

**Нелинейная динамика реакционных процессов
при одностороннем нагреве порошковых
гетерогенных систем различной физико-химической
природы**

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Г. А. Фролов, В. Г. Боровик,
Т. А. Солнцева

Изучена термокинетика неравновесных процессов в порошковых реагирующих системах на примере топохимических реакций разложения, взаимодействия молекулярного газа с металлами и синтеза соединений.

Порошковые реагирующие системы являются наиболее сложными представителями гетерогенных сред, в которых в кинетической области протекания взаимодействия индуцируется совокупность физико-химических процессов. Вследствие этого само физико-химическое взаимодействие имеет коллективный характер. Несмотря на то, какую траекторию выбирает химически реагирующая система в процессе взаимодействия, дифференциация вещества и энергии имеет синергетический механизм, обуславливающий макроскопическое поведение всего объекта в целом. Важность понимания механизмов макроскопического поведения, гетерогенных систем имеет не только общенаучный интерес в естествознании, но диктуется новыми задачами в технике и технологии. В материаловедении это, прежде всего, создание нового поколения неравновесных материалов с нелинейными механизмами адаптации для экстремальных условий эксплуатации [1], создание интенсивных малозатратных и экологически чистых технологий. К ним относятся, например, реакционное спекание и синтез неорганических соединений методом СВЧ и т. п. Установление реальных механизмов физико-химического взаимодействия в порошковых реагирующих системах по существу позволит сформулировать научные основы формирования физико-химической кинетики гетерогенных процессов. Несмотря на накопленный опыт и существование необходимых теоретических и экспериментальных данных по изучению процессов физико-химического взаимодействия в гетерогенных системах, в настоящее время в гетерогенной кинетике господствует формально-феноменологический подход, основанный на представлениях, относящихся к свойствам сплошных сред. Краткая классификация порошковых реагирующих систем приведена в работе [2], где они в большинстве случаев отнесены к дискретно однородным средам, в которых реальное взаимодействие является коллективным результатом суперпозиции совокупности физико-химических процессов. Вследствие именно коллективного взаимодействия развитие процесса идет в кинетической области. Нет сомнения в том, что и твердые компоненты являются источником подпитки реакционных компонентов в гомогенную

© В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Г. А. Фролов, В. Г. Боровик,
Т. А. Солнцева, 2008

среду, а также инициаторами топохимических реакций, которые вносят свой основной вклад в общий механизм нелинейного поведения реакционной среды. Наиболее часто в технологии неорганических материалов наблюдаются три вида гетерогенного взаимодействия, протекающего в кинетической области. Это реакции разложения с выделением газообразного продукта, топохимические реакции взаимодействия активных газов с порошковой средой и реакции синтеза конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений, протекающие в кинетической области при температурах контактного плавления. При всех этих типах взаимодействия среда, как правило, дискретно однородна или становится такой в реакционном процессе. Интерес к поведению дискретно однородных сред имеет и фундаментальный аспект в отношении поиска и создания самоорганизующихся систем, подобных объектам в живой природе.

К наиболее простым системам, в отношении реакций разложения, относятся неорганические соединения переходных металлов с элементами, образующими молекулярный газ. Это кислород азот, водород, углекислый газ и прочие, являющиеся основой систем живой природы. Интересен факт, что при разложении выделяется атомарный элемент, который в результате реакции рекомбинации переходит в молекулярный газ. В то же время многие переходные металлы каталитически разлагают молекулярный газ [3]. Поэтому в открытой системе переходный металл — его разлагающееся соединение — атомарный и молекулярный газ возможно возникновение автоколебательной реакции [4], которая может быть основным элементарным процессом возникновения сложной организации в неживой и живой природе. Изучение термокинетики с применением высокоскоростной компьютеризованной системы регистрации сигналов, включающей АЦП (аналоговый цифровой преобразователь), подтвердило существование автоколебательной реакции (рис. 1, *а*). Кроме того, наблюдаются неравновесные фазовые переходы со сменой термокинетической траектории процесса разложения (рис. 1, *б*). Множественность эволюционных путей развития таких систем обусловлена не только нелинейным механизмом в системе параллельно-последовательных реакций и существованием обратной тепловой связи, но

