

УДК 536.75:621.762

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

**А. А. Радченко\***

Контактный тел.: (044) 406-82-12

E-mail: TNTBull@yandex.ru

**В. П. Солнцев**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича

НАН Украины

ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680

Контактный тел.: (044) 424-34-15

E-mail: solntcevp@gmail.com

**А. М. Шахновский**

Кандидат технических наук, доцент\*

Контактный тел.: (044) 406-8212

E-mail: ArcadyShakhn@mail.ru

\*Кафедра кибернетики химико-технологических процессов  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»  
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056

*Дано загальну характеристику процесу протікання топохімічних реакцій розкладання оксидів металів та взаємодії активних двоатомних газів, а також вплив цих процесів на поверхню металів. Наведено результати моделювання процесу розкладання*

*Ключові слова: математичне моделювання, оксиди металів, розкладання*

*Дана общая характеристика процесса протекания топохимических реакций разложения оксидов металлов и взаимодействия активных двухатомных газов, а также влияние этих процессов на поверхность металлов. Приведены результаты моделирования процесса разложения*

*Ключевые слова: математическое моделирование, оксиды металлов, разложение*

*A general description of topochemical decomposition of metal oxides and active interaction of diatomic gases behavior, as well as the impact of these processes on the surface of metals has been given. The results of simulation of decomposition process have been presented*

*Keywords: mathematical modeling, simulation, metal oxides, the decomposition*

## 1. Введение

Работа посвящена установлению закономерностей протекания неравновесных процессов и выяснения механизмов реакционного взаимодействия в порошковых реагирующих системах, в частности, исследованию процессов разложения оксидов переходных металлов в области термодинамической неустойчивости. Установление закономерностей протекания указанных процессов является важным для прогнозирования деструктивных процессов в экстремальных условиях эксплуатации наноструктурных композиционных материалов (применяемых, например, в авиационно-космической промышленности), и, как следствие, улучшения функциональных свойств и технологии получения данных композиционных материалов с применением реакционного спекания [1, 2].

## 2. Особенности процессов разложения оксидов металлов

Топохимические реакции взаимодействия активных двухатомных газов представляют особый на-

учный интерес в связи с задачами создания новых эффективных технологий синтеза соединений и материалов, повышения их функциональных характеристик жаростойкости, коррозионной стойкости, износостойкости и прочих эксплуатационных свойств. Сложная природа топохимических реакций до настоящего времени не позволила экспериментально установить основные механизмы, определяющие функциональное поведение материалов в активных газовых средах, и соответственно эффективно решать задачи повышения их эксплуатационной стойкости. Экспериментальные факты свидетельствуют о сложном поведении систем металл – газ [3,4]. В некоторых работах предполагается, что химические процессы на поверхности сродни явлениям самоорганизации. [5] Как известно [6], большинство сложных систем в природе состоит из взаимосвязанных элементарных подсистем, подчиненных простым законам. В то же время результатом их суперпозиции может быть сложное поведение всей системы в целом. Одним из эффективных методов анализа поведения и вскрытия механизмов взаимодействия являются подходы, основанные на рассмотрении кинетики химической реакции с учетом синергетических принципов взаимосвязи совокуп-

ности отдельных элементарных процессов [3]. Данные методы позволяют теоретически прогнозировать поведение топохимических реакций взаимодействия активных газов с металлической поверхностью с учетом того, что такие процессы идут в открытых сильнонеравновесных системах. При этом поверхность твердого металла, в связи с неоднородным энергетическим состоянием, может быть источником инициирования широкого спектра сопряженных реакций. В условиях внешнего подвода активного реагента сопряженные топохимические реакции представляют классическую открытую синергетическую систему, изучение поведения которой и стало основной целью теоретического анализа предполагаемого механизма взаимодействия молекулярного газа с переходными металлами.

Представленное исследование выполнялось по следующей схеме: 1) экспериментальное исследование механизмов активного реакционного спекания в порошковых реагирующих системах (Металл-Металл'-Газ) на основе металлических композиций; 2) математическое моделирование кинетики разложения оксидов в процессе активного реакционного спекания в указанных системах (сосредоточенных и распределенных); 3) разработку рекомендаций относительно улучшения условий протекания процессов программированного реакционного спекания указанных порошковых композиций.

