

УДК 544.344.015

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ ДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ

О. Б. Ковалев, В. В. Беляев

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
kovalev@itam.nsc.ru

Предложена гетерогенная модель безгазового горения бинарных дисперсных систем, объединяющая описание микромасштабных процессов межфазного взаимодействия в ячейке смеси с макромасштабным описанием, что позволяет с позиций континуального подхода механики сплошных сред описывать физико-химические превращения, рассчитывать фазовый состав конечных продуктов. На основе анализа диаграммы состояния системы Ni—Al предложены схемы металлохимических реакций образования и разложения интерметаллических фаз. Численно решена задача о распространении волны СВС и эволюции пространственного распределения концентраций интерметаллических фаз при горении смеси порошков Ni и Al. Получена двухволновая структура волны горения, приведено сопоставление с данными экспериментов.

Ключевые слова: порошковая смесь, никель, алюминий, СВС, объединение макро- и микроописаний, металлохимические реакции, образование и разложение фаз, интерметаллические соединения, концентрация, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Технологии лазерной обработки, такие как наплавка, модифицирование и легирование поверхностей деталей, а также селективное плавление, спекание и прототипирование изделий [1, 2], основаны на локальном воздействии излучения на порошкообразные среды. Локальное действие лазерного излучения инициирует металлохимические реакции в порошковой смеси, которые протекают с выделением тепла и образованием интерметаллических (металл — металл) или неметаллических (металл — неметалл) соединений. Фазовый и химический состав получаемого покрытия или изделия зависит от многих параметров, главными из которых являются скорости локального нагрева и охлаждения. Математическое моделирование теплового состояния объекта и расчет фазового состава (соединений химических элементов) продуктов синтеза являются актуальной задачей для прогнозирования условий получения качественных изделий. Наиболее близки к решению данной задачи подходы, развитые в теории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обычно осуществляется в порошковой смеси в режимах фронтального горения или теплового взрыва [3–6].

Анализ результатов [4] и других показывает, что механизм взаимодействия реагирующих компонентов порошковой смеси зависит от начальной температуры, пористости, степени разбавления инертным компонентом, тепловых потерь, дисперсности реагентов, масштабного и других факторов.

Модели теплового взрыва [7–10] предполагают, что реакции СВС во всем конечном объеме смеси протекают так, что отсутствует запаздывание по времени между процессами в элементарных ячейках. Расчет концентрационного состава фаз обычно не проводится, так как считается, что из диаграммы состояния по составу химических элементов исходной смеси заранее можно определить, какой ожидается фазовый состав продукта. Хотя также известно [9, 10], что фазовый состав продукта зависит от дисперсности исходных компонентов и условий охлаждения смеси. В смеси Ni—Al, например, однофазные продукты удается синтезировать только в смеси, отвечающей составу NiAl [4].

В [8] при исследовании закономерностей тепловыделения в системе Ni—Al предложена следующая последовательность реакций: $Ni + Al \rightarrow NiAl_3$, $Ni + NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3$, $Ni + Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl$. Однако скорости этих реакций авторами не указаны.

В настоящее время отсутствует систематизированное общепринятое описание последовательности реакций образования или разложения фаз и представление об их полной химической кинетике. Формально-кинетические подходы, в которые не заложены элементарные акты взаимодействия между веществами, для этой цели не пригодны. В твердых зернистых средах исходные компоненты смеси разделены в пространстве на уровне отдельных частиц и могут реагировать только через поверхности контактов, что сильно ограничивает скорости реакций, поскольку они зависят от степени развития поверхности контакта, через которую осуществляется доставка реагентов за счет диффузионных процессов. Многие процессы синтеза материалов протекают с участием жидкой фазы, она появляется в случае плавления одного из компонентов и увеличивает поверхность контакта между реагентами [3–6].

Структуру волны горения с учетом процессов на уровне ячейки смеси обычно исследовали в стационарной одномерной постановке [11–15], где не возникали вопросы о пространственном распределении фазового состава конечного продукта.

Известны попытки объединения микромасштабного описания процессов (на уровне элементарной ячейки смеси) с макромасштабным (континуальным) описанием среды. К числу таких работ следует отнести [7–10], где рассматривался тепловой взрыв, или [11–16], где исследовалась структура волны горения в порошковой смеси химически чистых компонентов, или работы по синтезу в тонких пленках [17–20] и в диффузионных парах [21, 22].

Диффузионная задача в элементарной ячейке системы Ni—Al рассматривалась в [9]. Заметим, что диффузионная кинетика интерметаллических фаз (энергии активации E_i и предэкспоненциального множителя k_i) приведена в [9] произвольно, без предварительного обсуждения и согласования с известными экспериментальными данными. По этой причине результаты расчета фазового состава конечного продукта нельзя считать в достаточной степени достоверными, утверждение [9] о получении именно фазы Ni_3Al экспериментально не подтверждено.

В [13] исследовались процессы в ячейке смеси, в которой частица никеля окружена расплавом алюминия. Для описания реакционного взаимодействия на границе контакта рассмат-

ривались лишь однослойная и двухслойная модели. Методика расчета траекторий межфазных границ в [13] аналогична ранее предложенной в [23]. Вместо прямого расчета структуры тепловой волны СВС в [13] использовалась задаваемая из эксперимента типичная аналитическая зависимость температуры от времени. Фактически анализировалась возможность получения лишь фазы Ni_2Al_3 , при этом сопоставление с данными экспериментов не проводилось.

В [19] использовали многослойные тонкие пленки из Ni и Al для синтеза фазы Ni_3Al тепловым взрывом. Показано, что реакция начинается после плавления Al. Промежуточные фазы, такие как $NiAl_3$, Ni_2Al_3 и $NiAl$, были зарегистрированы прежде, чем был синтезирован конечный продукт Ni_3Al . Последовательное растворение твердого никеля в жидком расплаве алюминия происходит с образованием промежуточных фаз $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 . В стадии интенсивного горения образуется фаза $NiAl$. Затем оставшийся никель реагирует с $NiAl$ и получается конечный продукт Ni_3Al . Рассмотренные примеры указывают на сложность процессов, протекающих на границе раздела компонентов, что повышает требования к моделированию.

При нестационарных режимах распространения СВС, особенно в случае спинового горения [24], механизмы которого в работах [25, 26] описаны формальной кинетикой, неизбежно возникает вопрос о пространственном структурно-фазовом состоянии конечных продуктов синтеза, ответ на который также пока не может дать ни одна теория.

В данной работе на основе гетерогенного подхода [23, 27] и диаграмм состояния бинарных систем предлагается физико-химическая модель безгазового горения в порошковой смеси, где с позиций континуальной механики сплошных сред, объединяющей макро- и микропроцессы, предпринята попытка описания СВС с учетом химической кинетики образования и разложения интерметаллических соединений в волне горения.