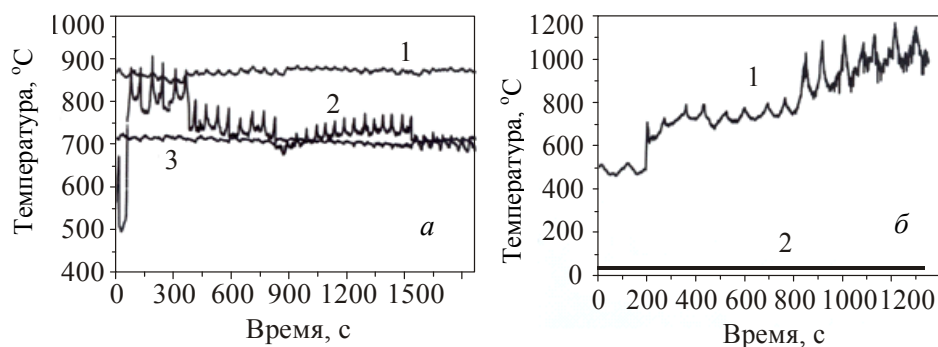


Рис. 1. Термокинетика процесса разложения VSe_2 при одностороннем нагреве поверхности образца: *а* — 1—3 — номера термопар по глубине их расположения в образце с шагом 4 мм от поверхности нагрева потоком лучистой энергии на гелиоустановке; *б* — 1, 2 — термопары, контролирующие температуру вблизи поверхности образца и атмосферную температуру.

и изменением в процессе разложения состояния среды. Нетрудно заметить, что амплитуда колебаний определяется интенсивностью разложения, а по существу — концентрацией летучего компонента. По мере его ухода уменьшается частота колебаний. Нет сомнения, что при обратном процессе взаимодействия переходных металлов с двухатомными газами нелинейные процессы себя проявят в полной мере.

Действительно, при окислении прессовок сплава на основе ниобия автоколебательные реакции наблюдаются так же, как и при разложении соединений (рис. 2). Установлено, что на всех этапах эволюции каждый локальный элемент порошковой среды имеет собственную траекторию. По мере развития процесса может происходить синхронизация независимых траекторий и, как следствие, наблюдается одинаковое макроскопическое поведение. В совокупности реакций, инициируемых процессом высокотемпературного окисления, есть нелинейность второго порядка, обусловленная реакцией рекомбинации атомарного газа, что является необходимым условием возникновения концентрационных колебаний.

Конкуренция экзо- и эндотермических реакций, конвекции и теплопередачи приводит к появлению термокинетических колебаний. Важной особенностью процесса окисления является существование таких траекторий, которые бы обеспечивали постоянство температуры области окисления. Как и нелинейные, траектория с постоянной температурой реализуется определенным соотношением в совокупности управляющих параметров процесса окисления и является результатом синергетических эффектов. Следует рассматривать как положительные, так и отрицательные стороны различных траекторий с позиций влияния на технологические и функциональные свойства материалов. В случае синтеза соединений металлов с активными газами термокинетические колебания поддерживают в кинетическом режиме, не позволяя системе уйти в диффузионный режим. Это обусловлено тем, что существование термокинетических колебаний на границе между твердым реагентом и продуктом, различающимся существенно с металлом теплофизическими свойствами, приводит к знакопеременным механическим напряжениям, разрушающим слой соединения. Происходит обновление поверхности реагента. И, наоборот, в отсутствие термокинетических колебаний образуется плотная пленка продукта топохимических реакций, предохраняющая от дальнейшего взаимодействия материал с активным газом, что особенно важно в случае создания жаростойких материалов.

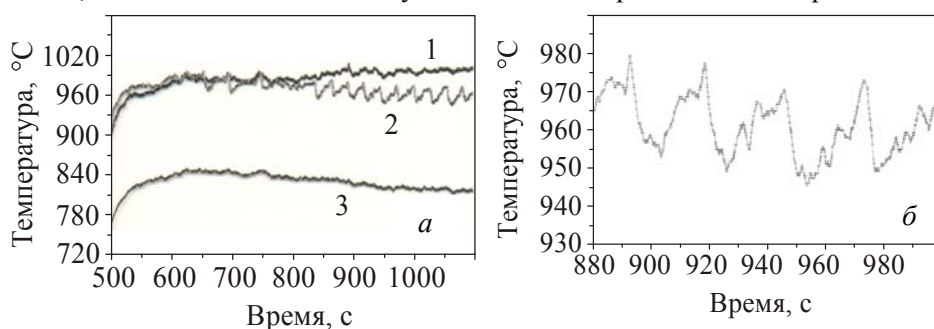


Рис. 2. Термокинетика окисления на воздухе пористой прессовки сплава на основе ниобия при одностороннем лучистом нагреве: *а* — 1—3 — показания термопар, установленных по длине образца 2 (1), 6 (2) и 10 мм (3); *б* — фрагмент.

Прямой синтез интерметаллидов, различных соединений из чистых компонентов также имеет синергетический характер, как это было показано теоретически [5]. Наиболее наглядно это подтверждается при экспериментальном исследовании температурного состояния отдельных элементов реакционного образца (рис. 3). Существует много факторов, определяющих процессы синтеза, которые развиваются в кинетической области при контактном плавлении компонентов. Как и в большинстве случаев гетерогенного взаимодействия, термокинетика процесса также обладает существенной нелинейностью.

