



УДК 536.75:621.762:531.19

© 2010

**В. П. Солнцев, академик НАН Украины В. В. Скороход,
В. Л. Баранов, Т. А. Солнцева**

**О механизме спонтанного возникновения
пространственно-временной организованной структуры
в порошковых реагирующих системах при контактном
плавлении компонентов**

Запропоновано термодинамічну модель реакційної взаємодії, яка ініційована контактним плавленням у випадку капілярної або конвективної течії рідини з урахуванням дифузії і теплопередачі. Аналітичне розв'язання дозволило встановити механізм виникнення просторово-часової організованої теплової і концентраційної структури. Поява рухомих теплових та концентраційних хвиль в реакційній рідині зумовлена конкуренцією процесів розчинення твердого компонента в рідині, реакції першого порядку, а також дифузії та теплопередачі при обов'язковій конвективній та капілярній течії рідини.

Изучение эволюционных процессов в неравновесных физико-химических системах и механизмов возникновения организованной материи является центральной проблемой в современном естествознании. Задача такого рода имеет междисциплинарный характер и оказывает влияние на решение фундаментальных проблем науки и техники. Нелинейные процессы в неравновесных системах позволяют дифференцировать энергию и вещество, реализовывать способность концентрировать и накапливать потоки рассеиваемой энергии по линейным законам [1, 2]. Примером такого поведения являются объекты растительного и животного мира, где внутренние процессы обеспечивают функционирование системы с минимальным значением производства энтропии, что обусловлено сложной иерархической организацией, возникшей как результат проявления высшей формы нелинейного взаимодействия — процессов самоорганизации.

Процессы нелинейного взаимодействия являются предтечей самоорганизации, и они сами по себе уже есть продукт коллективного взаимодействия. Именно в порошковых неорганических системах процессы физико-химического взаимодействия наглядно проявляют свой коллективный характер. Несомненно, изучение их позволит установить основные механизмы, обуславливающие дифференциацию вещества и энергии. Несмотря на всю сложность гетерогенного взаимодействия в неорганических системах, нелинейные процессы

в них наиболее просты, что дает возможность выявить основные механизмы, приводящие к возникновению самоорганизации. Кроме того, гетерогенные реакционные системы на основе порошковых реагирующих сред являются идеальными модельными объектами для имитации необратимых процессов с целью установления общих коллективных законов образования организованной структуры в неравновесных физико-химических системах. Коллективные законы приводят не только к образованию диссипативных структур, но и к образованию диссипативных форм или объектов. Образование пространственно-временной структуры первично и является основой в формировании иерархической организации при возникновении диссипативной формы. Поэтому целью данной работы явилось построение модели и установление природы возникновения пространственно-временной структуры как первичной основы диссипативного объекта.

Наиболее простыми представляются реагирующие системы на основе бинарных смесей чистых компонентов с перитектическим характером образования промежуточных фаз [3, 4]. При контактном плавлении инициируются реакции синтеза промежуточного соединения при одновременном растворении твердых компонентов в жидкости, ее движении за счет капиллярного растекания или конвекции в пористом теле, а также диффузии.

С появлением макроскопических потоков, капиллярного течения жидкости в пористой среде, конвекции или любого другого вида движения жидкости, вызванного прочими процессами в расплаве, термокинетическая модель контактного плавления для одномерного случая будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1(a - X) - k_2X + V \frac{\partial X}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (1)$$

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = -k_1(a - X)h + k_2XH + U \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (2)$$

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; V — скорость капиллярного течения; h — энтальпия растворения твердого компонента в расплаве или его кристаллизации; H — энтальпия реакции синтеза; C — теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности; U — скорость конвективного потока; T — температура; r — ордината.

