

Физико-химические принципы выбора источника постоянной возбудимости при создании порошковых материалов с элементами самоорганизации

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева

Предложена концепция создания композиционных материалов с элементами самоорганизации. Концепция заключается в выборе ингредиента, выполняющего функцию источника постоянной возбудимости, который генерирует необратимые процессы в порошковой среде. Необратимые процессы инициируют автоволновые процессы, приводящие к возникновению устойчивых диссипативных структур и процессов самовосстановления материала в экстремальных условиях эксплуатации.

Ключевые слова: композиционные материалы, необратимые процессы, диссипативные структуры, процессы самоорганизации.

Современные материалы разработаны в большинстве случаев на основе равновесных физико-химических систем. Их функциональное поведение и стабильность определяются термодинамической устойчивостью материала в заданных условиях эксплуатации. Очевидно, что на основе такого принципа невозможно достичь прогресса и реализовать потребности интенсивно развивающихся новых областей техники. Материалы на основе равновесных систем не могут продолжительно функционировать за порогом термодинамической устойчивости, который определен самой природой. Для экстремальных условий эксплуатации требуются новые подходы, которые бы позволили создать новое поколение материалов. Такие материалы должны обладать динамической устойчивостью и сохранять требуемые функциональные свойства вдали от термодинамической ветви. Такому поведению удовлетворяют только те физико-химические системы, в которых под воздействием разрушающих потоков энергии спонтанно возникают диссипативные структуры как следствие реализации процессов самоорганизации [1, 2]. Процессы самоорганизации проявляются в тех системах, где существует внутренний источник нелинейного поведения. Для гомогенных физико-химических систем это химическая неустойчивость, обусловленная возникновением петли обратной связи в системе параллельно-последовательных реакций. В гомогенных системах отсутствие формы восполняется наличием резервуара с инертными стенками. Возникновение формы свойственно объектам растительного и животного мира. Для физико-химической системы, способной выполнять функцию материала, также необходимо сохранение формы, которая своим существованием, как и структура в гомогенной среде, должна обеспечиваться самими процессами самоорганизации. Поэтому основным при создании композиции, склонной к самоорганизации, является выбор источника постоянной возбудимости, который под воздействием внешних энергетических потоков при эксплуатации материала инициировал бы

совокупность необратимых процессов диссипации энергии, самосохранения и самовосстановления. Введением источника постоянной возбудимости или термодинамической неустойчивости закладывается не только программа функциональных характеристик неравновесного материала с элементами самоорганизации, но и технологического поведения композиции в процессе ее консолидации при спекании. Следует обратить особое внимание на процесс образования из порошковой смеси материала с элементами самоорганизации как единого целого в результате спекания, а не других методов консолидации.

Именно при спекании были обнаружены [1, 2] первые факты проявления процессов самоорганизации, приводящие к возникновению динамически устойчивых образований — диссипативных структур. Собственно, изучение механизмов физико-химического взаимодействия при спекании позволило сформулировать общий принцип создания неравновесных объектов неорганического мира с динамическим характером устойчивости [3]. Принцип заключается в реализации замкнутого цикла неустойчивостей. Иерархия термодинамической и химической неустойчивостей и индуцированных ими неравновесных фазовых переходов порождает не только возникновение диссипативных структур, но и макроскопически устойчивых объектов уже в процессе спекания. Термодинамическая и химическая неустойчивости однозначно определяют источник возбудимости системы. Без них нельзя замкнуть неравновесный открытый объект в границах формы, не избежав его разрушения вследствие диффузионного и кинетического рассеяния в окружающую среду. То есть сохранение постоянной возбудимости и неравновесности системы в условиях воздействия внешних энергетических потоков, инициирующих протекание химических реакций в кинетической области продолжительное время, является главной и основной задачей при выборе источника термодинамической неустойчивости.

