

**С.М. ЛОГВИНКОВ**, докт. техн. наук, ст. научн. сотруду.,  
**Н.К. ВЕРНИГОРА**, канд. техн. наук, ст. препод.,  
**Д.А. БРАЖНИК**, канд. техн. наук, научн. сотруду., НТУ “ХПИ”

## **САМООРГАНИЗАЦИЯ ФАЗ И ФОРМИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Розглянуто спряження твердофазних обмінних реакцій. Наведено розвиток процесів самоорганізації та формування дисипативних структур при різних температурах у термодинамічно закритій системі  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

The conjugate of solid-phase exchange reactions was considered. The development of self-organization processes and dissipative structures formation at different temperatures in a thermodynamically closed  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system was shown.

Возникшее в середине 70-х годов прошлого века новое междисциплинарное направление научных исследований – синергетика (от греческого – совместное действие) познает общие закономерности процессов самоорганизации в системах различной природы.

Термин «самоорганизующаяся система» введен в научный лексикон в 1947 г. английским кибернетиком У.Р. Эшби, а в становление синергетики существенный вклад внес профессор Штутгартского университета Герман Хакен, основываясь на фундаментальных исследованиях Ильи Пригожина (Нобелевский лауреат 1977 г., бельгийский ученый русского происхождения) по термодинамике необратимых процессов и по теории диссипативных структур.

Термин «диссипативная структура» И. Пригожин ввел для подчеркивания отличия от равновесных структур.

Диссипативные структуры формируются в процессе самоорганизации большого количества элементов неизолированной термодинамической системы и характеризуются как структурно-временной, так и функциональной упорядоченностью, что определяет их динамичность и повышенную устойчивость к внешним воздействиям.

Возможность пространственно-временной упорядоченности структур около стационарного состояния (достаточно удаленного от термодинамиче-

ского равновесия), где наблюдаются колебания величины скорости производства энтропии при сохранении положительного знака, – была показана И. Пригожиным в 1955 г.

Однако, экспериментальное подтверждение своей теории он увидел лишь в конце 1961 года после публикации А. М. Жаботинским исследований кинетики колебаний концентраций реагентов в реакции Б.П. Белоусова.

Возможность протекания колебательных (периодических, осциллирующих, самоорганизующихся, автокаталитических) химических реакций вызвала информационно-исследовательский бум у мировой научной общественности и смену старой парадигмы о запрете на подобные реакции на новую, в которой они занимают фундаментальные позиции в изучении предбиологической эволюции материи.

В исследованиях [1 – 8] показано, что твердофазные химические реакции подчиняются общим закономерностям химических взаимодействий и могут приводить к самоорганизации фаз и формированию диссипативных структур в тугоплавких материалах на основе трех- и более многокомпонентных оксидных систем.

Повышенная адаптационная способность таких материалов к внешним воздействиям определяет актуальность исследований развития твердофазных обменных реакций для технологии тугоплавких неметаллических материалов.

Цель работы предусматривает анализ термодинамического сопряжения элементарных стадий твердофазных обменных реакций в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , детерминирующих процессы самоорганизации фаз и формирования диссипативных структур.

В работе использованы результаты расчетов изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от температуры ( $T$ ) для твердофазных обменных реакций при нормальном давлении. Расчеты выполнены для твердофазных реакций системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (далее используется сокращения М, А и S, соответственно) с учетом температурной зависимости теплоемкостей реагентов.

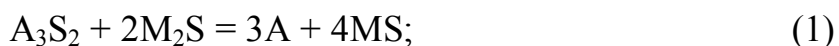
Исходные термодинамические данные и методика расчетов описаны [3]. Результаты расчетов термодинамических равновесий твердофазных реакций оказались пригодны для прогнозирования значимых факторов, определяющих развитие процессов самоорганизации в закрытой термодинамической системе.

Расчетные методы неравновесной термодинамики для количественного анализа подобных процессов в настоящее время разработаны недостаточно.