1. ГЕТЕРОГЕННАЯ МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РЕАКЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСИ ПОРОШКОВ Ni и Al

В основу модели положены принципы, предложенные в [7], согласно которым взаи-

Таблица 1
Механизм металлохимических реакций в смеси Ni—Al

Металлохимическая реакция	Температурный диапазон реакции, К
Образование фаз	
$\text{Al} + 3\text{Ni} \xrightarrow{J_\varepsilon} \text{Ni}_3\text{Al}$ +37.6 ккал	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\varepsilon$ (1 653)
$2\text{Al} + \text{Ni}_3\text{Al} \xrightarrow{J_\delta} 3\text{NiAl}$ +46.7 ккал	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\delta$ (1 911)
$\text{Al} + 2\text{NiAl} \xrightarrow{J_\gamma} \text{Ni}_2\text{Al}_3$ -15.4 ккал	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\gamma$ (1 405)
$3\text{Al} + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \xrightarrow{J_\beta} 2\text{NiAl}_3$ +13.8 ккал	$T_{\text{Al}} \leq T < T_\beta$ (1 127)
Разложение фаз	
$\text{Ni}_3\text{Al} \xrightarrow{J_\varepsilon} \text{NiAl} + 2\text{Ni}$ -9.5 ккал	$T \geq T_\varepsilon$ (1 653)
$\text{NiAl} \xrightarrow{J_\delta} \text{Ni} + \text{Al}$ -28.1 ккал	$T \geq T_\delta$ (1 911)
$\text{Ni}_2\text{Al}_3 \xrightarrow{J_\gamma} 2\text{NiAl} + \text{Al}$ +15.4 ккал	$T \geq T_\gamma$ (1 405)
$2\text{NiAl}_3 \xrightarrow{J_\beta} \text{Ni}_2\text{Al}_3 + 3\text{Al}$ -13.8 ккал	$T \geq T_\beta$ (1 127)

Примечание. Вычисление теплового эффекта основано на данных из [28, 29]. В скобках указаны температуры плавления фаз.

модействие в бинарных системах металл — металл или металл — неметалл может быть описано на основе представлений реакционной диффузии и определено диаграммой состояния этих систем. Анализ различных неизотермических процессов в таких системах (в предположении локального термодинамического равновесия) заключается в совместном решении уравнения теплопроводности и соответствующей диффузионной задачи, вид которой диктуется фазовой диаграммой.

В данной работе будем опираться на представления о межфазном взаимодействии между твердым и жидким компонентами смесевой системы, изложенные в работе [5], где говорится, что растворение твердой частицы, окруженной жидким компонентом, протекает за счет диффузии жидкой фазы в твердую. Эта концепция подтверждена многочисленными экспериментальными данными. В предположении стадийности химических превращений (образования и разложения промежуточных фаз) нами предложены схемы металлохимических реакций (табл. 1), составленные в соответствии с диаграммой состояния системы Ni—Al (рис. 1). Для каждой реакции существует температурный интервал ее протекания. Предполагается, что химическое взаимодействие начинается после плавления алюминия, когда резко увеличивается поверхность контакта (твердые частицы никеля оказываются погруженными в расплав алюминия). Твердофазные реакции, скорости которых малы и тепловые вклады незначительны, исключаются из рассмотрения.

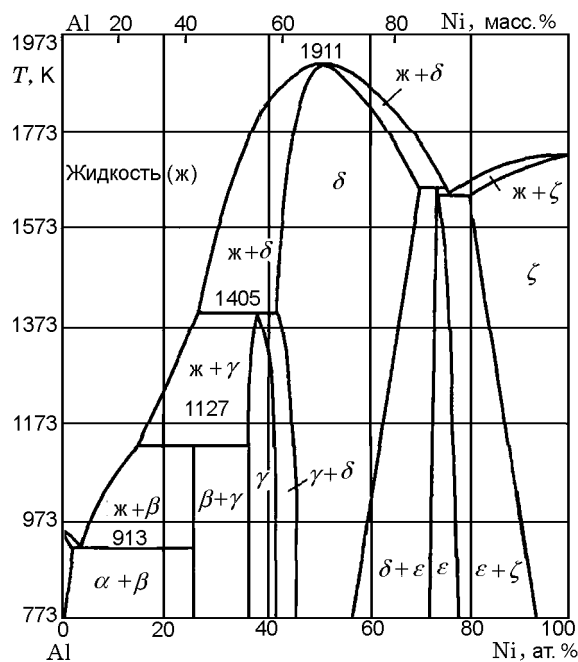


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы Ni—Al:

α — твердый раствор на основе Al, β — NiAl_3 , γ — Ni_2Al_3 , δ — NiAl , ε — Ni_3Al , ζ — твердый раствор на основе Ni (по данным [28, 29])

Твердофазные реакции, скорости которых малы и тепловые вклады незначительны, исключаются из рассмотрения.

1.1. Моделирование макропроцессов

В пределах выделенного макрообъема смеси, согласно [7], предполагается справедливым состояние локального термодинамического равновесия по температуре, так что можно ввести среднюю температуру T и записать для полной энергии E обобщенный закон сохранения:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{\text{eff}} \nabla T), \quad E = \sum_j \rho_j^0 m_j e_j(T), \quad (1)$$

$$j = \text{Ni}, \varepsilon, \delta, \gamma, \beta, \text{Al},$$

где λ_{eff} — эффективный коэффициент теплопроводности смеси, $e_j(T)$ — удельная внутренняя энергия j -й фазы, m_j — объемная концентрация j -й фазы, при этом объемные концентрации исходных компонентов представлены в виде суммы твердой и жидкой составляющих: $m_i^0 = m_{i1}^0 + m_{i2}^0$, $i = \text{Ni}, \text{Al}$. Поскольку в системе Ni—Al фазы образуются по перитектическим реакциям, а плавятся (или разлагаются) конгруэнтно, будем предполагать, что в твердом состоянии при температуре ниже точки плавления, $T < T_j$, имеем $e_j(T) = c_j^0(T - T_0) + e_j^0$, $j = \text{Ni}, \varepsilon, \delta, \gamma, \beta, \text{Al}$, а при $T \geq T_j$ фазы плавятся или разлагаются на другие фазы, энергетический уровень существования которых ниже. При этом для жидких никеля и алюминия $e_j(T) = c_j^0(T - T_0) + e_j^0 + L_j^0$, $j = \text{Ni}, \text{Al}$. Здесь ρ_j^0 , c_j^0 , e_j^0 — плотность, удельная теплоемкость и стандартная теплота образования j -й фазы, L_{Ni}^0 , L_{Al}^0 — теплота плавления никеля и алюминия.

