



УДК 548:533:951

© 2009

В. П. Солнцев, академик НАН України В. В. Скороход,
В. Л. Баранов

Модель возникновения организованной структуры в реакционном процессе, инициированном перитектическим плавлением

Запропонований синергетичний механізм і створена термокінетична модель реакційної взаємодії, ініційованої контактним перитектичним плавленням з урахуванням дифузії і теплопередачі. Аналітичне розв'язання дозволило встановити механізм виникнення просторово організованої теплової та концентраційної структур. Концентраційне та теплове розширення реакційної рідини зумовлено конкуренцією дифузії, теплопередачі та реакційного процесу.

В работах [1, 2] рассматривались модели открытой системы типа проточного реактора с идеальным перемешиванием, где отвод тепла учитывался в рамках ньютоновского механизма. Это в определенной степени идеализация, поскольку в реальных системах существуют мощные градиенты тепла и концентрации реагентов, что приводит к возникновению как тепловых, так и диффузионных потоков. В работе [1] в силу нелинейности модели, реакция второго порядка, применялись вычислительные методы, которые не позволяют однозначно определить вклад каждого отдельного процесса в выборе термокинетической траектории реакционной системы в целом. Кроме того, не рассматривался вклад диффузии и теплоотвода. Именно с появлением диффузионных потоков в реагирующих системах связывают возникновение пространственно-организованной структуры [3, 4].

Поэтому целью данной работы послужила задача определения вклада теплоотвода и диффузии в механизме возникновения организованной структуры при реакционном процессе, инициируемом перитектическим плавлением.

В случае диффузионного отвода реагента, когда система открыта полностью и обменивается веществом и энергией, модель контактного плавления будет иметь следующий вид:

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

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

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; h — энтальпия растворения; H — энтальпия реакции синтеза; C — теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности; T — температура; r — ордината; D — коэффициент диффузии.

Решение системы (1), (2) на основании принципа суперпозиции будем искать в виде двух составляющих

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

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

где

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

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

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

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

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

Составляющие (5), (6) удовлетворяют соотношениям

$$\frac{\partial X_{rt}}{\partial t} = +D \frac{\partial^2 X_{rt}}{\partial r^2}, \quad \frac{\partial T_{rt}}{\partial t} = +\frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2}. \quad (11)$$

Проверим выполнение этих соотношений

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

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

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

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

Аналогично, из (5) получаем

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

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_{rt}}{\partial r} &= \alpha e^{-\frac{\lambda}{c}\alpha^2 t} [A_1 \cos \alpha r - A_2 \sin \alpha r], \\ \frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2} &= -\frac{\lambda}{C} \alpha^2 e^{-\frac{\lambda}{c}\alpha^2 t} [A_1 \sin \alpha r + A_2 \cos \alpha r], \\ \frac{\partial T_{rt}}{\partial t} &= \frac{\lambda}{C} \frac{\partial^2 T_{rt}}{\partial r^2}.\end{aligned}$$

Таким образом, доказаны соотношения (11).

Подстановка (3) и (4) в систему (9), (10) с учетом (11) преобразует систему к виду

$$\dot{X}_t = \psi(X) = -(k_1 + k_2)X + k_1 a, \quad (12)$$

$$\dot{T}_t = \varphi(X) = \frac{1}{C} [(k_1 h + k_2 H)X - k_1 a h]. \quad (13)$$

Из (12) при значении $k_1 + k_2 \neq 0$ найдем $X = (k_1 a - \dot{X}_t)/(k_1 + k_2)$, подставляя это соотношение в (13) получим

$$\dot{T}_t = -\frac{k_1 h + k_2 H}{C(k_1 + k_2)} \dot{X}_t + \frac{k_1 a}{C} \left(\frac{k_1 h + k_2 H}{k_1 + k_2} - h \right). \quad (14)$$

Интегрирование (14) определяет составляющую температуры

$$T_t(t) = -b_1 X_t(t) + b_2 t + b_3, \quad (15)$$

где

$$b_1 = \frac{k_1 h + k_2 H}{C(k_1 + k_2)}, \quad b_2 = \frac{k_1 a}{C} \left(\frac{k_1 h + k_2 H}{k_1 + k_2} - h \right) = \frac{a k_1 k_2 (H - h)}{C(k_1 + k_2)}, \quad (16)$$

b_3 — константа интегрирования.