В рамках классической термодинамики источником неустойчивости в физико-химической системе может быть любой компонент, а в порошковой композиции — ингредиент, взаимодействие которого с ней приводит к уменьшению свободной энергии. Для каждой среды, в конкретном случае металлической матрицы, можно найти достаточно большое количество ингредиентов (неорганических соединений различной физико-химической природы), где необратимый характер взаимодействия приводит к образованию равновесного состояния. То есть любое внешнее энергетическое воздействие приводит к временному возбуждению системы, в результате которого система уменьшает свободную энергию, достигая состояния равновесия. Это является тривиальным фактом, реализующимся в большинстве случаев взаимодействия в неорганических системах. Конечным результатом взаимодействия, или аттрактором, к которому притягиваются все траектории, является равновесное состояние, соответствующее соотношению фаз в точке на диаграмме концентрация—температура. В таких случаях неравновесность может сохраняться только вследствие воздействий, энергетическая эффективность которых мала для данных значений кинетических параметров процесса взаимодействия. Отправной точкой в реализации постоянной возбудимости физико-химической

системы является химическая неустойчивость. Однако для реализации ее, так или иначе, нужна, прежде всего, термодинамическая неустойчивость, порождающая химическую. Поэтому возникают особые требования к выбору источника термодинамической неустойчивости.

Опыт по изучению механизмов колебательных реакций, для которых немонотонность кинетики есть следствие химической неустойчивости, является основой для целенаправленного поиска источника возбуждения. Первая модель Лотки—Вольтерры автоколебательной реакции типа “хищник—жертва” [4] была построена в рамках химической кинетики, где источником неустойчивости служил автокатализ. Хотя она не является экспериментально реалистичной, однако все-таки указывает на некоторые общие и важные принципы и условия, выполнение которых необходимо для осуществления реальных колебательных процессов. До появления модели автоколебательного процесса в системе реакций первого порядка [5] на основании механизма Лотки—Вольтерры требовалось существование не только петли обратной связи, но и нелинейности второго порядка. К тому же на первых этапах при описании Брюссельской школой [6] реально существующей реакции Белоусова—Жаботинского в модели присутствовала нелинейность третьего порядка, обусловленная трехмолекулярной стадией, вероятность которой весьма мала. Хотя сама по себе нелинейность третьего порядка предполагает значительно большее количество недетерминированных траекторий, среди которых вероятность возникновения диссипативных структур растет, ее не следует принимать во внимание, особенно в топохимических процессах, где в большей степени преобладают реакции первого порядка. Они порождают нелинейность второго порядка, но уже в области, прилежащей к поверхности твердого тела, оказывая воздействие на первичные топохимические реакции. Позднее трехмолекулярная модель была снята с рассмотрения при изучении процессов самоорганизации в физико-химических системах. Сейчас в большинстве рассматриваемых моделей возникновения автоколебательных реакций, как правило, присутствуют нелинейные члены только второго порядка. В работе [7] представлено достаточно большое количество различных теоретических моделей автоколебательных процессов, записанных на основе гипотетических механизмов взаимодействия в реагирующих гомогенных средах. В какой мере они являются реалистичными, предстоит еще ответить экспериментальной химии. В то же время, анализируя эти модели, следует отметить, что во всех случаях присутствуют два общих принципа, как и в модели Лотки—Вольтерры. Это существование петли обратной связи и нелинейности второго порядка в кинетическом механизме реакций. Однако целенаправленного анализа самых элементарных процессов, имеющих реальную химическую природу и приводящих к немонотонным кинетическим зависимостям, практически не проводилось. Поэтому экспериментальные факты [8] в связи с появлением такого рода поведения трактуются достаточно вольно в весьма претензионной форме на установление новой закономерности в природе. Необходимо отметить и определенную инерционность в понимании истинной природы химического взаимодействия, вызванную, прежде всего, решением практических задач получения максимального