Закон сохранения массы в каждой из фаз запишем в виде

$$\frac{d}{dt} \rho_j^0 m_j = \Phi_j - \Psi_j, \quad j = \text{Ni}, \varepsilon, \delta, \gamma, \beta, \text{Al}, \quad (2)$$

где Φ_j , Ψ_j — скорости образования и разложения j -й фазы в реакциях синтеза (табл. 2). Из (1), (2) нетрудно получить

$$\rho_m c_m \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial x_k} - I_{\text{Ni}} L_{\text{Ni}}^0 - I_{\text{Al}} L_{\text{Al}}^0 - \sum_j (\Phi_j - \Psi_j) (c_j^0(T - T_0) + e_j^0), \quad (3)$$

где

$$\rho_m c_m = \sum_j m_j \rho_j^0 c_j^0, \quad \rho_m = \rho_{\text{Ni}}^0 m_{\text{Ni}} + \rho_{\varepsilon}^0 m_{\varepsilon} + \rho_{\delta}^0 m_{\delta} + \rho_{\gamma}^0 m_{\gamma} + \rho_{\beta}^0 m_{\beta} + \rho_{\text{Al}}^0 m_{\text{Al}}.$$

Если добавить еще одно соотношение для концентраций фаз ($\varepsilon, \delta, \gamma, \beta$) и исходных химически чистых компонентов (Ni и Al) с учетом пористости m_{por} , которая предполагается постоянной и равной исходной пористости смеси:

$$m_{\text{Ni}} + m_{\varepsilon} + m_{\delta} + m_{\gamma} + m_{\beta} + m_{\text{Al}} = 1 - m_{\text{por}}, \quad (4)$$

то получим систему уравнений (1)–(4) для расчета распределения температур и концентраций исходных компонентов и интерметаллических фаз в порошковой смеси при химическом взаимодействии. Для замыкания уравнений необходимо определить скорости образования и разложения фаз, указанные в табл. 2. С этой целью рассмотрим процессы, протекающие на микроуровне.

1.2. Моделирование микропроцессов

Массовые скорости плавления частиц исходных компонентов смеси. Температура смеси T постоянна в пределах выделенного макрообъема и изменяется согласно уравнению сохранения энергии (3). Плавление исходных частиц начинается, когда температура T достигает значения температуры плавления металла. Кинетика плавления частиц сферической формы в автомодельных переменных описывается уравнением [27]

$$\eta = \frac{1}{6} - \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}, \quad z = \frac{R_i}{R_i^0}, \quad \eta = \frac{t - t_i^0}{t_0}, \quad (5)$$

$$t_0 = \left[\frac{L_i^0}{c_i^0(T - T_i^0)} \frac{\rho_i^0 c_i^0 (R_i^0)^2}{\lambda_i^0} \right]^{-1}.$$

Здесь R_i , R_i^0 — текущий и начальный радиусы частиц, t , t_i^0 — текущее и начальное время плавления. Тогда массовые скорости плавления частиц определяются по формуле

$$I_i = m_i^0 \rho_i^0 \frac{\partial}{\partial t} (1 - z_i^3), \quad (6)$$

где m_i^0 — объемные концентрации частиц никеля ($i = \text{Ni}$) и алюминия ($i = \text{Al}$) в начальный момент времени.

Таблица 2

Скорости образования и разложения фаз

Индекс j	Образование фаз		Разложение фаз	
	Φ_j , кг/(м ³ ·с)	Закон сохранения	Ψ_j , кг/(м ³ ·с)	Закон сохранения
Ni	$\Phi_{Ni} = -\frac{3\mu_{Ni}}{\mu_\varepsilon} J_\varepsilon$	—	$\Psi_{Ni} = -I_{Ni} - \frac{2\mu_{Ni}}{\mu_\varepsilon} I_\varepsilon - \frac{\mu_{Ni}}{\mu_\delta} I_\delta$	—
ε	$\Phi_\varepsilon = J_\varepsilon - \frac{\mu_\varepsilon}{3\mu_\delta} J_\delta$	$\mu_{Al} + 3\mu_{Ni} = \mu_\varepsilon$	$\Psi_\varepsilon = I_\varepsilon$	$\mu_\varepsilon = \mu_\delta + 2\mu_{Ni}$
δ	$\Phi_\delta = J_\delta - \frac{2\mu_\delta}{\mu_\gamma} J_\gamma$	$2\mu_{Al} + \mu_\varepsilon = 3\mu_\delta$	$\Psi_\delta = I_\delta - \frac{\mu_\delta}{\mu_\varepsilon} I_\varepsilon - \frac{2\mu_\delta}{\mu_\gamma} I_\gamma$	$\mu_\delta = \mu_{Ni} + \mu_{Al}$
γ	$\Phi_\gamma = J_\gamma - \frac{\mu_\gamma}{2\mu_\beta} J_\beta$	$\mu_{Al} + 2\mu_\delta = \mu_\gamma$	$\Psi_\gamma = I_\gamma - \frac{\mu_\gamma}{2\mu_\beta} I_\beta$	$\mu_\gamma = 2\mu_\delta + \mu_{Al}$
β	$\Phi_\beta = J_\beta$	$3\mu_{Al} + \mu_\gamma = 2\mu_\beta$	$\Psi_\beta = I_\beta$	$2\mu_\beta = \mu_\gamma + 3\mu_{Al}$
Al	$\Phi_{Al} = -\frac{\mu_{Al}}{\mu_\varepsilon} J_\varepsilon - \frac{2\mu_{Al}}{3\mu_\delta} J_\delta - \frac{\mu_{Al}}{\mu_\gamma} J_\gamma - \frac{3\mu_{Al}}{2\mu_\beta} J_\beta$	—	$\Psi_{Al} = -\frac{3\mu_{Al}}{\mu_\varepsilon} I_\varepsilon - \frac{2\mu_\beta}{\mu_\delta} I_\delta - \frac{\mu_{Al}}{\mu_\gamma} I_\gamma - \frac{\mu_{Al}}{\mu_\delta} I_\delta - I_{Al}$	—

Элементарная реакционная ячейка порошковой смеси. Предположим, что внутренняя структура смеси мелкодисперсных порошков состоит из ячеек, каждая из которых включает одну частицу никеля ($T_{Ni} = 1728$ К), окруженную слоем легкоплавких частиц алюминия ($T_{Al} = 933$ К). Если известны начальные пористость смеси m_{por}^0 , массовое содержание α_{Ni}^0 , α_{Al}^0 и радиусы частиц R_{Ni}^0 , R_{Al}^0 , то условный радиус ячейки смеси легко определить [23]: $R_s = R_{Ni}^0 / (m_{Ni}^0)^{1/3}$. Частицы никеля в этом случае являются центрами ячеек и локальными источниками промежуточных интерметаллических фаз, образующихся послойно вокруг частиц никеля. Число частиц каждого сорта в единице объема составляет

$$N_{Ni} = 3m_{Ni}^0 / (4\pi R_{Ni}^3), \quad N_{Al} = 3m_{Al}^0 / (4\pi R_{Al}^3). \quad (7)$$

Если $N_{Ni}/N_{Al} = m_{Ni}^0 R_{Al}^3 / (m_{Al}^0 R_{Ni}^3) \gg 1$, то считается, что ячейка смеси состоит из одной частицы Ni, окруженной слоем частиц Al, а если $N_{Ni}/N_{Al} \ll 1$ — из одной частицы Al, окруженной слоем частиц Ni. В результате радиус ячейки определяется как

$$R_s = \begin{cases} R_B/m_B^{1/3}, & N_A/N_B \gg 1, \\ R_A/m_A^{1/3}, & N_A/N_B \ll 1. \end{cases} \quad (8)$$

Случай $N_{Al}/N_{Ni} \approx 1$ требует специального исследования и в данной работе не рассматривается.

