

В. П. Солнцев, академик НАН Украины В. В. Скороход

Термокинетическая модель и механизм реакционного взаимодействия, инициированного перитектическим плавлением

На основі аналізу колективних процесів при реакційній взаємодії, ініційованій контактним плавленням у перитектичних системах, запропонована термокінетична модель, яка враховує їх конкуренцію. Її аналітичне розв'язання показало існування різних термокінетичних траєкторій розвитку процесу. Одна з виявлених траєкторій свідчить про виникнення тимчасової структури.

Впервые локальная термокинетическая модель была предложена для реакционных систем, имеющих промежуточные соединения с открытыми максимумами [1]. Вследствие довольно высокого уровня сложности процессов при контактном плавлении в таких порошковых реагирующих системах, в силу нелинейности второго порядка, аналитическое решение не было найдено, однако даже при применении вычислительных методов обнаружались нелинейные эффекты, свидетельствующие о синергетическом характере взаимодействия.

Представляется, что выбор наиболее простых систем с перитектическим характером взаимодействия позволит существенно упростить термокинетическую модель, и она может быть представлена в виде двумерной. При этом учитывается только изменение концентрации одного из компонентов и температуры, она не будет иметь нелинейности второго порядка и может быть решена аналитически. Несомненно, аналитическое решение позволит установить вклад всех элементарных процессов и их роль в природе коллективного поведения неравновесной системы.

Таким образом, целью данной работы послужило построение термокинетической модели локального взаимодействия чистых компонентов, имеющих промежуточные соединения, образующиеся по перитектической реакции с положительным тепловым эффектом.

В случае плавления легкоплавкого компонента кинетическая модель процесса может быть представлена следующей системой двух дифференциальных уравнений:

$$\dot{X} = k_1(a - X) - k_2X - \frac{l}{h}(T - T_a), \quad (1)$$

$$C\dot{T} = -k_1(a - X)h + k_2XH + g - l(T - T_a), \quad (2)$$

где X — концентрация растворяющегося компонента в жидком расплаве; a — его равновесная концентрация в расплаве; k_1 и k_2 — константы скоростей растворения и реакции синтеза; h — энтальпия растворения твердого компонента в расплаве или кристаллизации его из него и H — энтальпия реакции синтеза; C — теплоемкость и l — коэффициент теплопередачи; T — температура; T_a — температура окружающей среды; g — величина внешнего теплового потока.

Уравнение (1) учитывает изменение концентрации одного из компонентов в условиях коллективного влияния трех процессов, где первый член $k_1(a - X)$ определяет скорость

перехода твердого компонента в перитектическую жидкость, второй член k_2X — собственно скорость образования химического соединения, а третий $(l/h)(T - T_a)$ — скорость ухода компонента при кристаллизации.

Уравнение (2) по существу представляет тепловой баланс жидкости, в которой происходит химическая реакция с учетом теплопередачи по ньютоновскому механизму. Таким образом, модель (1), (2) рассматривает объем реакционной жидкости как открытую систему типа проточного реактора с идеальным перемешиванием.

Константы скоростей растворения и реакции синтеза в общем случае являются функциями температуры $k_i = k_{0i} \exp(-E_i/(RT))$, однако в силу малой величины вариации δk_i при высоких температурах они могут рассматриваться как постоянные величины.

Для общего представления о роли коллективных эффектов при контактном плавлении рассмотрим наиболее простой случай без учета процесса кристаллизации и потерь тепла, связанных с теплопередачей.

В таком случае система (1), (2) упрощается и будет иметь следующий вид:

$$\dot{X} = k_1(a - X) - k_2X, \quad (3)$$

$$C\dot{T} = -k_1(a - X)h + k_2XH + g. \quad (4)$$

Из уравнения (3) определяем $X = (k_1a - \dot{X})/(k_1 + k_2)$ и подставляем в (4), тогда

$$\dot{T} = -\frac{k_2H + k_1h}{C(k_1 + k_2)}\dot{X} + \frac{1}{C}\left[g - k_1ha + k_1a\frac{k_2H + k_1h}{k_1 + k_2}\right]. \quad (5)$$

Интегрируем (5)

$$T(t) = b_1X(t) + b_2t + b_3, \quad (6)$$

где

$$b_1 = -\frac{k_2H + k_1h}{C(k_1 + k_2)}; \quad b_2 = \frac{1}{C}\left[g - k_1ha + k_1a\frac{k_2H + k_1h}{k_1 + k_2}\right] \quad \text{и} \quad b_3 —$$