Решение линейной модели (1), (2) на основании принципа суперпозиции ищем в виде двух составляющих

$$X(r, t) = X_t + X_{rt}, \quad (3)$$

$$T(r, t) = T_t + T_{rt}, \quad (4)$$

где

$$T_{rt} = A_0 + e^{-\frac{\lambda}{C}\alpha^2 t} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right], \quad (5)$$

$$X_{rt} = B_0 + e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)]. \quad (6)$$

Введем обозначения

$$\phi(X) = k_1(a - X) - k_2X = -(k_1 + k_2)X + k_1a, \quad (7)$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{C}[(k_2H + k_1h)X - k_1ah]. \quad (8)$$

С учетом обозначений (7), (8) уравнения (1), (2) примут вид

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \phi(X) + V \frac{\partial X}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \varphi(X) + \frac{U}{C} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}. \quad (10)$$

Подстановка (3)–(6) в (9), (10) дает систему обыкновенных, дифференциальных уравнений для определения временных составляющих решения

$$\dot{X}_t = \phi(X) = -(k_1 + k_2)X + k_1a, \quad (11)$$

$$\dot{T}_t = \varphi(X) = \frac{1}{C}[(k_1h + k_2H)X - k_1ah], \quad (12)$$

так как

$$\frac{\partial X_{rt}}{\partial t} = V \frac{\partial X_{rt}}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X_{rt}}{\partial r^2}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_{rt}}{\partial t} = \frac{U}{C} \frac{\partial T_{rt}}{\partial r} + \frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2}. \quad (14)$$

Докажем справедливость соотношений (13) и (14). Дифференцируя (6) по t и r , получим

$$\frac{\partial X_{rt}}{\partial t} = -D\beta^2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)] +$$

$$+ \beta V e^{-D\beta^2 t} [B_1 \cos \beta(r + Vt) - B_2 \sin \beta(r + Vt)],$$

$$V \frac{\partial X_{rt}}{\partial r} = \beta V e^{-D\beta^2 t} [B_1 \cos \beta(r + Vt) - B_2 \sin \beta(r + Vt)],$$

$$D \frac{\partial^2 X_{rt}}{\partial r^2} = -D\beta^2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)],$$

$$\frac{\partial X_{rt}}{\partial t} = V \frac{\partial X_{rt}}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X_{rt}}{\partial r^2}.$$

Аналогично, дифференцируя (5) по t и r , получим

$$\frac{\partial T_{rt}}{\partial t} = -\frac{\lambda}{C} \alpha^2 e^{-\frac{\lambda}{C} \alpha^2 t} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right] +$$

$$+ \alpha \frac{U}{C} e^{-\frac{\lambda}{C} \alpha^2 t} \left[A_1 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) - A_2 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right],$$

$$\frac{U}{C} \frac{\partial T_{rt}}{\partial r} = \frac{U}{C} \alpha e^{-\frac{\lambda}{C} \alpha^2 t} \left[A_1 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) - A_2 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right],$$

$$\frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2} = -\frac{\lambda}{C} \alpha^2 e^{-\frac{\lambda}{C} \alpha^2 t} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right].$$

На основании полученных соотношений составим выражение вида

$$\frac{\partial T_{rt}}{\partial t} = \frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2} + \frac{U}{C} \frac{\partial T_{rt}}{\partial r}.$$

Переходим к интегрированию системы уравнений (11) и (12). Из уравнения (11) при $k_1 + k_2 \neq 0$ имеем

$$X = \frac{k_1 a - \dot{X}_t}{k_1 + k_2}. \quad (15)$$

Подстановка (15) в (12) дает

$$\dot{T}_t = -\frac{k_1 h + k_2 H}{C(k_1 + k_2)} \dot{X}_t + \frac{k_1 a}{C} \left(\frac{k_1 h + k_2 H}{k_1 + k_2} - h \right). \quad (16)$$

Интегрирование (16) определяет составляющую температуры

$$T_t(t) = -b_1 X_t(t) + b_2 t + b_3, \quad (17)$$

где

$$b_1 = \frac{k_1 h + k_2 H}{C(k_1 + k_2)}; \quad b_2 = \frac{k_1 a}{C} \left(\frac{k_1 h + k_2 H}{k_1 + k_2} - h \right) = \frac{a k_1 k_2 (H - h)}{C(k_1 + k_2)}, \quad (18)$$

b_3 — константа интегрирования.