Рассмотрим смесь порошков никеля и алюминия, по составу соответствующую химической формуле NiAl: $\alpha_{Al} = 0.315$, $\alpha_{Ni} = 0.685$, $m_p^0 = 0.1$, $\rho_{Al} = 2.7$ г/см³, $\rho_{Ni} = 8.4$ г/см³. Для порошков алюминия (АСД-1, $R_{Al} = 8 \div 15$ мкм) и никеля (ПНК, $R_{Ni} = 30 \div 40$ мкм) $N_{Al}/N_{Ni} \gg 1$. Схематически изображенная на рис. 2,а ячейка смеси состоит из одной частицы никеля, окруженной слоем частиц алюминия, при этом $R_s = R_{Ni}/m_{Ni}^{1/3}$. Если, например, в параметрах смеси изменить всего лишь размеры частиц (выбрать так, что $R_{Al} \geq R_{Ni}$), то нетрудно показать, что ячейка будет состоять из одной частицы легкоплавкого алюминия, окруженной слоем тугоплавких частиц никеля. В этом случае реакционное взаимодействие сопровождается процессами растекания жидкого алюминия в зернистом слое твердо-

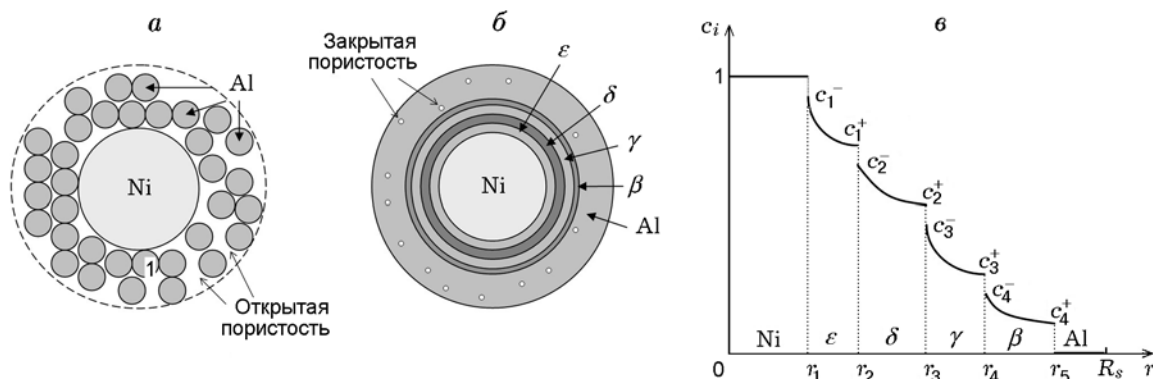


Рис. 2. Схема элементарной ячейки (а, б) и распределение концентрации никеля в диффузионной зоне (в):

$T < 933 \text{ K}$ (а), $T > 933 \text{ K}$ (б); ϵ — Ni_3Al , δ — NiAl , γ — Ni_2Al_3 , β — NiAl_3

го никеля. Очевидно, что межфазное взаимодействие порошков с такой структурой ячейки должно рассчитываться по другой модели, учитывающей эффект этого растекания, что выходит за рамки данной работы.

Согласно диаграмме состояния (см. рис. 1) при достижении промежуточной фазой температуры плавления (разложения) концентрационные пределы ее существования в кристаллическом состоянии сокращаются. Фаза либо плавится конгруэнтно, либо разлагается по перитектической реакции. С позиций математического описания появление каждой из фаз равновероятно. Поэтому предполагается, что в начальный момент на этапе образования продукта существует бесконечно тонкий диффузионный слой, состоящий из прослоек всех возможных промежуточных фаз одновременно. На рис. 2, б показана ячейка в момент, когда все фазы присутствуют одновременно, хотя в реальности и в расчетах некоторые из них могут отсутствовать. Учитывая только области однофазных промежуточных продуктов в твердом состоянии, исключив переходные двухфазные области, представим распределение концентрации никеля в диффузионном слое функцией с разрывами в точках на межфазных границах (рис. 2, в). Допустимость исключения двухфазных областей подтверждается рядом экспериментальных данных. Например, аналогичная картина послойного формирования кристаллических фаз наблюдалась в экспериментах [30] при исследовании взаимодействия пленки кристаллического или аморфного кремния с частицей никеля. При этом возникающие слои промежуточных фаз оказались разделен-

ными незначительными по толщине двухфазными прослойками.

Модель диффузионного взаимодействия в ячейке смеси. Для описания кинетики роста интерметаллических фаз при контакте слоев металлов приняты следующие упрощающие предположения [31]:

- образование фаз лимитируется диффузией одного компонента, перемещающегося медленнее;
- на межфазных границах быстро устанавливается локальное термодинамическое равновесие, при этом кинетика процесса является чисто диффузионной;
- зависимостью коэффициентов диффузии от концентрации пренебрегается;
- влияние межфазного поверхностного натяжения считается несущественным;
- эффекты термоупругости не учитываются.

Математическая формулировка задачи, согласно [31], состоит из уравнений диффузии и балансных соотношений на подвижных межфазных границах:

$$\frac{1}{D_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r}, \quad (9)$$

$$r_i(t) \leq r \leq r_{i+1}(t), \quad i = 1, 2, \dots,$$

$$\begin{aligned} r = r_i(t): \quad & (c_{i-1}^+(T) - c_i^-(T)) \frac{\partial r_i}{\partial t} = \\ & = -D_{i-1}(T) \frac{\partial c_{i-1}}{\partial r} \Big|_{r=r_{i-0}} + \\ & + D_i(T) \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=r_{i+0}}. \quad (10) \end{aligned}$$

Здесь c_i — массовая концентрация никеля в i -м слое (или фазе), $D_i(T) = k_i \exp(-E_i/RT)$ — коэффициент взаимной диффузии в i -м слое, $c_{i-1}^+(T)$, $c_i^-(T)$ — зависимости равновесных концентраций от температуры, задаваемые из диаграммы состояния. Количество слоев (промежуточных фаз) зависит от типа рассматриваемой системы, поэтому индекс i в уравнениях может принимать значения $i = 1, 2, 3, 4$, что соответствует фазам $\varepsilon, \delta, \gamma, \beta$.

