния термодинамического равновесия за счет развития сопряженной реакции (значение ΔG реакции (4) определяется алгебраическим сложением соответствующих значений ΔG для реакций (2) и (3) согласно закону Гесса). Скачкообразное удаление реакционной системы от равновесия (ветвь «а – б» зависимости $\Delta G = f(T)$ для реакции (4) ниже расположена в отрицательной области значений ΔG) и обеспечивает направленный отбор среди термодинамически вероятных комбинаций фаз преимущественно те, которые более адаптированы к внешнему тепловому нагружению и сохраняют свою целостность за счет лучшей структурно – фазовой организации при высоких температурах. Именно поэтому, при синтезе материала в соответствии с механизмом сопряженной реакции (4) можно обеспечить в нем формирование целевой комбинации фаз наноразмерного уровня дисперсности – муллит – диоксид циркония не при 1615 К, а при 1448 К. причем диссипативная структура такого материала будет наиболее адаптированной к эксплуатационным температурным воздействиям, что полностью отвечает императиву технологии тугоплавких неметаллических материалов. В более сложных трехкомпонентных системах сопряженность ТОР может проявляться в наиболее совершенном виде, отвечающего протеканию колебательного процесса. При этом суть сопряжения остается прежней, а дополнительные возможности для наноструктурирования возникают из-за периодичности в сопряжении отдельных стадий суммарного взаимодействия при различных температурах, наличия обратимых стадий, формирования ограниченных твердых растворов с наличием лабильных областей, диспропорционированием сложных оксидных соединений по многоступенчатому механизму. Влияние отмеченных факторов на формирование гетерофазного материала с элементами структуры наноразмерного уровня аналогично вышеизложенному и проанализировано при исследовании процессов самоорганизации фазового состава и формирования диссипативных структур в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ [13 – 15].

В заключение следует отметить, что освоение ТОР в технологии керамики и огнеупоров имеет приоритетное значение в связи с возможностью получения «умных» материалов, гибко приспособляющихся фазовый состав и наноразмерные элементы структуры к внешним тепловым воздействиям за счет наиболее совершенного адаптационного механизма самоорганизующихся процессов.

Список литературы: 1. Логвинков С.М. О механизмах твердофазных химических реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 8. – С. 29 – 34. 2. Логвинков С.М. Периодические процессы фазообразования в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и твердые растворы сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Сб. научн. трудов ОАО "УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного". – Х.: Каравелла, 1999. – № 99. – С. 72 – 79. 3. Логвинков С.М. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и их анализ с позиций теории графов / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 3. – С. 2 – 7. 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. 6. Логвинков С.М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 2. – С. 2 – 7. 7. Краснов К.С. Физическая химия: в 2-х кн / [К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.]. – М.: Высшая школа, 1995. – 831 с. 8. Жаботинский А.М. Математическая модель автоколебательной химической реакции / [А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин, М.Д. Корзухин, Г.П. Крейцер] // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12, Вып. 3. – С. 584 – 590. 9. Колебания и бегущие волны в химических системах / [пер. с англ.; под ред. Р. Филда, М. Бургера, А.М. Жаботинского]. – М.: Мир, 1988. – 720 с. 10. Логвинков С.М. Сопряженные процессы в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 4. – С. 6 – 13. 11. Шабанова Г.Н. Термодинамическое равновесие фаз системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ / [Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, О.В. Миргород] // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Х.: Каравелла. – 2008. – Вип. 108. – С. 142 – 146. 12. Логвинков С.М. Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи $(CaO, ZrO_2) - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: автореф. дис. ... докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / С.М. Логвинков. – Х., 2010. – 39 с. 13. Логвинков С.М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.И. Бабушкин] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. 14. Логвинков С.М. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфіринових і кордієритових твердих розчинів / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Л.П. Гуренко] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 341 – 345. 15. Логвинков С.М. Механизм диффузионного массообмена при синтезе сапфирина и кордиерита / С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Н.К. Вернигора // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 2. – С. 2 – 7.