Для определения составляющей $X_t(t)$ подставим (3) в (11) и получим

$$\dot{X}_t = -(k_1 + k_2) X_t - (k_1 + k_2) X_{rt} + k_1 a, \quad (19)$$

где X_{rt} определяется выражением (6). Уравнение (19) с учетом (6) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \dot{X}_t + (k_1 + k_2) X_t &= k_1 a - B_0(k_1 + k_2) - \\ &- (k_1 + k_2) e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)]. \end{aligned} \quad (20)$$

Введем обозначения

$$\nu = k_1 + k_2; \quad P = k_1 a - B_0(k_1 + k_2) = k_1 a - B_0 \nu. \quad (21)$$

С учетом обозначений (21) уравнение (20) примет вид

$$\dot{X}_t(t) + \nu X_t = P - \nu e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)]. \quad (22)$$

Общее решение уравнения (22) имеет вид

$$X_t(t) = \frac{P}{\nu} + N_1 e^{-\nu t} + e^{-D\beta^2 t} [N_2 \sin \beta(r + Vt) + N_3 \cos \beta(r + Vt)], \quad (23)$$

где N_1 , N_2 и N_3 — константы интегрирования.

Определим константы N_2 и N_3 . Подставляя выражение (23) в (22), получим

$$\begin{aligned}
 & -\nu N_1 e^{-\nu t} - D\beta^2 e^{-D\beta^2 t} [N_2 \sin \beta(r + Vt) + N_3 \cos \beta(r + Vt)] + \\
 & + \beta V e^{-D\beta^2 t} [N_2 \cos \beta(r + Vt) - N_3 \sin \beta(r + Vt)] + P + \nu N_1 e^{-\nu t} + \\
 & + \nu e^{-D\beta^2 t} [N_2 \sin \beta(r + Vt) + N_3 \cos \beta(r + Vt)] = \\
 & = P - \nu e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta(r + Vt) + B_2 \cos \beta(r + Vt)].
 \end{aligned} \tag{24}$$

Уравнение (24) обращается в тождество при выполнении условий

$$\begin{aligned}
 & -D\beta^2 N_2 - \beta V N_3 + \nu N_2 = -\nu B_1, \\
 & -D\beta^2 N_3 + \beta V N_2 + \nu N_3 = -\nu B_2.
 \end{aligned} \tag{25}$$

Система двух линейных алгебраических уравнений (25) позволяет определить значения N_2 и N_3 . Преобразуем систему (25) к виду

$$N_2(\nu - D\beta^2) - \beta V N_3 = -\nu B_1, \tag{26}$$

$$\beta V N_2 + (\nu - D\beta^2) N_3 = -\nu B_2. \tag{27}$$

Из (27) найдем

$$N_2 = \frac{1}{\beta V} [(D\beta^2 - \nu) N_3 - \nu B_2]. \tag{28}$$

Подстановка (28) в (26) дает

$$(\nu - D\beta^2)[(\nu - D\beta^2) N_3 + \nu B_2] + \beta^2 V^2 N_3 = \nu B_1 \beta V. \tag{29}$$

Из (29) следует

$$N_3 = \nu \frac{B_1 \beta V - B_2(\nu - D\beta^2)}{\beta^2 V^2 + (\nu - D\beta^2)}. \tag{30}$$

Общее решение для концентрации $X(r, t)$ получим, подставляя (6) и (23) в выражение (3)

$$\begin{aligned}
 X(r, t) = & \frac{P}{\nu} + B_0 + N_1 e^{-\nu t} + e^{-D\beta^2 t} [(B_1 + N_2) \sin \beta(r + Vt) + \\
 & + (B_2 + N_3) \cos \beta(r + Vt)].
 \end{aligned} \tag{31}$$

С учетом (21) постоянная составляющая имеет вид

$$\frac{P}{\nu} + B_0 = \frac{k_1 a}{\nu} - B_0 + B_0 = \frac{k_1 a}{\nu} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2}. \tag{32}$$

Обозначим константы

$$M_1 = B_1 + N_2, \quad M_2 = B_2 + N_3. \tag{33}$$

С учетом (32), (33) общее решение (31) принимает вид

$$X(r, t) = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} + N_1 e^{-(k_1 + k_2)t} + e^{-D\beta^2 t} [M_1 \sin \beta(r + Vt) + M_2 \cos \beta(r + Vt)]. \quad (34)$$

Константы N_1 , M_1 , M_2 , β определяются начальными, граничными условиями, а также характером распределения $X(r, t = 0)$.