Приближенное решение диффузионной задачи в ячейке смеси. При решении уравнений (9), (10), так же как в [23], предполагаем, что распределение концентраций в пределах каждого образующегося интерметаллического слоя мало отличается от стационарного: $c_i = a_i/r + b_i$. Постоянные a_i , b_i определяются из условий равенства функций c_i значениям равновесных концентраций на межфазных границах: $a_i = r_{i+1}r_i(c_i^- - c_i^+)/ (r_{i+1} - r_i)$, $b_i = (c_i^+r_{i+1} - c_i^-r_i) / (r_{i+1} - r_i)$. Подставляя стационарные решения в соотношения (9), (10), получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$d_i \frac{dr_i}{dt} = -\theta_{i-1} \frac{r_{i-1}}{r_i(r_i - r_{i-1})} + \theta_i \frac{r_{i+1}}{r_i(r_{i+1} - r_i)},$$

$$d_i = c_{i-1}^+(T) - c_i^-(T), \quad (11)$$

$$\theta_i = D_i(T)(c_i^+(T) - c_i^-(T)), \quad i = 1, 2, \dots \quad (12)$$

Начальные условия:

$$t = 0: \quad r_1(0) = R_B, \quad r_{i+1}(0) = r_i(0) + \varepsilon R_B,$$

где $\varepsilon = 0.0001$ — малая величина, которая определяет начальные значения слоев всех возможных фаз в системе Ni—Al, согласно диаграмме состояния. Таким образом, из решения обыкновенных дифференциальных уравнений (11), (12) определяются траектории межфазных границ.

Массовые скорости образования и разложения промежуточных фаз. Поскольку структура ячейки смеси такова, что частицы никеля являются локальными центрами, на которых происходит послойное образование фаз, то для массовых скоростей образования и разложения i -й фазы можно записать

$$J_i = m_{Ni}^0 \rho_i^0 \frac{\partial}{\partial t} (y_i^3 - y_{i-1}^3), \quad i = \varepsilon, \delta, \gamma, \beta, \quad (13)$$

где $y_i = r_i/R_s$. Отметим, что при температуре между точками плавления фаз $T_{Al} \leq T < T_i$

скорость реакций положительна ($J_i > 0$), т. е. толщина слоя увеличивается, а при $T \geq T_i$ — отрицательна ($J_i < 0$), т. е. слой уменьшается.

1.3. Кинетика реакционного межфазного взаимодействия в системе Ni—Al

Несмотря на обширную литературу, кинетика реакционного межфазного взаимодействия между металлическими элементами бинарных систем исследована недостаточно. Данные по кинетике реакций ограничены и сводятся к рассмотрению одностадийных механизмов получения конечного продукта, при этом эволюционные стадии короткоживущих фаз, как правило, не рассматриваются. Опубликованные данные [15–18, 20–22, 29] по кинетике диффузионного взаимодействия в системе Ni—Al представлены в табл. 3. По мнению авторов [20], энергия активации образования алюминидов никеля является функцией молярной доли никеля и увеличивается с ростом его содержания в фазах Ni_mAl_n .

1.4. Численный метод решения при объединении макро- и микроописаний

Решение уравнений, описывающих макросостояние среды: расчет объемных концентраций фаз (2) и средней температуры (3), осуществляется численно с использованием конечно-разностного метода. В области конечных размеров строится равномерная сетка, при условии, что ее масштаб на 2–3 порядка превосходит размер ячейки смеси. Этому требуются принципы осреднения в механике сплошных сред и условия термодинамического равновесия макросистемы. Характерно, что в (2) нет членов с переносом. Это означает, что объемная концентрация каждого компонента в ячейке сетки изменяется за счет членов источников в правой части уравнений (2). Для (3) использовали хорошо себя зарекомендовавшую в [27] явную конечно-разностную схему второго порядка аппроксимации по пространству с переменными коэффициентами.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (11), (12) решалась методом Рунге — Кутты четвертого порядка точности. Задаваемые из диаграммы состояния зависимости равновесных концентраций от температуры $c_i^\pm(T)$ аппроксимировались с помощью эрмитовых кубических сплайнов [32].

Таблица 3

Константы диффузионной кинетики промежуточных фаз
в смеси порошков никеля и алюминия

Химическая формула	E_i , эВ	D_i^0 , см ² /с	ΔT , К	Q , кДж/моль	Источник
NiAl ₃ (β)	1.49	0.66	400 ÷ 700	—	[18]
	1.64	6.5	600 ÷ 800	—	[21]
	1.72	20.0	600 ÷ 760	—	[15]
	1.76	50.0	—	—	[15]
	—	—	—	114.387	[29]
Ni ₂ Al ₃ (γ)	1.6 ÷ 2.04	—	—	—	[20]
	1.8	2.4	—	—	[17]
	—	—	—	170.951	[29]
NiAl (δ)	1.70	—	—	—	[20]
	1.77	0.048	933 ÷ 1 911	—	[15]
	1.84	—	—	—	[15]
	2.17	—	—	—	[15]
	2.20	—	—	—	[15]
—	—	—	117.739	[29]	
Ni ₃ Al (ϵ)	1.56 ÷ 3.17	0.000359	573 ÷ 1 523	—	[16]
	3.05	0.1	1 223 ÷ 1 473	—	[22]
	—	—	—	157.544	[29]

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Рассматривалась смесь порошков никеля с алюминием. Размеры частиц и состав варьировались так, что выполнялось условие $N_{Al}/N_{Ni} \gg 1$. Ниже представлен анализ расчетов процессов в смеси на микро- и макроуровнях. Вначале исследовалось влияние температуры на процессы в ячейке смеси, затем решалась задача об эволюции фазового состава в волне горения.

2.1. Влияние температуры на процессы в ячейке смеси

Реакционное взаимодействие никеля с алюминием начинается при температуре плавления алюминия $T_{Al} = 933$ К. Поэтому уравнения (11), (12) решаются при постоянной температуре $T_0 > T_{Al}$. Состав исходной смеси задавался стехиометрическим или близким к нему. Установлено, что фазовый состав конечного продукта зависит от температуры отжига [4]. При отжиге в течение длительного времени (≈ 3 ч) при температуре $T_0 = 950$ К, близкой к температуре плавления алюминия, устойчиво формируются две фазы: γ -Ni₂Al₃, β -NiAl₃. Потребление никеля и алюминия, а также рост слоев указанных фаз протекают примерно с одинаковыми скоростями. После исчезновения

никеля в ячейке происходит быстрое расходование фазы β -NiAl₃ с образованием в конечном продукте лишь одного соединения γ -Ni₂Al₃. Повышение температуры отжига до $T_0 = 1500$ и 1800 К приводит к образованию лишь одной тугоплавкой фазы NiAl. Причем при $T_0 = 1500$ К алюминий в ячейке полностью расходуется, а никеля немного остается. При $T_0 = 1800$ К, наоборот, никель расходуется, а алюминий остается. Это обстоятельство вызывает интерес, так как качественно согласуется с экспериментальными данными.

