

**Коллективные механизмы и влияние температур  
иницирования и внешней среды при СВС  
на термокинетическое поведение реакционной системы**

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, К. Н. Петраш

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев, e-mail: SolntcevVP@gmail.com

*В рамках ранее разработанной авторами термокинетической модели реакционного взаимодействия в перитектической системе на основе синергетического подхода с учетом температурной зависимости равновесной концентрации тугоплавкого компонента в жидкой фазе компьютерным экспериментом установлено существование разного рода кинетических траекторий развития реакционного процесса. Это обусловлено нелинейной зависимостью концентрации от температуры тугоплавкого компонента в расплаве. Вследствие этого начальные тепловые условия проведения процесса, как и константы скоростей элементарных процессов, определяют характер траекторий его развития.*

**Ключевые слова:** термокинетика, физико-химическая модель, контактное плавление, порошковая смесь, титан, алюминий.

**Введение**

В работах [1, 2] предложена физико-химическая модель реакционного взаимодействия, инициированного контактным плавлением в перитектической системе:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= k_1[a(T) - X] - k_2X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a), \\ C\dot{T} &= -k_1[a(T) - X]h + k_2Xh - l(T - T_a),\end{aligned}$$

где  $X$  — концентрация растворяющегося компонента в жидком расплаве;  $a(T)$  — его равновесная концентрация в расплаве;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей растворения и реакции синтеза;  $h$  — энтальпия растворения твердого компонента в расплаве или кристаллизация его из жидкого раствора;  $H$  — энтальпия реакции синтеза;  $C$  — теплоемкость;  $l$  — коэффициент теплопередачи;  $T$  — температура;  $T_a$  — температура окружающей среды. Функцию равновесной концентрации  $a(T)$  определяли на основе экспериментальных данных равновесной диаграммы состояния системы титан—алюминий [3]. Нелинейность этой функции приводит к нелинейности системы дифференциальных уравнений термокинетической модели процесса, что не позволяет получить решение данной системы аналитическими методами. Поэтому в качестве основного метода решения применен вычислительный эксперимент.

Исследованы отдельные области поведения реакционной системы с варьированием только кинетических параметров взаимодействия и полу-

чены характерные зависимости, наблюдаемые экспериментально [1, 2]. В частности, показаны режимы типа теплового взрыва, обусловленного кинетическими параметрами при их определенных соотношениях. С изменением их также связано возникновение латентного периода. Учитывая нелинейную зависимость равновесной концентрации растворяющегося компонента в перитектической жидкости, следует предполагать существование более сложного кинетического поведения, а также и особое влияние начальных условий протекания реакционного процесса. Это и стало целью более полного изучения в широком множестве значений как кинетических параметров, так и величин начальных условий проведения реакционного процесса.

### Компьютерный эксперимент

Термокинетическое поведение изучено во множестве управляющих параметров: температуры инициирования реакции синтеза, температуры внешней среды и констант скоростей растворения, химической реакции и кристаллизации. Результаты компьютерного эксперимента свидетельствуют о многовариантности термокинетического поведения (рис. 1, 2).

Так, при исследовании совокупного влияния констант скоростей растворения  $k_1$ , химической реакции  $k_2$  и кристаллизации  $k_3$  выявлено, что разные значения этих параметров приводят к существенно различающимся результатам. Возможно наиболее часто реализующееся прохождение процесса (рис. 1, б), резкий подъем температуры, известный в порошковой металлургии как тепловой взрыв (рис. 1, а), а также возникновение в системе мало- и высокочастотных колебаний как концентрации (рис. 2, а), так и температуры (рис. 2, б).

В связи со значительным влиянием констант скоростей протекания процессов на характер поведения реакционных систем необходимо исследовать характер поведения системы во всем множестве их возможных значений. В частности, изучено влияние значений констант скоростей на возникновение термокинетических колебаний в системе. Для этого на область возможных значений констант скоростей процессов  $k_1$ ,  $k_2$  наложена сетка, в узлах которой для каждой пары значений констант  $k_1$ ,  $k_2$  и фиксированного значения константы скорости кристаллизации  $k_3$  была решена приведенная математическая модель и подсчитано количество колебаний, возникающих в системе за определенный промежуток времени.

Результаты исследований представлены на рис. 3—5, где приведены поверхности в координатах  $k_1$ ,  $k_2$ , количество колебаний в системе  $f$  за

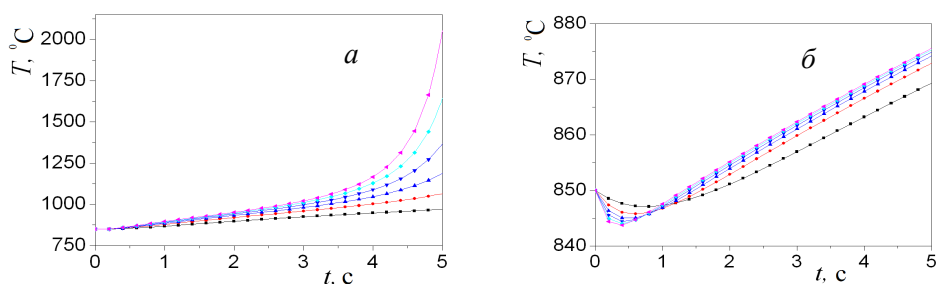


Рис. 1. Изменение температуры перитектической системы со временем при значениях  $k_1 = 1$  (■), 2 (◆), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◇) и 6  $\text{c}^{-1}$  (◄);  $k_3 = 1$ ;  $k_2 = 1$  (а) и 0,1  $\text{c}^{-1}$  (б).