выхода конкретного продукта. В частности, известно явление медленного установления химического равновесия в макроскопических системах, когда реакции в макроскопических объемах на первых этапах идут быстро, а после превращения большей части реагирующих веществ приближение к равновесию идет очень медленно. Особенно это относится к гетерогенным системам [9]. Действительно, тривиальным объяснением этого факта является существование концентрационной зависимости скорости реакции. Однако не во всех случаях, и особенно в топахимических процессах, приближение к состоянию равновесия идет не путем плавного экспоненциального уменьшения исходных реагентов и роста продуктов реакции, а по колебательной траектории с определенной частотой [10]. Механизм немонотонной кинетики [11] обусловлен проявлением реакции второго порядка, в частности реакции рекомбинации атомарных газов в условиях открытой реагирующей системы. В работах [8, 12—14] колебательная кинетика обнаружена в реакциях дегидратации кристаллогидратов фосфатов, образования сульфидов меди из элементов, восстановления оксидов металлов водородом и метаном и окисления монооксида углерода кислородом. В указанных работах сделан вывод об установлении общей закономерности в виде “закона нелинейной опосредованной обратимости химических реакций”, суть которого заключается в существовании поступательно-возвратных колебаний прямой и обратной реакций относительно положения равновесия. Удивительно, что с появлением такого закона игнорируется весь существующий опыт по изучению механизмов колебательных реакций, накопленный десятилетиями в работах широкого спектра специалистов [15]. Вероятно, этого могло не произойти, если бы механизмы колебательных реакций рассматривались не сугубо индивидуально в каждой конкретной физико-химической системе, а в целом, в совокупности каталитических и автокаталитических процессов в общей проблеме гетерогенной кинетики открытых систем. Обнаруженные Терешковой С. Г. новые колебательные реакции дополняют и без того обширный экспериментальный материал в области катализа и автокатализа. Однако нет сомнения в существовании общей закономерности в механизмах колебательных топахимических процессов. Именно они определяют устойчивость существующих в природе объектов с длительной возбудимостью и могут быть положены в основу создания физико-химических систем с постоянной возбудимостью. Главная особенность этих систем во взаимодействии активных газов с поверхностью твердых веществ. Поскольку газообразные элементы имеют две формы существования — атомарную и молекулярную, то переход от первой ко второй сопровождается реакцией рекомбинации второго порядка. Обратный переход является каталитическим воспроизводством. То есть в природе заложена нелинейность второго порядка, которая определяет множественность эволюционных путей развития открытых реагирующих систем с участием простых молекулярных газов. При этом реакции взаимодействия их с поверхностью твердых веществ носят каталитический или автокаталитический характер.

Таким образом, целью предлагаемой работы является исследование механизмов топахимических процессов разложения в области неустой-

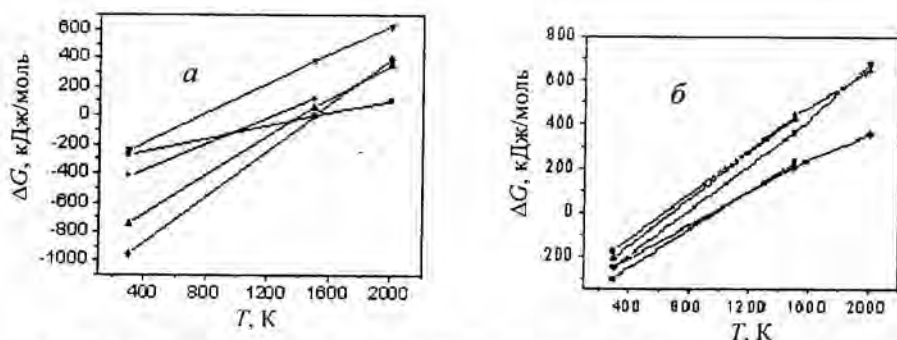
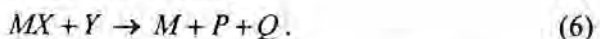
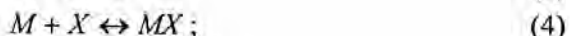


Рис. 1. Зависимости изменения свободной энергии образования халькогенидов переходных металлов: *a* — сульфидов TiS (■), TiS₂ (●), Ti₂Se₃ (▲), MoS₂ (▼), V₂Se₃ (◆); *б* — селенидов TiSe₂ (■), MoSe₂ (●), VSe₂ (▲), TaSe₂ (▼), NbSe₂ (◆).