На рис. 3 представлены траектории межфазных границ в результате отжига смеси Ni—Al при температуре, медленно возрастающей со временем по линейному закону $T = T_0 + At$, где $A > 0$ характеризует скорость роста температуры со временем, $T_0 = 900$ К. Стрелками указаны моменты времени, в которые достигаются характерные для данной смеси температуры. Например, $T_\beta = 1127$ К, $T_\gamma = 1405$ К, $T_\delta = 1911$ К — температуры образования соответствующих фаз (см. табл. 1). Так, при $A = 1.0$ К/с (рис. 3,а) конечный продукт состоит из одной фазы Ni₂Al₃, при этом вначале образуется более тонкий слой NiAl₃, который затем исчезает. При $A = 10.0$ К/с (рис. 3,б) конечный продукт состоит из двух примерно одинаковых по величине слоев NiAl и Ni₂Al₃. Из рис. 3 видно, что траектории межфазных

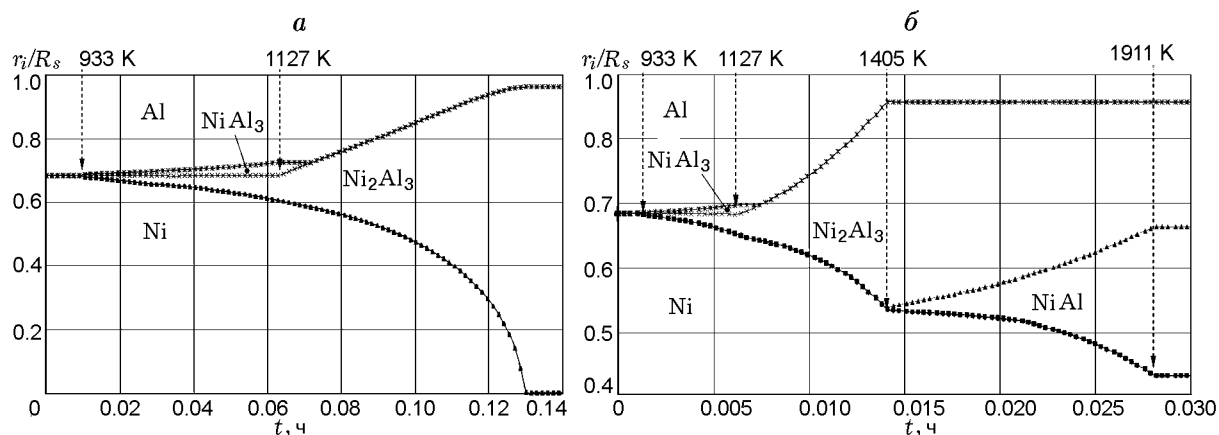


Рис. 3. Траектории межфазных границ в ячейке смеси при температуре, возрастающей со временем по линейному закону $T = T_0 + At$, $T_0 = 900$ К:

a — $A = 1.0$ К/с, b — $A = 10.0$ К/с

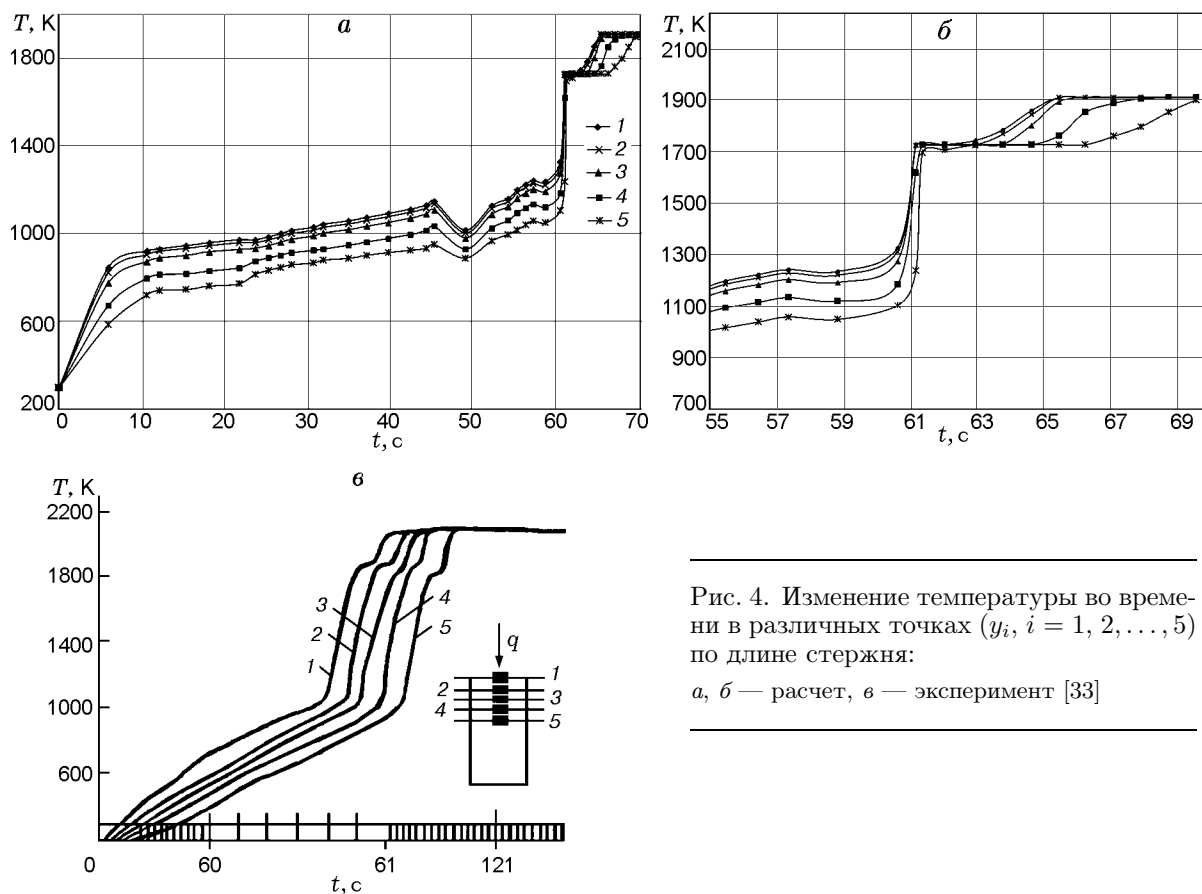


Рис. 4. Изменение температуры во времени в различных точках (y_i , $i = 1, 2, \dots, 5$) по длине стержня:

a, b — расчет, v — эксперимент [33]

границ r_i/R_s могут содержать изломы, соответствующие моментам времени, когда температура достигает температуры плавления той или иной фазы, после чего фазовый слой ли-

бо уменьшается, начинает растворяться, либо остается постоянным, когда в ячейке заканчивается какой-либо компонент исходной смеси.