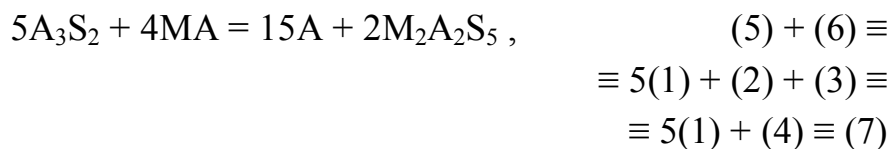
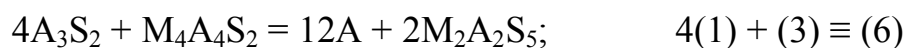
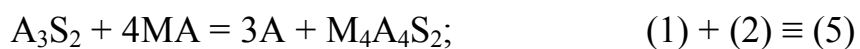
По аналогичной причине не представлялось возможным учесть в расчетах возможность образования твердых растворов на основе соединений, участвующих в рассматриваемых твердофазных реакциях.

Формула стехиометрического сапфирина принята  $M_4A_4S_2$ , а ранее принимавшаяся формула  $M_4A_5S_2$  относится нами к метастабильному твердому раствору, изменения в составе которого реализуются в зависимости от температуры и сопровождаются перестройкой структурного типа кристаллической решетки согласно закономерностям, описанным в работе [5].

Механизм массообмена при синтезе тройных оксидных соединений системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  – сапфирина и кордиерита, а также твердофазных обменных реакций определяют «элементарные» стадии:



Возможность сопряжения трех «элементарных» реакций в четырех возможных комбинациях – определяет протекание твердофазных обменных реакций:



где знаком тождества (« $\equiv$ ») отмечены возможные комбинации сопряжения.

Результаты расчетов значений  $\Delta G$  для реакций (1) – (7) при различных температурах представлены в таблице.

## Результаты расчетов

| № реакции | $\Delta G$ , кДж/моль при Т, К |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          | Т <sub>обр.</sub> ,<br>К |
|-----------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|--------------------------|
|           | 800                            | 900     | 1000    | 1100    | 1200    | 1300    | 1400    | 1500    | 1600    | 1700     | 1800     |                          |
| 1         | -31,807                        | -27,437 | -23,009 | -18,526 | -13,990 | -9,401  | -4,760  | -0,067  | 4,677   | 9,473    | 14,322   | 1501                     |
| 2         | -23,179                        | -14,522 | -4,940  | 5,492   | 16,716  | 28,678  | 41,335  | 54,649  | 68,584  | 83,115   | 98,213   | 1047                     |
| 3         | 90,565                         | 70,297  | 48,882  | 26,431  | 3,037   | -21,222 | -46,282 | -72,086 | -98,584 | -123,734 | -153,497 | 1213                     |
| 4         | 67,386                         | 55,775  | 43,942  | 31,927  | 19,753  | 7,456   | -4,947  | -17,743 | 30,000  | -42,619  | -55,284  | 1360                     |
| 5         | -54,987                        | -41,960 | -27,951 | -13,035 | 2,723   | 19,273  | 36,570  | 54,577  | 73,256  | 92,583   | 112,529  | 1183                     |
| 6         | -36,663                        | -39,451 | -43,155 | -47,674 | -52,923 | -58,828 | -65,324 | -72,355 | -79,876 | -87,839  | -96,206  | –                        |
| 7         | -91,650                        | -81,411 | -71,106 | -60,710 | -50,200 | -39,554 | -28,753 | -17,777 | -6,619  | 4,744    | 16,322   | 1658                     |

Из данных табл. видно, что за исключением реакции № 6 все другие реакции обратимы в рассмотренном интервале температур.

Основная информация для экстраполяции результатов расчетов, полученных в рамках классической линейной термодинамики, в существенно неравновесную область, где проявляются нелинейные свойства системы, заключена в точках пересечения зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для твердофазных реакций.

Такие точки могут отвечать температурам начала процессов сопряжения твердофазных реакций.

В точках сопряжения устанавливается локальное равенство термодинамических потенциалов для развития реакций, подобно тому, как пересечение кинетических зависимостей для скоростей реакций отвечает установлению стационарных состояний при локальном равенстве концентраций реагентов.