чивости химических соединений переходных металлов с элементами, которые образуют двухатомный газ. В качестве объектов исследования выбраны реакции разложения диселенидов переходных металлов IV, V и VIA групп периодической системы. Их выбор обусловлен, во-первых, прежде всего, практической задачей поиска соединений, способных выполнять функцию источников возбудимости, что обусловлено их слабой термодинамической прочностью.

На рис. 1 представлены зависимости изменения свободной энергии сульфидов и селенидов переходных металлов. Как видно, практически все селениды являются неустойчивыми соединениями в области достаточно невысоких температур начиная с 500 °С. Поэтому возбуждение необратимых процессов разложения возможно не только при тепловом воздействии, но и в реальных условиях практического использования, например при трибоактивации поверхности без жидкой смазки. Во-вторых, селениды переходных металлов относятся к суперионным проводникам или твердым электролитам, в которых подвижность ионов металла в межслоевых областях соизмерима со скоростью диффузии в жидких металлах [16, 17]. В связи с этим они могут выполнять функцию проточного реактора, где химические процессы протекают в кинетической области. Это позволяет предполагать осуществление необходимых механизмов возникновения диссипативных структур. В-третьих, обратимся к гипотетической модели возникновения диссипативных структур, также основанной на принципе проточного реактора [18]. К ним относится известная модель Зеелига на основе механизма субстратного ингибирования:



Можно заметить, что существование потоков (1)—(3) есть не что иное, как условие открытости системы, а реакции (4) и (5) характерны для

границы устойчивости оксидов, галогенидов, гидридов, сульфидов, селенидов, фосфидов, теллуридов, нитридов и других соединений переходных металлов, обладающих переменной валентностью. Реакция (6) — пример окислительно-восстановительных процессов. То есть система реакций с потоками (1)–(6) представляет вполне реалистичный, хотя и весьма примитивный механизм процессов самоорганизации в реальных физико-химических системах. И, в-четвертых, для получения достоверных экспериментальных результатов взяты диселениды, поскольку при разложении оксидов или нитридов, весьма сложно отделить фоновые флуктуации концентраций кислорода и азота от истинных значений, отражающих конкретный механизм взаимодействия при исследовании истинной кинетики масс-спектрометрическим методом. Масс-спектрометрические исследования реакций разложения проводили в изотермических условиях динамического вакуума, что обеспечивает условия открытости исследуемой физико-химической системы. В дополнение изучали формальную кинетику разложения классическим весовым методом, где оценивали феноменологическую величину — степень ухода селена. Хотя этот метод не позволяет наблюдать непосредственно реальную кинетику реакций разложения, однако его результаты дают достаточно полное представление о конечном состоянии системы (рис. 2). Так, при разложении диселенидов IV и VA групп селен нельзя удалить полностью, в то время как из диселенидов VIA группы степень его ухода α составляет 100%. Анализ фазового состава продуктов разложения на примере VSe_2 [10] показал наличие широкого спектра всех соединений, существующих в бинарной системе V—Se. Это свидетельствует о возникновении динамической устойчивости, а не термодинамической, для которой неоспоримым и обязательным фактом является существование в любой области концентраций (исключая области твердых растворов) только максимум двух фаз. Данные экспериментальные результаты, а также термодинамические расчеты не позволяют объяснить причину возникновения устойчивых неравновесных состояний. Для них характерно одновременное существование всех соединений, имеющих в бинарных системах и разлагающихся с весьма высокой скоростью, как это показано на примере формального изучения степени ухода летучего компонента стандартным весовым методом.