Механизмы образования или растворения

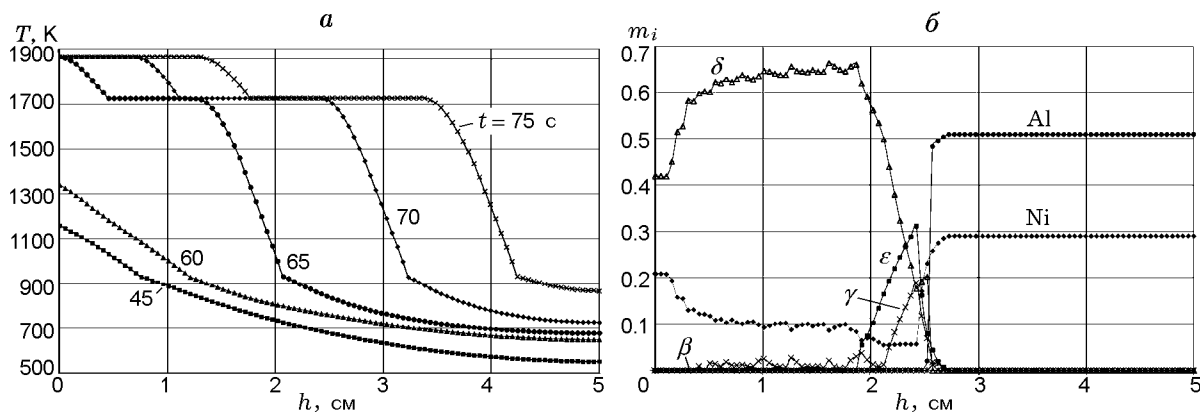


Рис. 5. Структура волны СВС:

a — двухволновый температурный профиль в моменты времени $t = 45, 60, 65, 70, 75$ с; *б* — распределение объемных концентраций m_i начальных компонентов смеси и интерметаллических фаз в волне горения и конечном продукте синтеза

фаз (нарастания или исчезновения слоя) полностью определяются диаграммой состояния системы. Величины $\theta_i = C_i^+ - C_i^-$ на диаграмме (см. рис. 1) отвечают перепаду равновесных концентраций на границе фазового слоя и характеризуют диффузионный поток атомов никеля в фазе. При температуре плавления линии равновесных концентраций C_i^+, C_i^- сходятся в точке. Это происходит, когда $\theta_i = C_i^+ - C_i^- \rightarrow 0$. При $T \geq T_i$ ($i = \epsilon, \delta, \gamma, \beta$) толщина фазового слоя начинает со временем уменьшаться, фаза растворяется и ее слой исчезает.

2.2. Задача об изменении фазового состава интерметаллических соединений в волне СВС

В [33] представлены результаты экспериментального исследования лазерного зажигания смеси порошков никеля с алюминием. На торцевую поверхность цилиндрического образца радиусом $(4 \div 5) \cdot 10^{-3}$ м, длиной $50 \cdot 10^{-3}$ м и плотностью 3500 кг/м^3 с помощью газового лазера непрерывного излучения (диаметр пучка 10^{-2} м) подавался тепловой поток интенсивностью $q = 250 \div 500 \text{ кВт/м}^2$. Характеристики зажигания (время и температура) определялись в [33] по зависимости температуры поверхности образца от времени.

Уравнения (2)–(4) в одномерном случае численно интегрировались методом, подробно изложенным в [27], при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0 : T = T_0; \quad x = 0 : -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial y} = q;$$

$$y = h : \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

При этом согласно оценке [33] $\lambda_{eff} = 10.46 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $T_0 = 300 \text{ К}$.

На рис. 4, *a, б* приведены рассчитанные зависимости температуры от времени в пяти точках по длине стержня $h = 5 \cdot 10^{-2}$ м при заданном на левом конце значении потока тепла $q = 364.25 \text{ кВт/м}^2$. Действие потока тепла обеспечивает сравнительно медленный прогрев до температуры $T \approx 700 \text{ К}$ на противоположном правом конце стержня. Это сопровождается характерным запаздыванием по температуре в указанных точках до момента $t \approx 60$ с. Далее температура очень быстро возрастает, что соответствует моменту зажигания, которое происходит практически одновременно в трех точках.

На рис. 4, *в*, заимствованном из [33], приведены результаты экспериментов, которые демонстрируют изменение температуры во времени в пяти точках, расположенных по длине образца, как указано на рисунке, и позволяют оценить время зажигания в пределах $60.5 \div 62.0$ с. Экспериментальные зависимости температуры от времени на рис. 4, *в* имеют два характерных участка (плато) с постоянной температурой. Первый участок продолжительностью менее 1 с примерно одинаков на всех пяти кривых и соответствует температуре порядка $1700 \div 1750 \text{ К}$. Второй участок не ограничен по времени и отвечает максимальной температуре горения смеси порошков никеля с алюми-

нием 1911 К. Такое поведение температуры во времени в различных точках свидетельствует о том, что профиль температуры по длине образца тоже имеет два плато. Это означает, что структура волны СВС состоит из двух волн, распространяющихся друг за другом с интервалом меньше 1 с.

Расчетное время задержки зажигания $60 \div 60.5$ с совпадает с экспериментально измеренным в [33]. Те же зависимости $T(t)$ с разверткой по времени в окрестности задержки зажигания показаны на рис. 4,б. На графиках имеются характерные плато, которые соответствуют температурам плавления Al (933 К), Ni (1728 К), NiAl (1911 К). Задержка зажигания зависит не только от величины теплового потока, но и от площади пятна облучения.

Условия инициирования синтеза таковы, что температура нагревателя должна быть много больше начальной температуры образца. Поэтому на границе $y = 0$ вначале существует разрыв температуры, а затем из него формируется тепловая волна. Изменение профиля температуры во времени и пространстве показано на рис. 5,а. Графики содержат изломы и изотермические участки, отвечающие температурам плавления, образования или разложения компонентов исходной смеси и промежуточных интерметаллических фаз. Это обстоятельство является следствием уравнения сохранения энергии (3). При плавлении компонента смеси все подводимое тепло расходуется на разрушение кристаллической решетки и температура смеси остается постоянной и равной температуре плавления соответствующего компонента. На рис. 5,а наблюдается характерно выраженная двухволновая структура СВС.

Температура горения на переднем фронте (1728 К) близка к температуре плавления никеля. В первой тепловой волне с температурой в интервале $300 \div 1728$ К протекают низкотемпературные реакции, связанные с растворением никеля в расплаве алюминия. Затем с некоторым запаздыванием распространяется второй фронт с температурой горения 1911 К, что соответствует температуре разложения самой тугоплавкой фазы NiAl.

В экспериментах [33] волна СВС имеет аналогичную двухволновую структуру с температурами горения, близкими к полученным в расчетах (1728 и 1911 К). Авторы [33], к сожалению, не привели графика изменения температуры по длине образца. Однако на рис. 4,в

из [33] приведены экспериментальные зависимости температуры от времени в пяти точках, отстоящих на равное расстояние друг от друга, из которых хорошо видно, что распределение температуры по длине цилиндрического образца аналогично профилю на рис. 5,а, рассчитанному по предложенному в данной работе методу.