константа интегрирования. Она определяется из начальных условий: $t = 0$, $T_0 = b_1X_0 + b_3$, т.е. $b_3 = T_0 - b_1X_0$. Концентрацию $X(t)$ найдем, интегрируя уравнение (3) в виде $\dot{X} + \beta X = k_1a$, где $\beta = k_1 + k_2$. Отсюда следует, что она будет изменяться по следующей зависимости:

$$X(t) = e^{-\beta t} + \frac{k_1a}{\beta} = e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1a}{k_1 + k_2}. \quad (7)$$

Подставляем (7) в (6) и определяем

$$T(t) = b_1\left[e^{-\beta t} + \frac{k_1a}{\beta}\right] + b_2t + b_3. \quad (8)$$

Полученные зависимости (7) и (8) определяют временную траекторию изменения концентраций компонентов в перитектической жидкости и ее температуры, которые являются монотонными функциями, вследствие чего исключено образование как тепловых, так и концентрационных волн, наблюдаемых экспериментально [2]. Конкуренция же двух линейных

процессов, фазового перехода первого рода, растворения твердого компонента в жидком расплаве и химической реакции первого порядка, не может привести к возникновению временной или пространственно-организованной структуры. Именно они наблюдаются, в большинстве случаев, при реакционном взаимодействии в условиях прямого синтеза соединений из чистых компонентов. Полученный результат имеет важное практическое значение для оптимальной реализации условий управляемого синтеза соединений, заданной стехиометрии, а также технологии получения функционально-градиентных материалов (ФГМ) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако выводы относительно практической реализации полученных результатов не могут быть достаточно полными без решения уравнений (1), (2) и общего анализа полученных выше и ниже закономерностей эволюции реагирующей системы.

Преобразуем модель (1), (2) к виду

$$\dot{X} = -(k_1 + k_2)X + k_1a - \frac{l}{h}(T - T_a), \quad (9)$$

$$C\dot{T} = (k_2H + k_1h)X - k_1ha - l(T - T_a) + g. \quad (10)$$

Дифференцируем уравнение (10) и получаем

$$C\ddot{T} = (k_2H + k_1h)\dot{X} - l\dot{T}, \quad (11)$$

после чего подставляем в (11) \dot{X} из (9), тогда

$$C\ddot{T} = (k_2H + k_1h) \left[k_1a - (k_1 + k_2)X - \frac{l}{h}(T - T_a) \right] - l\dot{T}. \quad (12)$$

Из (10) выражаем X через T и \dot{T} , т.е.

$$X = \frac{1}{k_2H + k_1h} [C\dot{T} + k_1ha + l(T - T_a) - g], \quad (13)$$

и подставляем (13) в (12)

$$\begin{aligned} C\ddot{T} + [l + C(k_1 + k_2)]\dot{T} + \left[l(k_1 + k_2) + \frac{l}{h}(k_2H + k_1h) \right] T = \\ = (k_2H + k_1h) \left(k_1a + \frac{l}{h}T_a \right) + (k_1 + k_2)(g + lT_a - k_1ha). \end{aligned} \quad (14)$$

Введем обозначение

$$r = l[(k_1 + k_2) + \frac{1}{h}(k_2H + k_1h)].$$

Поскольку $r > 0$, разделим левую и правую часть (14) на r и получим

$$\frac{C}{r}\ddot{T} + \frac{1}{r}[l + C(k_1 + k_2)]\dot{T} + T = P_T, \quad (15)$$

где

$$P_T = \frac{1}{r}(k_2H + k_1h) \left(k_1a + \frac{l}{h}T_a \right) + (k_1 + k_2)(g + lT_a - k_1ha).$$

Обозначим $C/r = \tau^2$; $2\xi\tau = (1/r)[l + C(k_1 + k_2)]$, тогда уравнение (15) примет следующий вид:

$$\tau^2 \ddot{T} + 2\xi\tau \dot{T} + T = P_T. \quad (16)$$

В случае $\xi^2 < 1$ имеет место гармоническое решение уравнения (16). Это условие возникновения термокинетических колебаний выполняется при следующем соотношении параметров:

$$\left(\frac{l}{C} - k_1 - k_2\right)^2 < \frac{4l}{Ch}(k_2H + k_1h). \quad (17)$$