По сути, термодинамическое сопряжение и стационарное состояние – взаимодополняющие факторы одного и того же процесса.

Термодинамическое сопряжение позволяет прогнозировать расчетную температуру начала процесса самоорганизации фаз в отличие от кинетических исследований установления стационарных состояний, которые проводят по результатам обработки значительного объема экспериментальных данных.

Термодинамическое сопряжение отображает в обобщенном виде энергетическую возможность объединения реакций в единый механизм через наличие общих массообменных стадий, а кинетическое сопряжение показывает согласованность процессов переноса по скоростям протекания.

Проверка на возможность сопряжения проводится алгебраическим суммированием уравнений реакций, зависимости  $\Delta G = f(T)$  которых пересекаются.

Если суммарное уравнение взаимодействия не противоречит правилу фаз Гиббса по количеству соединений при равновесии, то реакции имеют общие массообменные стадии и сопряжение возможно.

Сопряжение рассматривается как бифуркация.

Следует это из того, что до температуры, отвечающей пересечению зависимостей  $\Delta G = f(T)$ , происходят постоянные флуктуации состава из-за конкурентности в протекании реакций.

При температуре, соответствующей пересечению зависимостей, происходит ветвление термодинамических решений и возникает неустойчивость из-за неопределенности доминантного взаимодействия.

Наличие общих массообменных стадий у сопрягающихся реакций позволяет развиваться флуктуациям состава до макроуровня (бифуркация) с направленным отбором среди термодинамически возможных фаз тех, которые отвечают суммарному механизму взаимодействия.

В точке бифуркации реакционная система скачкообразно удаляется от состояния термодинамического равновесия, т.к. сопряженному процессу взаимодействия отвечает значение  $\Delta G$  равное сумме значений  $\Delta G$  реакций (согласно закону Гесса), объединяющихся через общий механизм массообменных стадий.

Эти обстоятельства определяют самоорганизацию фаз и формирование диссипативной структуры в полном соответствии с обобщенным принципом Ле-Шателье, согласно которому реакционная система противодействует внешним факторам для сохранения целостности и автономности.

Сопрягаться могут как реакции в прямом, так и в обратном направлении протекания.

Поэтому для анализа удобно строить графические зависимости  $\Delta G = f(T)$ , зеркально отображая от оси температур ветви положительного квадранта значений  $\Delta G$  – в отрицательную область значений, т.е. фактически используя замену положительного знака на отрицательный у рассчитанных значений  $\Delta G$  (табл.) и обозначая реакции в обратном направлении протекания значком «'» после номера реакции (рис. 1).

На рис. 1 имеется множество точек пересечения зависимостей  $\Delta G = f(T)$ , но не все они могут отвечать термодинамическому сопряжению и в ходе анализа будем отмечать лишь имеющие значение.

При анализе рационально выделить основные процессы сопряжения и температуры, до которых сохраняется термодинамическая стабильность комбинаций фаз  $A-M_2A_2S_5$  и  $A-M_4A_4S_2$ , устанавливаемых твердофазными реакциями (5) – (7). Значения отмечаемых температур будут ориентировочно оцениваться из графических данных.

Сразу отметим, что вне поля рис. 1 имеется точка пересечения зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для реакций (1) и (2) при 553 К, отвечающая температуре сопряжения и началу развития реакции (5).

Фактически, сапфиринообразованию и установлению стабильности комбинации фаз  $M_4A_4S_2-A$  в низкотемпературной области могут препятствовать лишь кинетические и стерические факторы.

Термодинамически выгодное твердофазное взаимодействие по реакции (6) при низких температурах ингибируется недостатком синтезирующегося по реакции (5) сапфирина и более высокой термодинамической выгодностью реакций (4)' и (3)', в которых кордиерит расходуется.