На рис. 5,б представлены распределения объемных концентраций исходных компонентов и промежуточных фаз в волне горения. Состав исходной смеси задан в соответствии со стехиометрией фазы NiAl. Можно проследить эволюцию состава интерметаллических фаз в волне СВС. Первыми появляются фазы Ni_3Al , Ni_2Al_3 и NiAl, при этом фаза NiAl, составляющая в максимуме сотые доли процента, быстро разлагается и больше не появляется, а концентрации фаз Ni_3Al и Ni_2Al_3 устойчиво нарастают и, достигнув соответственно значений 0.32 и 0.195, почти одновременно начинают убывать до нуля. При этом в продуктах за волной горения кроме фазы NiAl в незначительном количестве (менее 0.05) присутствует фаза Ni_2Al_3 . В продуктах также содержатся непрореагировавшие никель и алюминий. Отклонения фазового состава продукта от стехиометрии исходной смеси обусловлены разными причинами. Одна из них, по-видимому, связана с приближенным расчетом структуры исходной ячейки смеси, которая зависит от формы и размеров частиц, характера их упаковки и пористости. По этой причине стехиометрия состава в ячейке может нарушаться, несмотря на то что в целом по смеси соотношение компонентов удовлетворяет стехиометрическому составу NiAl. Активный рост фазы NiAl наблюдается сразу после разложения фаз Ni_2Al_3 и Ni_3Al (рис. 5,б). Повышенное содержание никеля и, соответственно, пониженное содержание фазы NiAl на левом конце стержня связано с влиянием кратковременного лазерного нагрева при зажигании смеси в начальный момент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе гетерогенного подхода [23, 27] разработана физико-математическая модель расчета фазового состава соединений при безгазовом горении в смеси реагирующих порошков.

На основе анализа диаграммы состояния бинарной системы Ni—Al предложена полная

схема металлохимических реакций образования и разложения промежуточных фаз на контактной границе исходных компонентов (см. табл. 1). Проведен сравнительный анализ литературных данных по кинетике диффузионного взаимодействия в системе Ni—Al. Предложена физико-химическая математическая модель реакционной диффузии в ячейке смеси порошков никеля с алюминием, и разработан приближенный метод ее численной реализации. Решены задачи диффузионного отжига смеси при различных законах изменения температуры во времени.

На основе предложенной многостадийной схемы химических реакций в порошковой смеси Ni—Al решена задача о структуре волны СВС, распространяющейся по стержню конечной длины, получены распределения концентраций фаз и температуры. Численно обнаружена двухволновая конфигурация в структуре тепловой волны. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными других авторов.

Модель может быть использована для объединения микро- и макромасштабов при континуальном описании и численном моделировании теплового состояния и фазового состава реагирующей дисперсной макросистемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **LIA Handbook of Laser Materials Processing** / J. F. Ready (Ed. in chief), D. F. Farson (Associate Ed.). — Laser Institute of America, 2001.
2. **Kai C. C., Leong K. F.** Rapid Prototyping: Principles and Applications in Manufacturing. — New York: John Wiley&Sons, 1998.
3. **Merzhanov A. G.** Theory and practice of SHS: worldwide state of the art and the newest results // Intern. J. of SHS. — 1993. — V. 2, N 2. — P. 113–158.
4. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высоко-температурный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
5. **Савицкий А. П.** Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. — Новосибирск: Наука, 1991.
6. **Макино А., Одавара О., Миямото Е. и др.** Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми. — М.: Мир, 1998.
7. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет критических условий теплового взрыва систем гафний — бор и тантал — углерод на основе диаграмм состояний // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 3. — С. 113–120.
8. **Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С.** Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 67–74.
9. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni₃Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 68–76.
10. **Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б.** Математическая модель процессов фазообразования в бинарной смеси Ti—Al в режиме неадиабатического теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 52–56.
11. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет параметров волны горения в безгазовых системах // Докл. РАН. — 1980. — Т. 255, № 3. — С. 656–659.
12. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 63–73.
13. **Baras F., Kondepudi D.** A multilayer model for self-propagation high-temperature synthesis of intermetallic compounds // J. Phys. Chem. B. — 2007. — V. 111. — P. 6457–6468.
14. **Gennari S., Maglia F., Anselmi-Tamburini U., et al.** Self-propagating high-temperature synthesis of intermetallic compounds: a computer simulation approach to chemical mechanism // J. Phys. Chem. B. — 2003. — V. 107. — P. 732–738.
15. **Biswas A., Roy S. K., Gurumurthy K. R., Prabhu N., Banerjee S.** A study of self-propagating high-temperature synthesis of NiAl in thermal explosion mode // Acta Materialia. — 2002. — V. 50. — P. 757–773.
16. **Yeh C. L., Sung W. Y.** Combustion synthesis of Ni₃Al intermetallic compound in self-propagating mode // J. Alloys and Compounds. — 2004. — V. 384. — P. 181–191.
17. **Gershinskii A. E., Timofeeva G. V., Shalygina N. A.** Studies of the interaction between aluminium and nickel, chromium and nichrome alloy films // Thin Solid Films. — 1988. — V. 162. — P. 171–181.
18. **Ma E., Thompson C. V., Clevenger L. A.** Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al₃Ni formation // J. Appl. Phys. — 1991. — V. 69. — P. 2211–2218.
19. **Zhu P., Li J. C. M., Liu C. T.** Combustion reaction in multilayered nickel and aluminum foils // Mater. Sci. Eng. A. — 1997. — V. 239–240. — P. 532–539.
20. **Battezzati L., Pappalepore P., Durbiano F., Gallino I.** Solid state reactions in Al/Ni alternate foils induced by cold rolling and annealing // Acta Materialia. — 1999. — V. 47, № 6. — P. 1901–1914.

21. **Michaelsen С., Barmak К.** Calorimetric determination of NiAl₃-growth kinetics in sputter-deposited Ni/Al diffusion couples // J. Alloys and Compounds. — 1997. — V. 257. — P. 211–214.
22. **Ikeda Т., Almazouzi А., Numakura Н., Koizumi М., Sprengel W., Nakajima Н.** Single-phase interdiffusion in Ni₃Al // Acta Materialia. — 1998. — V. 46, N 15. — P. 5369–5376.
23. **Ковалев О. Б., Неронов В. А.** Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 172–179.
24. **Новожилов Б. В.** Спиновое горение // Хим. физика. — 1996. — Т. 15, № 4. — С. 107–114.
25. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г.** Математическое моделирование трехмерных спиновых режимов безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 47–54.
26. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г.** Трехмерные нестационарные режимы твердопламенного горения в неадиабатических условиях // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 3. — С. 67–76.
27. **Ковалев О. Б., Фомин В. М.** К теории межфазного взаимодействия в смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 55–65.
28. **Binary Alloy Phase Diagrams.** 2nd ed. / Т. В. Massalski (Ed.). — ASM Intern., Mater. Park. — Ohio, 1990. — V. 3. — P. 2859–2861.
29. **Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.** Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976.
30. **Vokhonorov В. В., Korchagin М. А.** In-situ investigation of the formation of nickel silicides during interaction of single-crystalline and amorphous silicon with nickel // J. Alloys and Compounds. — 2001. — V. 319. — P. 187–195.
31. **Любов Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. — М.: Наука, 1981.
32. **Kvasov В. I.** Methods of Shape-Preserving Spline Approximation. — Singapore; New Jersey; London; Hong Kong: World Scientific, 2000.
33. **Шиляев М. И., Борзых В. Э., Дорохов А. Р.** К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем никель — алюминий // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 14–18.

*Поступила в редакцию 9/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 25/XII 2012 г.*