При нагреве реакционной смеси титана с медью наблюдаются термокинетические колебания, переходящие в линейный режим с последующим срывом на очередную осциллирующую траекторию (рис. 3, *a*).

При изменении скорости подъема температуры изменяется и характер термокинетической траектории (рис. 3, *б*). Отчетливо видно возникновение бегущей тепловой волны. Изучение микроструктуры реакционных композиций подтвердило существование и концентрационных волн [6], как на микро-, так и на макроскопических уровнях. Это обусловлено тем, что тепломассоперенос в реакционных системах вызван совокупностью всех протекающих физико-химических процессов, то есть имеет коллективный характер. Как было показано в работах [5, 7], температура и концентрации компонентов функционально связаны, поэтому изменение каждого из них приводит к изменению другого. Необходимо отметить, что порошковая реагирующая система представляет обширный ансамбль реагирующих подсистем с большим числом реагирующих источников. Каждая частица имеет различные начальные условия запуска реакционного процесса, а следовательно, свою локальную термокинетическую траекторию, которая синхронизируется с другими. Это не может быть обязательным и зависит от запаса свободной энергии системы и скорости диссипации. В любом случае решение технологических и функциональных задач при использовании реакционных систем сводится к программированию термокинетической траектории процессов.

На основании изучения процессов высокотемпературного взаимодействия в различных физико-химических системах можно однозначно

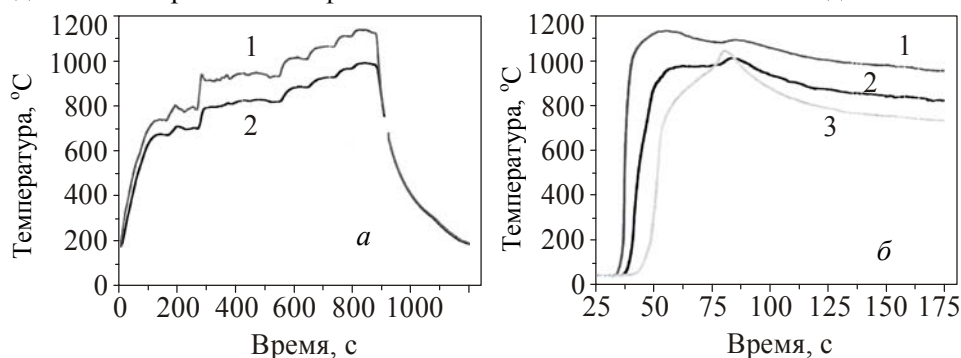


Рис. 3. Термокинетика взаимодействия реакционной смеси титана с медью при разных температурах и скоростях нагрева поверхности: *a* — показания термомпар, установленных с шагом от поверхности по длине образца 2 (1) и 6 мм (2); *б* — то же, но с шагом 2 (1), 6 (2) и 10 мм (3).

сделать вывод о его синергетическом характере и возможности эффективного использования нелинейных процессов в интенсификации технологических процессов синтеза и получения нового уровня функциональных свойств порошковых материалов.

1. *Скоруход В. В., Солнцев В. П., Фролов Г. А.* Практическая реализация идей неравновесной термодинамики в решении задач создания нового поколения материалов и технологий с элементами самоорганизации для экстремальных условий космических полетов // Труды 2-й Междунар. науч. конф. “Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы”, 18—21 ноября 2003 г. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. — Ч. III. — С. 39—48.
2. *Скоруход В. В., Солнцев В. П., Солнцева Т. А.* Неравновесные фазовые переходы в нелинейных дискретно-однородных физико-химических системах // Доп. НАНУ. — 2003. — № 10. — С. 105—111.
3. *Скоруход В. В., Солнцев В. П., Семенов-Кобзарь А. А., Солнцева Т. А.* Особенности неравновесных реакций разложения диселенидов и их взаимодействия с переходными металлами IV и VA групп периодической системы // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений, сплавов и металлов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2002. — С. 145—149.
4. *Солнцев В. П., Скоруход В. В., Баранов В. Л.* Модель автоколебательной топохимической реакции в открытой системе металл—двухатомный газ // Доп. НАНУ. — 2001. — № 12. — С. 83—87.
5. *Солнцев В. П., Картузов В. В., Скоруход В. В., Ротмистровский К. Е.* Развитие физико-химических представлений о природе СВС на основе синергетического подхода // Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур. — Томск: Томский гос. ун-т, 2002. — С. 163—168.
6. *Скоруход В. В., Солнцев В. П.* О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах // Доп. НАНУ. — 2001. — № 11. — С. 74—80.
7. *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 Second. Internat. conf. “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization”. — Katsively, Crimea: National Academy of Sciences (NAS) Ukraine, 2002. — P. 139.