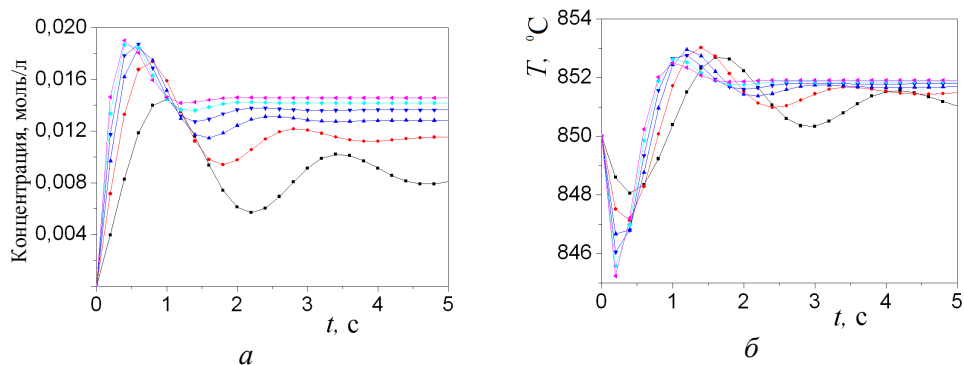
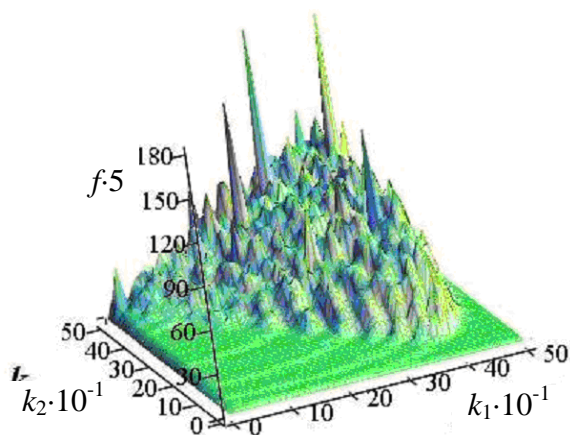


Рис. 2. Изменение концентрации титана в перитектической системе (а) и температуры перитектической жидкости (б) во времени при  $k_1 = 1$  (■), 2 (◆), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◇) и 6  $\text{c}^{-1}$  (◄);  $k_2 = 0,1 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_3 = 100$ .

Рис. 3. Поверхность отображения количества колебаний в системе при значениях  $k_1 = 0,1; 0,2; \dots, 5 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_2 = 0,1; 0,2; \dots, 5 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_3 = 10$ .



промежуток времени 5 с при постоянных температурах иницирования  $T_0$  и внешней среды  $T_a$ , равных  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из полученных результатов можно сделать выводы, что колебания в исследуемой реакционной системе могут наблюдаться при соотношении констант  $k_3 > k_1$ . Возрастание значений констант скорости реакции  $k_2$  и кристаллизации  $k_3$  приводит к увеличению частоты колебаний в системе, а возрастание константы скорости растворения  $k_1$  — к противоположным результатам.

В рамках исследования также изучено влияние температур иницирования  $T_0$  и внешней среды  $T_a$  при постоянных константах скоростей процессов  $k_1 = k_2 = k_3 = 1$  на характер поведения реакционной системы (рис. 5). Результаты показали, что температуры иницирования и внешней среды не влияют на возникновение термокинетических колебаний в системе, однако эти величины определяют ту или иную форму траектории процесса. В случае реализации колебательной траектории при

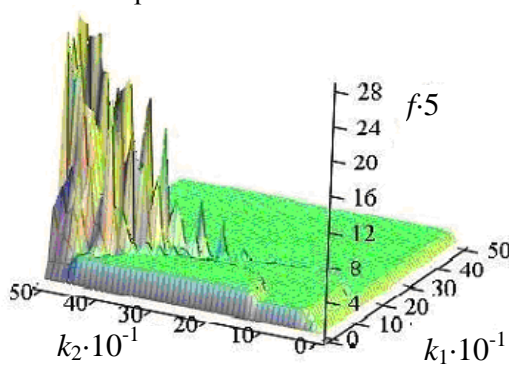


Рис. 4. Поверхность отображения количества колебаний в системе при значениях  $k_1 = k_2 = 0,1; 0,2, \dots, 5 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_3 = 4$ .