Для гомогенных реакционных систем, в частности газов и жидкостей, макроскопическая кинетика позволяет установить истинный механизм

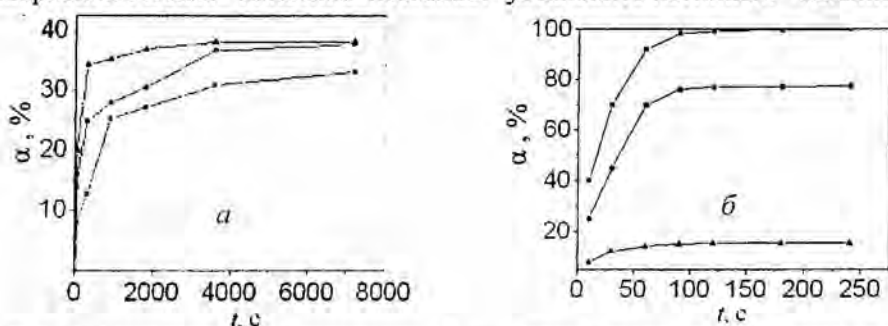


Рис. 2. Макрокинетика разложения (α — степень ухода селена) селенидов $NbSe_2$ (а) и WSe_2 (б) в вакууме $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах соответственно 1273 и 1373 (1), 1673 и 1473 (2), 1773 К (3).

физико-химического взаимодействия. Для гетерогенных — однозначного ответа нет, однако в определенной степени по динамике поведения газа или жидкости можно судить о вероятном механизме процессов, приводящих к возникновению динамической устойчивости. В то же время, учитывая высокую скорость взаимодействия в этих средах, а также каталитические свойства поверхности твердого вещества, в совокупности топохимические реакции определяют динамически устойчивое состояние, которое и является диссипативной структурой. Таким образом, только кинетика изменения состава газовой среды на основе масс-спектрометрического анализа может дать определенные предпосылки для установления механизмов возникновения диссипативных структур.

Действительно, при разложении диселенидов (рис. 3) в начале изотермической выдержки наблюдается резкий подъем давления паров молекулярного и атомарного газов, что обусловлено увеличением скорости разложения в связи с повышением величины термодинамической силы процесса. Затем при движении системы к состоянию равновесия давление паров селена имеет характерную осциллирующую затухающую траекторию. Следует обратить внимание на то, что осцилляции давления паров, а соответственно и величин потоков, происходят только в заданной области температур. Как видно, с повышением температуры и уменьшением потока газа из твердого продукта кинетические зависимости становятся экспоненциальными.

Итак, возникает вопрос, чем, кроме чисто фундаментального аспекта, интересна немонотонная кинетика разложения соединений, образованных двухатомными газами, и какой практический результат можно получить, используя наблюдаемое явление. Нами было показано [10], что, кроме концентрационных колебаний, имеют место и осцилляции температуры. Это обусловлено тем, что реакция разложения в данном случае эндотермична,