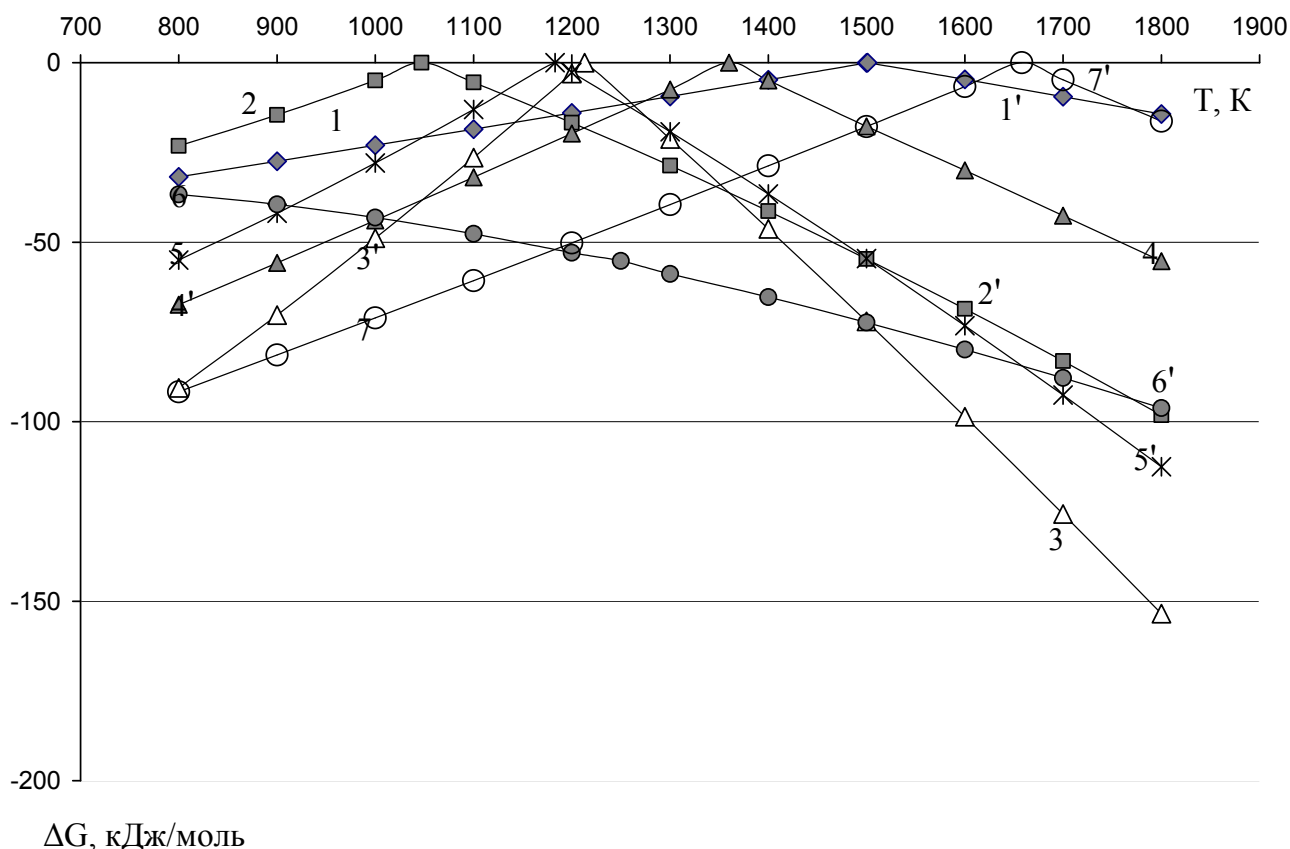


Рис. 1. Зависимости  $\Delta G = f(T)$  для анализируемых твердофазных реакций

Следует также учесть, что вероятность протекания реакции (6) в низкотемпературном интервале обеспечивается конкурентностью значительно невыгодного развития реакции (3) и четырех прогонов термодинамически выгодной реакции (1).

Влияние неблагоприятных для кордиеритообразования факторов нивелируется при температуре 913 К, отвечающей пересечению зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для реакций (5) и (6).