Для определения составляющей $X_t(t)$ подставим (3) в (12) и получим уравнение

$$\dot{X}_t = -(k_1 + k_2)X_t - (k_1 + k_2)X_{rt} + k_1 a, \quad (17)$$

где X_{rt} определяется выражением (6). Уравнение (17) с учетом (6) преобразуется к виду

$$\dot{X}_t + (k_1 + k_2)X_t = k_1 a - B_0(k_1 + k_2) - (k_1 + k_2)e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r]. \quad (18)$$

Введем обозначения

$$\gamma = k_1 + k_2; P = k_1 a - B_0(k_1 + k_2) = k_1 a - B_0 \gamma. \quad (19)$$

С учетом (19) уравнение (18) примет вид

$$\dot{X}_t(t) + \gamma X_t = P - \gamma e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r]. \quad (20)$$

Решение уравнения (20) ищем в виде

$$X_t(t) = \frac{P}{\gamma} + N_1 e^{-\gamma t} + N_2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r], \quad (21)$$

где N_1 и N_2 — константы интегрирования.

Подставляя выражение (21) в (20), найдем N_2

$$-\gamma N_1 e^{-\gamma t} - D\beta^2 N_2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r] + P + \gamma N_1 e^{-\gamma t} + \\ + \gamma N_2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r] = P - \gamma e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r].$$

Уравнение обращается в тождество при значении $N_2(\gamma - D\beta^2) = -\gamma$, откуда

$$N_2 = \frac{\gamma}{D\beta^2 - \gamma}. \quad (22)$$

Общее решение для величины $X(rt)$ получим, подставляя (6) и (21) в выражение (3)

$$X(r, t) = \frac{P}{\gamma} + B_0 + N_1 e^{-\gamma t} + (N_2 + 1) e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r]. \quad (23)$$

Из (19) следует

$$\frac{P}{\gamma} + B_0 = \frac{k_1 a}{\gamma} - B_0 + B_0 = \frac{k_1 a}{\gamma} = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2}. \quad (24)$$

Из (22) имеем

$$N_2 + 1 = \frac{\gamma}{D\beta^2 - \gamma} + 1 = \frac{D\beta^2}{D\beta^2 - \gamma} = \frac{D\beta^2}{D\beta^2 - (k_1 + k_2)} = N_3. \quad (25)$$

С учетом (24), (25) общее решение (23) принимает вид

$$X(r, t) = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} + N_1 e^{-(k_1 + k_2)t} + N_3 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r]. \quad (26)$$

Константы N_1 , B_1 , B_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 (15) в (4), что дает

$$T(r, t) = -b_1 X_t(t) + b_2 t + b_3 + A_0 + e^{-\frac{\lambda}{c} \alpha^2 t} [A_1 \sin \alpha r + A_2 \cos \alpha r]. \quad (27)$$

Выражение (27) с учетом (21) и введенных обозначений можно записать в виде

$$T(r, t) = T_c - b_1 N_1 e^{-\gamma t} + b_2 t + e^{-\frac{\lambda \alpha^2 t}{c}} [A_1 \sin \alpha r + A_2 \cos \alpha r] - \\ - b_1 N_2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r], \quad (28)$$

где $T_c = A_0 + b_3 - b_1 P / \gamma$ — постоянное смещение уровня температуры, которое определяется из начальных условий запуска процесса $T(r = 0, t = 0)$. Константы b_1 , b_2 определяются (16). Константы α_1 , A_1 , A_2 определяются начальными и граничными условиями и начальным распределением температуры $T(r, t = 0)$.

Таким образом, общее решение системы (1), (2) определяется выражениями (26), (28), из чего следует, что при теплоотводе и диффузии реагента в реакционной жидкости происходит тепловое и концентрационное расслоение, т. е. в гомогенной среде спонтанно возникает организованная концентрационная и тепловая структура. Характерным экспериментальным подтверждением этого служат результаты, представленные в работах [5, 6], где обнаружено концентрационное расслоение при контактном плавлении в бинарной системе ванадий — никель и трехкомпонентной ванадий — тантал — селен.

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: Томск. гос. ун-т, 2002. – С. 163–168.
2. 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 Sec. Intern. Conf. "Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization". – Katsiveli: NAS of Ukraine, 2002. – P. 139.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – Москва: Мир, 1979. – 512 с.
4. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. – Москва: Мир, 1979. – 279 с.
5. Скороход В. В., Солнцев В. П. О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах // Доп. НАН України. – 2001. – № 11. – С. 74–80.
6. Скороход В. В., Солнцев В. П., Солнцева Т. А. Механизмы автодиспергирования в неравновесных порошковых реагирующих системах // Соврем. пробл. физ. материаловедения. – Киев: Тр. Ин-та проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Сер. Физ.-хим. основы технологии синтеза и наноструктурных материалов. – 2002. – С. 35–41.

*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 B. B. Skorokhod, V. L. Baranov

A model of the appearance of an organized structure in the reactionary process initiated by peritectic melting

The synergetic mechanism is offered, and a thermokinetic model of the reactionary interaction initiated by contact peritectic melting in terms of diffusion and heat transfer is developed. The analytic solution allowed us to establish the mechanism of the appearance of spatial organized thermal and concentration structures. The concentration and thermal stratifications of a reactionary liquid is caused by the competition of diffusion, heat transfer, and reactionary processes.