### 3. Моделирование кинетики разложения оксидов металлов в процессе реакционного спекания в порошковых реагирующих системах

Этап математического моделирования предусматривал составление, параметрическую идентификацию и решение кинетических моделей изучаемых процессов. В дифференциальной форме с учетом диффузии и теплопередачи математическая модель неравновесного процесса разложения может быть представлена системой дифференциальных уравнений, где не только управляющие параметры (константы скоростей реакций, энтальпии), но и сами переменные (концентрации и температура), определяют кинетическую траекторию. Суперпозиция химических, диффузионных процессов и конвекции и теплопередачи в порошковой среде должно приводить к неоднородному распределению как температуры, так и концентраций компонентов в системе, возникновению тепловых и концентрационных волн. Данные автоколебания на поздних стадиях разложения индуцируют фазовые переходы (например, конденсацию металла или кристаллизацию), которые фиксируют неоднородность, возникшую в гомогенной составляющей порошковой среды. Тем самым фазовые переходы разрушают область гомогенности и, соответственно, первичный закон, определяющий поведение системы во временной области существования непрерывных

функций, описывающих это состояние. Происходит одновременное изменение масштаба как гомогенности, так и гетерогенности порошковой реакционной системы, Соответственно процесс автолокализуется в узкой зоне, что в конечном итоге, приводит к образованию устойчивых диссипативных структур.

Возникновение термокинетических колебаний и тепловых волн при высокоэнергетическом воздействии на поверхность металлического сплава в области термодинамической неустойчивости защитных пленок, например, оксидов, приводит к возникновению знакопеременных напряжений и ускорению деструкции материала [1, 2]. В окислительной среде к переходу от диффузионной к кинетической стадии, при которой скорости деградации материала увеличиваются на порядки. Данные колебания проявились на этапе моделирования, что можно увидеть на графиках рис. 2, рис. 4.

На этапе моделирования реакционного спекания в порошковых реагирующих системах для идеальной газовой смеси систему уравнений макрокинетической кинетики можно записать следующим образом:

$$\frac{d[T]}{dt} = (-g_0 T H_p + 2K_2 [X]^2 H_2 - 2K_3 [X_2] H_3) / C \quad (1)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = g_0 T - 2K_2 [X]^2 + 2K_3 [X_2] - g_1 \quad (2)$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = K_2 [X]^2 - K_3 [X_2] - g_2 \quad (3)$$

где  $X$  и  $X_2$  - концентрации атомарного и молекулярного газа, соответственно;  $g_1$  и  $g_2$  - величины потоков газов, уходящих во внешнюю среду;  $T$  - температура;  $H_2$  и  $H_3$  - энтальпии образования газов;  $H_p$  - энтальпия реакции;  $K_2$  и  $K_3$  - константы скорости реакции;  $C$  - теплоемкость системы. Поскольку рассматриваемый процесс необратимого разложения находится вдали от равновесия в кинетической области, где состояние газовой среды не влияет на скорость разложения, которую принимаем постоянной  $g_0$ .

В действительности разложение соединений, образованных молекулярными газами, сопровождается поглощением тепла, а реакция рекомбинации является экзотермическим процессом, поэтому изменение температуры в области взаимодействия так же, как и концентрации, будет иметь немонотонный характер.

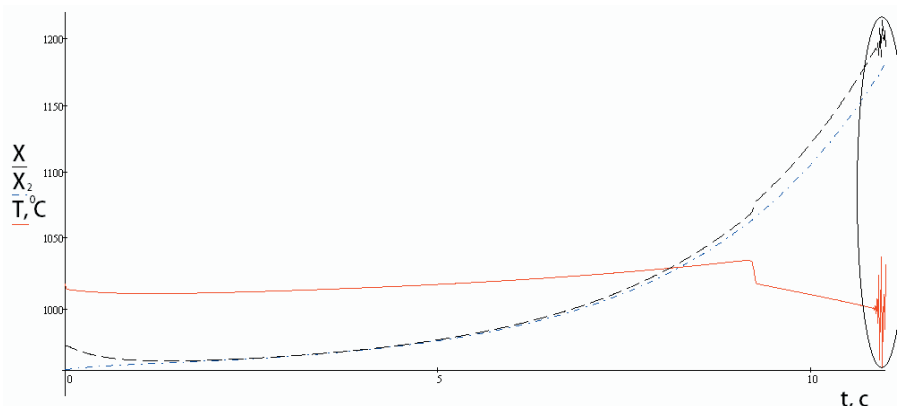


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения состава газовой среды и температуры

Решение и анализ модели приведенной системы показали существование колебательных траекторий в области термодинамической неустойчивости бинарных соединений (рис. 1, рис. 2).