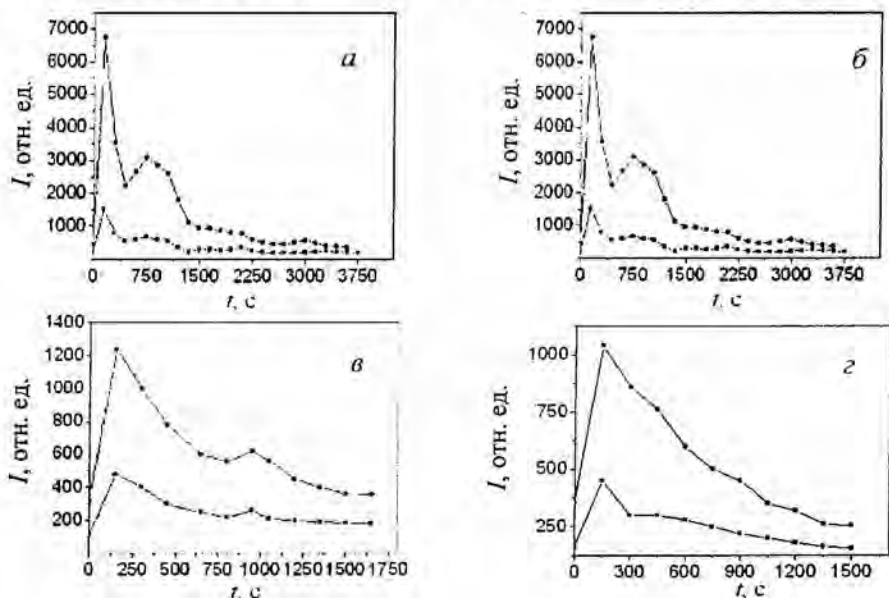


Рис. 3. Кинетика изменения давления паров Se (■) и Se₂ (●) при разложении VSe₂ в изотермических условиях при температурах 773 (а), 873 (б), 923 (в) и 1023 K (г).

а процесс рекомбинации атомарного газа идет с выделением тепла. Вследствие конкуренции этих двух процессов наряду с теплопередачей реальная кинетика топохимических реакций имеет неизотермический и, судя по всему, весьма нелинейный тепловой характер.

В случае, если разлагающиеся соединения представляют собой порошковую среду, состоящую из совокупности частиц, где поверхность каждой служит источником тепловых и концентрационных колебаний, генерируются соответствующие волны. Суперпозиция их приводит к дифференциации тепловой энергии и вещества и, как следствие, индуцирует фазовые переходы. Когда происходят классические фазовые переходы, система автолокализуется в силу изменения диффузионной проницаемости среды. В результате летучий компонент экранируется металлической основой, которая диффузионно непроницаема по отношению к нему. Это наиболее простой механизм сохранения неравновесности или постоянной возбудимости системы. В порошковых реагирующих смесях, представляющих дискретно-однородные физико-химические системы, постоянная возбудимость сохраняется благодаря процессам суперпозиции и отражения концентрационных и тепловых волн. Это приводит к каскаду неравновесных фазовых переходов, которые обуславливают динамическую устойчивость даже в условиях диффузионной проницаемости среды [19]. Вероятно, это основной механизм существования биологических объектов. Для них характерно возникновение иерархических уровней взаимодействия, когда атомно-молекулярный уровень в дискретно-однородной среде формирует микроскопическую структуру с переходом и селективным отбором потоков энергии и вещества на мезоскопический уровень и образование формы как диссипативного объекта с его индивидуальными макроскопическими свойствами.

Необходимо отметить, что, не решив проблему возникновения диссипативных объектов и существования их как индивидуальной макроскопической формы с внутренней многоуровневой иерархической структурой, современное естествознание, остановившись на изучении механизмов возникновения диссипативных структур, якобы испытывает очередной кризис, а синергетика как наука себя исчерпала [20]. Однако не нужно быть ортодоксальным приверженцем ее, чтобы понять, что синергетика представляется не как отдельная область естествознания, а, прежде всего, является методом научного познания, где ее возможности неисчерпаемы. И поэтому она претендует в перспективе на доминирующее господство во всех областях естествознания.

В заключение, основываясь на конкретных экспериментальных результатах по кинетике реакций разложения диселенидов переходных металлов, можно предположить, что вследствие усиления фактора сложности при проведении их в порошковых, активных средах следует ожидать возникновения не только устойчивых диссипативных структур, но и сохранения формы.

1. Солнцев В. П. Неравновесные процессы в реакционных системах и их роль в технологии получения слоисто-градиентных материалов // Nowe Kierunki Technologii Badan Materialowych. — Warszawa: ATOS, 1999. — P. 321—324.