Сопряжение этих реакций обеспечивает скачкообразное удаление системы от состояния равновесия с доминантным развитием суммарного взаимодействия по реакции (7).

При этом термодинамическая выгодность развития взаимодействия (6) увеличивается, а для реакции (5) уменьшается, что обусловлено характером зависимостей «элементарных» стадий в их суммарном развитии:

$$5(1) + (2) + (3).$$

Реальное кордиеритообразование вероятнее осуществляется выше 1023 К, т.к. при этой температуре сопрягаются реакции (6) и (3)', что отвечает возможности протекания четырех прогонов реакции (1), которые необходимы для развития реакции (6).

С 1023 К лишь «элементарная» реакция (1) остается термодинамически выгодной, а реакции (2) и (3) идут «в гору».

При 1043 К отмечается обратимость реакции (2), что обеспечивает перестройку коннод в субсолидусной области системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  из-за повышения термодинамической стабильности комбинации фаз  $\text{MA} - \text{MS}$  в сравнении с  $\text{M}_2\text{S} - \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2$  (рис. 2).

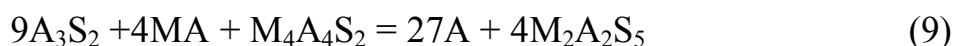
При этой же температуре возможно сопряжение реакций (3)' и (4)', что обеспечивает стабильность трехфазной комбинации  $\text{MA} - \text{MS} - \text{M}_4\text{A}_4\text{S}_2$  из-за скачкообразного удаления реакционной системы от термодинамического равновесия в связи с развитием суммарного взаимодействия:



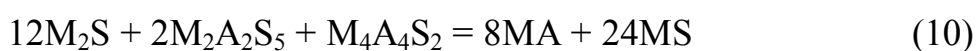
При 1133 К возможно сопряжение реакций (2)' и (5), что эквивалентно развитию взаимодействия (1) и указывает на баланс  $(1) = 2(2)'$  в механизме реакции (5).

Несколько более высокая температура (1163 К) отвечает сопряжению реакций (3)' и (2)', усиливающего стабильность комбинации фаз  $\text{MA} - \text{MS}$  (согласно(8)) в связи с развитием реакции (4)'.

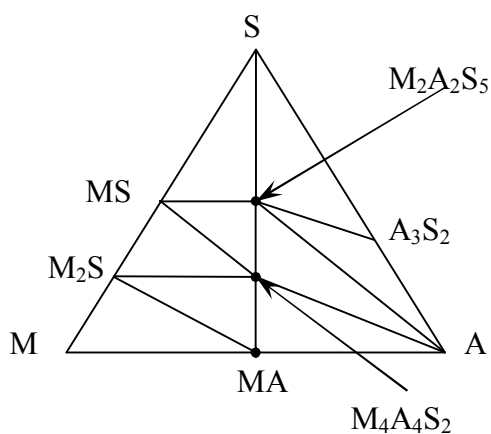
Температура 1183 К отвечает обратимости реакции (5) и сопряжению реакций (6) и (7), что резко усиливает стабильность комбинации фаз  $\text{A} - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  из-за развития суммарного взаимодействия:



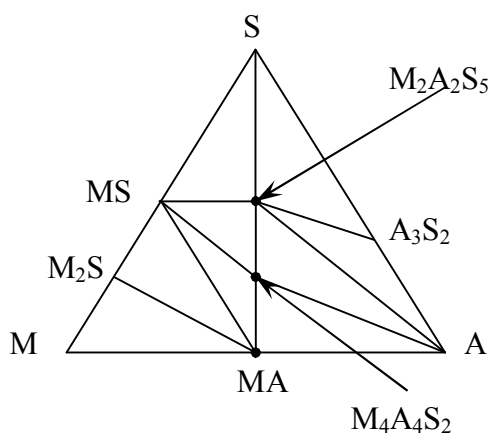
Выше 1213 К термодинамически выгодным становится протекание реакции (3) в прямом направлении, но установлению стабильности комбинации фаз  $\text{M}_2\text{S} - \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  препятствует сопряжение реакций (2)' и (4)':