Где  $X$  и  $X_2$  - изменение концентраций атомарного и молекулярного газов соответственно

Разложение соединений, образованных молекулярными газами, сопровождается поглощением теп-

ловыми двухатомными газами позволил установить молекулярный механизм немонотонного изменения концентрации компонентов в открытой системе, приводящей к немонотонному изменению температуры порошковой среды. Связанные с этим фазовые переходы, приводящие к изменению масштаба областей гомогенности и гетерогенности и, как следствие, возникновение автолокализованных состояний, дают основание рассматривать как сами процессы, так и соединения, с участием которых они идут, в качестве элемента неравновесных композиционных материалов с нелинейными механизмами адаптации.

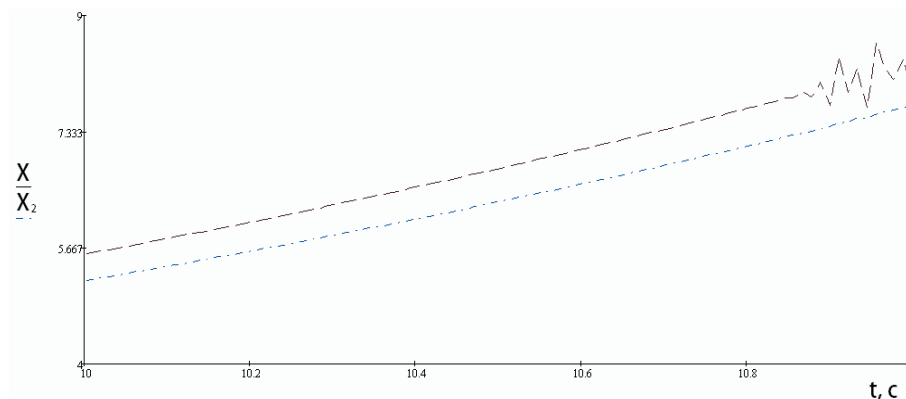


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения состава газовой среды (выделенная область)

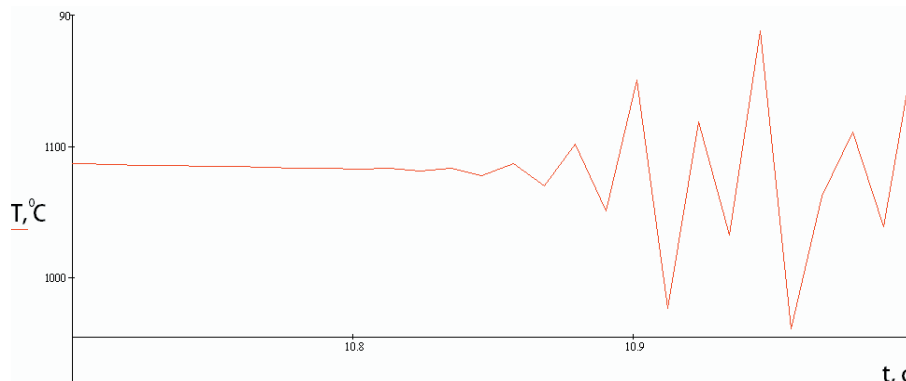


Рис. 3. Временная зависимость изменения температуры (выделенная область рис. 1)

ла, а реакция рекомбинации является экзотермическим процессом, поэтому изменение температуры в

гнозирования деструктивных процессов жаростойких материалов в экстремальных условиях эксплуатации и создания нового поколения материалов.

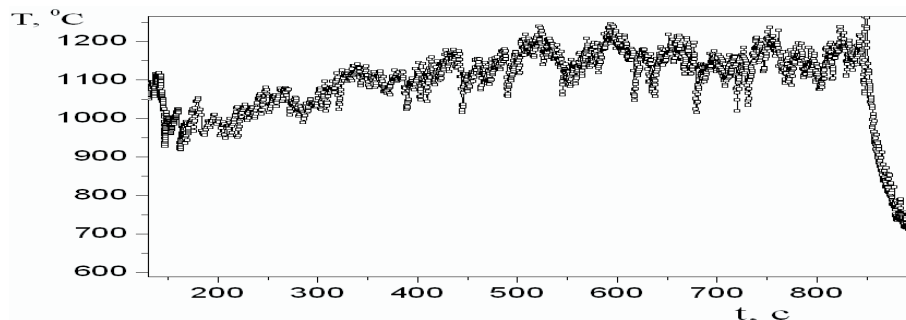


Рис. 4. Температурный профиль (данные эксперимента)

области взаимодействия, так же, как и концентрации, имеет немонотонный характер. Теоретический анализ неравновесных процессов при термическом разложении соединений переходных металлов с ак-

соединений.