Решение уравнения (16) при выполнении условия (17) имеет вид

$$T(t) = P_T + N_T e^{-\alpha t} \sin(\omega t + \varphi_T), \quad (18)$$

где

$$\alpha = \frac{\xi}{\tau} = \frac{1}{2C}[l + C(k_1 + k_2)] = \frac{1}{2}\left(\frac{l}{C} + k_1 + k_2\right);$$

$$\omega = \frac{1}{\tau}\sqrt{1 - \xi^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{4l}{Ch}(k_2H + k_1h) - \left(\frac{l}{C} - (k_1 + k_2)\right)^2}.$$

Общее решение для зависимости $X(t)$ имеет также вид (18)

$$X(t) = P_X + N_X e^{-\alpha t} \sin(\omega t + \varphi_X), \quad (19)$$

α и ω — те же, что и для температуры $T(t)$. Докажем это, для чего дифференцируем (1)

$$\ddot{X} = -(k_1 + k_2)\dot{X} - \frac{1}{h}l\dot{T}. \quad (20)$$

Подставляем в (20) \dot{T} из (2), тогда

$$\ddot{X} = -(k_1 + k_2)\dot{X} - \frac{l}{hC}[(k_2H + k_1h)X - k_1ha - l(T - T_a) + g]. \quad (21)$$

Из (1) выражаем T через X и \dot{X}

$$-\frac{l}{h}(T - T_a) = \dot{X} + (k_1 + k_2)X - k_1a. \quad (22)$$

Подставляем (22) в (21) и получаем

$$\ddot{X} = -(k_1 + k_2)\dot{X} - \frac{l}{hC}(k_2H + k_1h)X - \frac{l}{Ch}(g - k_1ha) - \frac{l}{C}[\dot{X} + (k_1 + k_2)X - k_1a]$$

или

$$\ddot{X} + \left[\frac{l}{C} + k_1 + k_2\right]\dot{X} + \frac{l}{C}\left[\frac{1}{h}(k_2H + k_1h) + (k_1 + k_2)\right]X = \frac{l}{C}\left[k_1a - \frac{1}{h}(g - k_1ha)\right].$$

Преобразуем к виду

$$C\ddot{X} + [l + C(k_1 + k_2)]\dot{X} + l\left[\frac{1}{h}(k_2H + k_1h) + (k_1 + k_2)\right]X = l\left[k_1a - \frac{1}{h}(g - k_1ha)\right]. \quad (23)$$

Введем обозначение

$$r = l\left[(k_1 + k_2) + \frac{1}{h}(k_2H + k_1h)\right].$$

Так как $r > 0$, то разделим правую и левую часть уравнения (23) на r

$$\frac{C}{r}\ddot{X} + \frac{1}{r}[l + C(k_1 + k_2)]\dot{X} + X = P_X, \quad (24)$$

где $P_X = (l/r)[k_1a - (1/h)g - k_1ha]$. Необходимо, чтобы $P_X > 0$, тогда обозначим $\tau^2 = C/r$; $2\xi\tau = (l/r)[l + C(k_1 + k_2)]$ и уравнение (24) примет вид (16) с разницей в правой части

$$\tau^2\ddot{T} + 2\xi\tau\dot{T} + T = P_X. \quad (25)$$

Условие (17) гармонического решения (25) такое же, как для уравнения (16) с такими же значениями α , ω и r . Таким образом, общее решение системы (1), (2) будет

$$\begin{aligned} T(t) &= P_T + N_T e^{-\alpha t} \sin(\omega t + \varphi_T), \\ X(t) &= P_X + N_X e^{-\alpha t} \sin(\omega t + \varphi_X). \end{aligned} \quad (26)$$

Константы интегрирования N_T , φ_T , N_X , φ_X находим из начальных условий. При $t = 0$ уравнения (26) дают следующую систему:

$$\begin{cases} T_0 = P_T + N_T \sin \varphi_T, \\ X_0 = P_X + N_X \sin \varphi_X, \end{cases} \quad (27)$$

а их дифференцирование — систему

$$\begin{cases} \dot{T}_0 = N_T(\omega \cos \varphi_T - \alpha \sin \varphi_T), \\ \dot{X}_0 = N_X(\omega \cos \varphi_x - \alpha \sin \varphi_X). \end{cases} \quad (28)$$

Две системы (27) и (28) позволяют найти все четыре константы интегрирования.