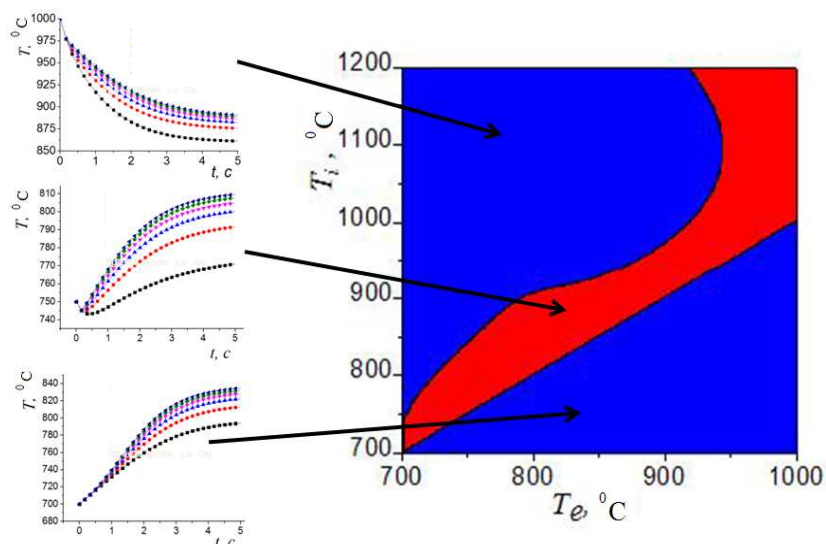


Рис. 5. Области характерных термокинетических траекторий в интервалах температур инициирования и внешней среды при  $k_1 = 1$  (■), 2 (◆), 3 (▲), 4 (▼), 5 (◇) и 6  $\text{c}^{-1}$  (◀) и  $k_2 = k_3 = 1$ .

условиях движения жидкости в капиллярах возможно возникновение критических явлений, которые обнаружены в работе [4].

### Выводы

Полученные результаты более полно раскрывают природу реакционных процессов с участием экзотермических реакций, инициированных контактным плавлением в перитектических системах. Вследствие нелинейной зависимости функции концентрации тугоплавкого компонента в расплаве от температуры возможно существование различных режимов прохождения реакционного взаимодействия. Для более полного понимания природы происходящих процессов в порошковых экзотермических смесях необходимо учитывать капиллярное движение расплава в пористом теле. Поэтому дальнейшее развитие модели связано с введением в уравнения дополнительных составляющих, описывающих процесс растекания жидкости по капиллярам. Это позволит установить существование других критических явлений, обусловленных движением жидкости по капиллярам, что обеспечит более безопасное проведение названных технологических процессов.

1. Солнцев В. П. Термокинетика начальной стадии контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, А. М. Шахновский // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. — 2013. — Вып. 22. — С. 181—186.
2. Солнцев В. П. Исследование термокинетики синтеза интерметаллидов на основе методов вычислительного эксперимента / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, А. М. Шахновский // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку — КМХТ-2014: Зб. наук. статей Четвертої міжнар. наук.-практ. конф. — К. : НТУУ "КПІ", 2014. — С. 171—177.
3. Корнилов И. И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. — М. : Наука, 1975. — 310 с.

4. Солнцев В. П. Возникновение и суперпозиция концентрационных и тепловых волн при экзотермических реакциях в порошковых системах / В. П. Солнцев, Т. А. Солнцева // Порошковая металлургия. — 2014. — № 5/8. — С. 24—31.

**Колективні механізми і вплив температур ініціювання та зовнішнього середовища при СВС на термокінетичну поведінку реакційної системи**

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, К. М. Петраш

*В межах розробленої раніше авторами термокінетичної моделі реакційної взаємодії в перитектичній системі на основі синергетичного підходу з урахуванням температурної залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента в рідкій фазі комп'ютерним експериментом встановлено існування різного роду кінетичних траєкторій розвитку реакційного процесу. Це зумовлено нелінійною залежністю концентрації тугоплавкого компонента в розплаві від температури. Внаслідок цього початкові теплові умови проведення процесу, як і константи швидкостей елементарних процесів, визначають характер траєкторій його розвитку.*

**Ключові слова:** термокінетика, фізико-хімічна модель, контактне плавлення, порошкова суміш, титан, алюміній.

**Collective mechanisms and the influence of the initiation temperature and environment temperature at SHS on thermokinetic behavior of the reaction system**

V. P. Solntsev, V. V. Skorokhod, K. M. Petrash

*Within the scope of the previously developed by the authors thermokinetic model of reacting in a peritectic system based on the synergetic approach taking into account the temperature dependence of the equilibrium concentration of the refractory component in the liquid phase by computer experiments it was established the existence of different kinds of kinetic trajectories of the reaction process, which is due to the nonlinear dependence of the concentration function of refractory component in the melt from temperature. As a consequence the initial thermal process conditions so as the rate constants of the elementary processes determine the nature of the trajectories of the process.*

**Keywords:** thermokinetics, physicochemical model, contact melting, powder mixtures, titanium, aluminium.