2. *Скоруход В. В., Солнцев В. П.* О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах // Доп. НАН України. — 2001. — № 11. — С. 74—80.
3. *Skorokhod V. V., Solntsev V. P., Solntseva T. A.* Physicochemical fundamentals of creating materials with elements of self-organization // Proc. of Internat conf. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges", 4—8 November 2002, Kyiv, Ukraine. — P. 60—61.
4. *Гленсдорф П., Пригожин И. Р.* Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973. — 432 с.
5. *Солнцев В. П., Скоруход В. В., Баранов И. Л.* Модель автоколебательной топохимической реакции в открытой системе металл—двухатомный газ // Доп. НАН України. — 2001. — № 12. — С. 83—87.
6. *Prigogine I.* Time, structure, and fluctuation // Science. — 1978. — 201, No. 4358. — P. 777—785.
7. *Гарел Д., Гарел О.* Колебательные химические реакции. — М.: Мир, 1986. — 148 с.
8. *Руденко А. П.* Самоорганизация и прогрессивная эволюция в природных процессах в аспекте концепции эволюционного катализа // Росс. хим. журн. — 1995. — 39, № 2. — С. 55—71.
9. *Терешкова С. Г.* Механизм возвратно-поступательной дегидратации кристаллогидратов фосфатов // Журн. физ. хим. — 1994. — 68, № 4. — С. 742—746.
10. *Солнцев В. П., Семенов-Кобзарь А. А., Феночка Б. В., Скоруход В. В.* Термокинетические эффекты при разложении диселенида ванадия // Доп. НАН України. — 2000. — № 3. — С. 109—113.
11. *Солнцев В. П., Скоруход В. В., Баранов В. Л. и др.* Математическое моделирование сильно неравновесных топохимических реакций в порошковых системах // Порошковая металлургия. — 2001. — № 5/6. — С. 1—7.
12. *Терешкова С. Г.* Затухающая спираль — как форма осуществления химических превращений // Циклы природы и общества. — Ставрополь, 1995. — Ч. III/IV. — С. 86—87.
13. *Терешкова С. Г.* Модель колебательных реакций, в основу которых положена химическая природа явлений // Там же. — 1996. — Ч. II. — С. 112—114 с.
14. *Терешкова С. Г.* Закон нелинейной опосредованной обратимости химических реакций // Там же. — 1997. — Ч. I. — С. 100—102.
15. *Жаботинский А. Н., Отмер Х., Филд Р. и др.* Колебания и бегущие волны в химических системах. — М.: Мир, 1988. — 720 с.
16. *Коржуев М. А., Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х.* Прохождение жидкой меди через стенки сосуда, изготовленного из суперионной фазы — селенида меди // Письма в ЖТФ. — 1985. — 11, вып. 11. — С. 656—659.
17. *Wittingham M. S.* Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide host // Progr. Solid. State. Chem. — 1978. — 12. — P. 41—99.
18. *Марри Дж.* Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии: Лекции о моделях. — М.: Мир, 1983. — 397 с.
19. *Скоруход В. В., Солнцев В. П., Солнцева Т. А.* Неравновесные фазовые переходы в нелинейных дискретно-однородных физико-химических системах // Доп. НАН України. — 2003. — № 10. — С. 105—111.
20. *Малинецкий Г. Г.* Синергетика. Король умер. Да здравствует король! // Синергетика: Тр. семинара. Вып. 1. — М.: изд-во МГУ, 1998. — С. 52—80.

**Фізико-хімічні принципи вибору джерела постійного збудження
при створенні порошкових матеріалів
з елементами самоорганізації**

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. О. Солнцева

Запропоновано концепцію створення композиційних матеріалів з елементами самоорганізації, яка полягає у виборі інгредієнта, що виконує функцію джерела постійного збудження, генеруючого необоротні процеси в порошковому середовищі. Необоротні процеси ініціюють хвильові процеси, які приводять до виникнення стійких дисипативних структур і процесів самовідновлення матеріалу в екстремальних умовах експлуатації.

Ключові слова: композиційні матеріали, необоротні процеси, дисипативні структури, процеси самоорганізації.

**Physicochemical concepts for selecting a source of constant
excitability at creation of powder materials with elements
of self-organization**

V. P. Solntsev, V. V. Skorokhod, T. A. Solntseva

A concept for the creation of composite materials with elements of self-organization consists in the choice of an ingredient, acting as a source of constant excitability, generating irreversible processes in the powder medium. Irreversible processes initiate some wave processes, which give rise to the emergence of stable dissipative structures and processes of self-regeneration of material in extreme service conditions.

Keywords: composite material, irreversible process, dissipative structure, self-organization processes.