При изменении знака неравенства (17) уравнения (1) и (2) имеют экспоненциальные решения. Для этого делим левую и правую части (16) на величину τ^2 , после чего получаем:

$$\ddot{T} + 2\alpha\dot{T} + \frac{1}{\tau^2}T = \frac{P_T}{\tau^2}. \quad (29)$$

Экспоненциальные решения имеют место при вещественных корнях характеристического уравнения

$$\begin{aligned} \lambda^2 + 2\alpha\lambda + \frac{1}{\tau^2} &= 0, \\ \lambda_{1,2} &= -\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \frac{1}{\tau^2}}, \quad \alpha^2 > \frac{1}{\tau^2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Для концентрации характеристическое уравнение такое же, как и (30), поэтому решения (1) и (2) имеют следующий вид:

$$T(t) = P_T + N_{1T}e^{\lambda_1 t} + N_{2T}e^{\lambda_2 t}, \quad (31)$$

$$X(t) = P_X + N_{1X}e^{\lambda_1 t} + N_{2X}e^{\lambda_2 t}. \quad (32)$$

В случае равенства корней имеем

$$T(t) = \bar{P}_T + (N_{1T} + N_{2T}t)e^{-\alpha t}, \quad (33)$$

$$X(t) = \bar{P}_X + (N_{1X} + N_{2X}t)e^{-\alpha t}. \quad (34)$$

Из практических соображений нельзя не рассмотреть случай незатухающих термокинетических колебаний, имеющих место, согласно (18), при величине $\alpha = 0$. Тогда

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{l}{C} + k_1 + k_2 \right) = 0, \quad \text{когда} \quad k_1 + k_2 = -\frac{l}{C}.$$

Так как $k_1, k_2, l, C > 0$, должна возникнуть ситуация, когда $T_a > T$, т.е. в случае, если температура окружающей среды превышает текущую ее внутри реагирующей системы.

Имеет место и случай расходящихся гармонических колебаний при значении $\alpha < 0$, когда $T < T_a$, а общее решение будет иметь вид

$$T(t) = P_T + N_T e^{|\alpha|t} \sin(\omega t + \varphi_T), \quad (35)$$

$$X(t) = P_X + N_X e^{|\alpha|t} \sin(\omega t + \varphi_X).$$

Формальное введение теплового постоянного потока в реагирующую систему принципиально не изменяет характер траекторий изменения температуры и концентраций, а сказывается только на их абсолютных значениях. На самом деле все четыре вида решений системы уравнений (1) и (2) возможны на разных стадиях эволюции реагирующей системы при движении ее к состоянию равновесия. Так же, как и выбор начальной траектории определяется начальными условиями запуска процесса. Все константы в зависимостях (18), (19), (31)–(35) являются конкретными физико-химическими величинами, определяющими скорости процессов растворения твердого компонента в расплаве, кристаллизации, реакции синтеза, теплоотвода и подвода тепла при заданной температуре окружающей среды. Варьируя данные величины, можно эффективно влиять на изменение траектории концентраций и температуры, тем самым управляя макроскопическими процессами спекания и формирования структуры, композиционных функционально-градиентных материалов. Появление термокинетических колебаний в градиентной среде приводит к возникновению температурных и концентрационных волн, которые экспериментально обнаружены в работе [2]. Полученный результат практически вскрывает истинную физико-химическую природу нелинейных явлений в процессах экзотермического синтеза в гетерогенной среде, где температура и концентрации компонентов определяются коллективным взаимодействием трех простых законов. Представленная модель (1), (2) может быть положена в основу микроскопической теории топохимических реакций, в том числе и процессов горения как в конденсированных средах, так и в любых гетерогенных системах. Она получена с определенной степенью упрощений и представляет локальное описание в системе поверхность твердого тела — перитектическая жидкость. В то же время, рассматривая порошковую среду как совокупность

локальных источников реакционного взаимодействия, описываемых данной моделью, можно непосредственно подойти к проблеме создания макроскопической физико-химической теории гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах.

1. Солнцев В. П., Картузов В. В., Скороход В. В., Ротмистровский К. Е. Развитие физико-химических представлений о природе СВС на основе синергетического подхода // Прикл. синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2002. – С. 163–168.
2. Скороход В. В., Солнцев В. П. О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах // Доп. НАН України. – 2001. – № 11. – С. 74–80.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 26.05.2009

V. P. Solntsev, Academician of the NAS of Ukraine V. V. Skorokhod

Thermokinetic model and the mechanism of the reaction interaction initiated by peritectic melting

Using the analysis of collective processes and their competition at the reaction interaction initiated by contact melting in peritectic systems as the base, a thermokinetic model is offered. The analytical solution of the model showed the existence of various thermokinetic trajectories for the expansion of the process. One of the detected trajectories testifies to the occurrence of a time structure.