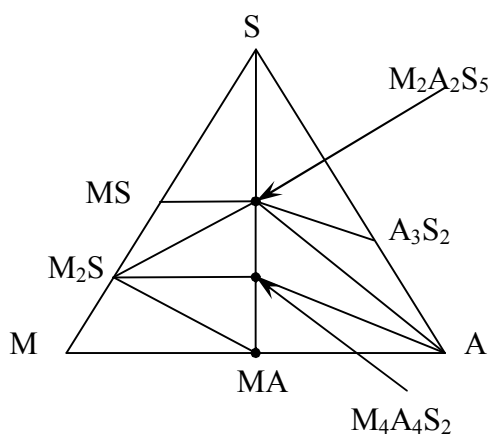




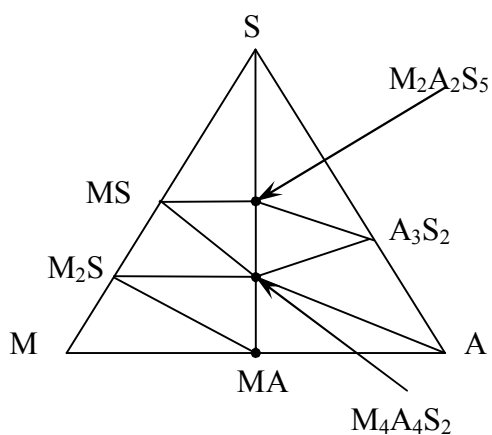
а) до 1043 К



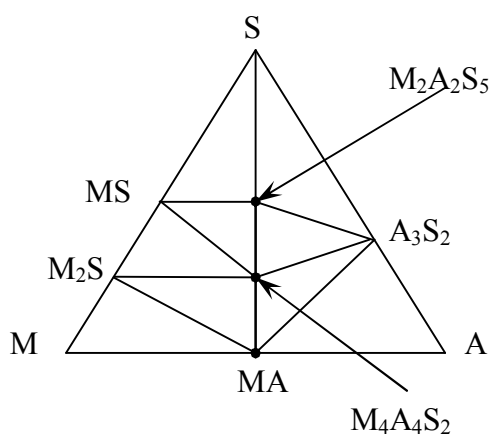
б) в интервале  $1043 \leq T \leq 1360$  К



в) в интервале  $1360 \leq T \leq 1658$  К



г) в интервале  $1658 \leq T \leq 1733$  К



д) выше 1733 К

Рис. 2. Субсолидусное строение системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при различных температурах

Около 1253 К отмечается возможность пересечения сразу четырех кри-

вых, отвечающих зависимостям  $\Delta G = f(T)$  для реакций (1), (3), (4)' и (5)'.

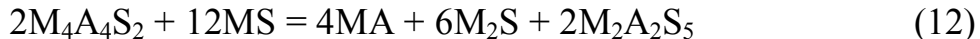
Количество проверяемых вариантов сопряжения (P) представляет сумму возможных сочетаний (C) n числа пересекающихся зависимостей  $\Delta G = f(T)$  по m штук:

$$P = \sum_{i=2}^m C_n^m = \sum_{i=2}^m \left( \frac{n!}{m!(n-m)!} \right) \quad (11)$$

При пересечении в одной точке четырех кривых необходимо проверить 10 вариантов сопряжения ( $P = C_4^2 + C_4^3 + C_4^4 = 6 + 3 + 1 = 10$ ).

Из всех вариантов сопряжение возможно для всех четырех реакций, кривые  $\Delta G = f(T)$  которых пересекаются, а также реакций (4)' и (3), (5)' и (1), что эквивалентно одинаковому взаимодействию по механизму реакции (2)'.

Проверяемое сопряжение реакций (5)', (3) и (1) хотя и не противоречит правилу фаз Гиббса, но является вырожденным из-за наличия в продуктах взаимодействия соединений, принадлежащих одной конноде ( $MA-M_2A_2S_5$ ), но разделенных точкой состава соединения, не входящего в продукты взаимодействия ( $M_4A_4S_2$ ):



При 1353 К пересекаются три кривых и из четырех вариантов, проверяемых на сопряжения, отмечается вырожденное сопряжение реакций (3) и (2)', продукты суммарного взаимодействия которых не составляют элементарного треугольника и содержат соединения эквивалентные реакции (12).