Общее решение для температуры $T(r, t)$ ищем, подставляя (5) и (17) в (4), что дает

$$T(r, t) = -b_1 X_t(t) + b_2 t + b_3 + A_0 + e^{-\frac{\lambda}{C} \alpha^2 t} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right]. \quad (35)$$

Подстановка (23) в (35) дает общее решение в виде

$$\begin{aligned} T(r, t) = & A_0 + b_3 - b_1 \frac{P}{\nu} - b_1 N_1 e^{-\nu t} + b_2 t + \\ & + e^{-\frac{\lambda \alpha^2 t}{C}} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right] - \\ & - b_1 e^{-D\beta^2 t} [N_2 \sin \beta(r + Vt) + N_3 \cos \beta(r + Vt)]. \end{aligned}$$

Введем обозначения констант

$$n_0 = A_0 + b_3 - b_1 \frac{P}{\nu}; \quad n_1 = b_1 N_1; \quad n_2 = b_1 N_2; \quad n_3 = b_1 N_3. \quad (36)$$

С учетом (36) общее решение для температуры имеет вид

$$\begin{aligned} T(r, t) = & n_0 - n_1 e^{-\nu t} + b_2 t + e^{-\frac{\lambda \alpha^2 t}{C}} \left[A_1 \sin \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) + A_2 \cos \alpha \left(r + \frac{U}{C} t \right) \right] - \\ & - e^{-D\beta^2 t} [n_2 \sin \beta(r + Vt) + n_3 \cos \beta(r + Vt)], \end{aligned} \quad (37)$$

где $\nu = k_1 + k_2$, $b_2 = \frac{a k_1 k_2 (H - h)}{C k_1 + k_2}$, а $n_0, n_1, n_2, n_3, A_1, A_2, \alpha, \beta$ — константы, определяемые из начальных и граничных условий для $T(r, t)$ и $X(r, t)$.

Полученные решения (34) и (37) свидетельствуют об образовании концентрационной и тепловой пространственно-временной структуры. В процессе контактного плавления в перитектических системах при инициировании реакции первого порядка в случае конвективного или капиллярного течения возникают бегущие тепловые и концентрационные волны. Взаимодействие их в гетерогенной среде может приводить к образованию весьма сложной организованной диссипативной структуры. В данном случае в отличие от известных работ [5, 6] бегущие волны возникают не в результате химической нелинейности в системе с участием реакций второго порядка, а вследствие капиллярного или конвективного течения жидкости при участии всего лишь одной реакции первого порядка.

1. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. — Москва: Мир, 1979. — 512 с.
2. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого. — Москва: Мир, 2002. — 461 с.
3. *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.

4. Skorokhod V. V., Solntsev V. P., Baranov V. L., Frolova E. G. The mathematical simulation of thermal processes in the conditions of radiant energy stream influence on powder systems with peritectic type exothermal reactions // Proc. of the 2nd Internat. Conf. "Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization". – Katsiveli, Crimea: National Academy of Sciences of Ukraine, 2002. – P. 139.
5. Жаботинский А. Н., Отмер Х., Филд Р. и др. Колебания и бегущие волны в химических системах. – Москва: Мир, 1988. – 720 с.
6. Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1983. – 397 с.

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

Поступило в редакцию 25.06.2009

V. P. Solntsev, Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Skorokhod**,
V. L. Baranov, **T. A. Solntseva**

About the mechanism of spontaneous occurrence of a space-time organized structure in powder reacting systems at contact melting of components

We develop a thermokinetic model of the reactive interaction initiated by contact melting in case of a capillary or convection flow of a liquid with regard for diffusion and heat transfer. The analytical solution allows establishing the occurrence mechanism of the space-time organized thermal and concentration structure. The appearance of running concentration and thermal waves in a reactive liquid is caused by the competition of the process of solid component dissolution in a liquid, first-order reaction, diffusion, and heat transfer at the obligatory convection or capillary flow of a liquid.