Существование колебательных траекторий предполагает возникновение термокинетических колебаний, что может приводить к ускоренной деградации

#### 4. Выводы

Как показывают результаты моделирования (рис. 3), подтвержденные в дальнейшем экспериментально (рис. 4), существование колебательных траекторий предполагает возникновение термокинетических колебаний, что может приводить к ускоренной деградации материалов в среде активных двухатомных газов.

Полученные при математическом моделировании результаты позволяют вскрыть механизмы деградации материалов в окислительной среде, а также установить область параметров возникновения термокинетических колебаний, приводящих к разрушению материала. Рассмотренный физико-химический механизм процессов разложения является основой прогнозирования деструктивных процессов жаростойких материалов в экстремальных условиях эксплуатации и создания нового поколения материалов.

Анализ поведения реальных неравновесных процессов разложения неорганических соединений на основе переходных металлов и активных двухатомных газов решение с использованием построенных авторами кинетических моделей позволил теоретически установить существование колебательных траекторий в области термодинамической неустойчивости их бинарных

материалов в среде активных двухатомных газов. В случае же такого поведения в порошковой среде возможно возникновение диссипативных структур.

В качестве перспективы дальнейших исследований в части математического описания неравновесных, стационарных состояний за границами термодинами-

ческой ветви авторы видят, в частности, повышение адекватности используемых кинетических моделей: учет в математическом описании таких факторов, как движение газа в системе (конвекция и диффузия), учет в системе моделей наличия в системе аллотропных модификаций кислорода.

### Литература

1. Скороход, В.В. О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах [Текст] / В.В. Скороход, В.П. Солнцев // Доп. НАНУ.-2001.-№ 11.-С.74-80.
2. Солнцев, В.П. Коллективные процессы при реакционном спекании с участием жидкой фазы [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия, 2010.- №3/4.- С. 22 - 29.
3. Солнцев, В.П.. Модель колебательного реакционного процесса в неравновесной трехкомпонентной системе V-Nb-Se / В.П. Солнцев, В.Г. Филин // Письма в ЖТФ, 1986, т.12, №15.- С. 902-905.
4. Мягков, В.Г. Автоволновой процесс окисления плёнок железа [Текст] / В.Г. Мягков, Г.И. Фролов // Письма в ЖТФ. - 1990. - Т. 14, В.23.- С. 1-4.
5. Ляхов, Н.З. Природа гетерогенности и макрокинетика топохимических реакций разложения твердых тел [Текст] / Н.З. Ляхов // Изв. СО АН СССР, 1985, №5, сер. Хим. наук, вып.2, с3-18.
6. Лима-де-Фариа, А. Эволюция без отбора: Автоэволюция формы и функции [Текст] / А. Лима-де-Фариа. – [пер. с англ.]. – М: Мир, 1991. – 451 с.

*В статті розглянуті підходи до дослідження ІФ газосепараційного обладнання, проведена обробка експериментальних даних та отримані поліноми для розрахунку швидкості газу*

*Ключові слова: сепарація, обробка, поліном, швидкість*

*В статье рассмотрены подходы к исследованию ИФ газосепарационного оборудования, проведена обработка экспериментальных данных и получены полиномы для расчета скоростей газа*

*Ключевые слова: сепарация, обработка, полином, скорость*

*The article considers the approaches to the study of IF gas separation equipments, carried out processing of experimental data obtained for the calculation of polynomials of gas velocities*

*Key words: separation, processing, polynomial, velocity*

УДК 66.074.1:547.912

## РАСЧЕТ СКОРОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА В КАНАЛЕ ИНЕРЦИОННО- ФИЛЬТРУЮЩЕГО (ИФ) СЕПАРАТОРА

**А.В. Логвин**  
Ассистент\*

Контактный тел.: (0542) 68-77-95, 050-137-31-56  
E-mail: fench@ukr.net

**Аль Раммахи Мустафа М.М.**  
Аспирант\*

Контактный тел.: (0542) 68-77-95, 095-662-88-80  
E-mail: engmustafa@ukr.net

\*Кафедра процессов и оборудования химических и нефтеперерабатывающих производств  
Сумский государственный университет  
ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, Украина, 40000

### 1. Введение

Интенсивное развитие сепарационной техники подталкивает к улучшению методик расчета геометрических размеров аппаратов в зависимости от режимных параметров установки. Для этого необходимо проводить комплексное исследование и моделирование работы сепарационных элементов.

Для проведения расчета траектории движения необходимо подобрать математические выражения, которые описывают зависимости составляющих скорости газа ( $V_x$  и  $V_y$ ) от геометрических размеров канала. Для этого изготовлен специальный стенд, конструкция которого представлена в работе [1], а параметры гофры представлены на рис. 1. В конструкцию образца внесены изменения – канал располагается на прямоуголь-