Реакция (4) обратима при 1360 К, чем обусловлено сосуществование форстерита с кордиеритом и изменение субсолидусного строения системы (рис. 2).

Повышение температуры до 1373 К приводит к возможности сопряжения реакций (7) и (5)', что отвечает суммарному взаимодействию по реакции (6). Развитие реакции (1) выше 1501 К становится термодинамически невыгодным в прямом направлении.

Выше 1658 К комбинация фаз  $A-M_2A_2S_5$  становится термодинамически нестабильной из-за обратимости реакции (7).

При 1658 К отмечается также пересечение зависимостей  $\Delta G = f(T)$  для реакций (6) и (5)', при более высокой температуре реакция (5)' предпочтительнее и идет в сторону образования  $A_3S_2$  и MA.

Это кажущаяся предпосылка к одновременной перестройке при 1658 К не только конноды  $M_2A_2S_5 - A$ , но и  $M_4A_4S_2 - A$  на конноду  $MA - A_3S_2$ .

Однако, из-за конкурентности реакций (6) и (7)' выше 1658 К коннода  $M_4A_4S_2 - A$  остается еще стабильной до более высокой температуры, а при 1658 К происходит лишь перестройка коннод с  $M_2A_2S_5 - A$  на  $M_4A_4S_2 - A_3S_2$  (рис. 2).

Температура дестабилизации комбинации фаз  $M_4A_4S_2 - A$  определяется из следующих выкладок:  $(5)' = (7)' + (6) \equiv (1)' + (2)'$  или  $(7)' - (1)' \equiv (2)' - (6)$  и искомая температура отвечает раздельным решениям левой и правой частей последнего тождества.

Из рис. 1 наглядно следует, что пересечения зависимотей  $\Delta G = f(T)$  для реакций (1)' и (7)', (6) и (2)' отмечаются при 1733 К выше которой меняется субсолидусное строение системы из-за перестройки коннод с  $M_4A_4S_2 - A$  на  $MA - A_3S_2$ .

Таким образом, система  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  является самоорганизующейся за счет периодического сопряжения твердофазных обменных реакций в неизотермических условиях.

**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. Методология разработки огнеупорных материалов с учетом обратимых твердофазных химических реакций / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, С.В. Тищенко] // Сб. научн. трудов УГНИИО "Решение научных и практических проблем в технологии огнеупоров". – Х.: Каравелла, 1998. – С. 175 – 182. 3. Логвинков С.М. Характеристики субсолидусного строения системы  $NiO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / [С.М. Логвинков, Д.А. Кобызева, Г.Д. Семченко, Д.С. Логвинков] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 6. – С. 6 – 11. 4. Логвинков С.М. Влияние периодических реакций в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  на фазовый состав и свойства кордиеритсодержащих материалов / [С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 6. – С. 16 – 23. 5. Логвинков С.М. Кинетическое моделирование твердофазных реакций в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  / Д.А. Кобызева, С.М. Логвинков // Вісник НТУ "ХП". – 2001. – Вип. 19. – С. 42 – 44. 6. 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. 7. Логвинков С.М. Наноструктурирование и высокотемпературное упрочнение материалов системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при твердофазных обратимых реакциях / [С.М. Логвинков, Н.К. Вернигора, Г.Н. Шабанова и др.] // XX Всесоюзн. совещ. по температуростойчивым функциональным покрытиям (к 60летию Института химии силикатов), 27-28 ноябр. 2007 г.: тезисы докл. – С.-Пб., 2007. – С. 55 – 56. 8. Логвинков С.М. Концепция управления твердофазными обменными реакциями при получении гетерофазных оксидных материалов / С.М. Логвинков // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2009 г.: тезисы докл. – Х., 2009. – С. 30 – 31.