

## К ТЕОРИИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСИ РЕАГИРУЮЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

О. Б. Ковалев, В. М. Фомин

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

Математическая модель межфазного взаимодействия в смеси порошков строится на основе принципов механики многофазных многокомпонентных и гетерогенных сред применительно к процессам СВС. Эволюция структурных превращений, химические реакции и фазовые переходы рассматриваются на уровне мезоэчейки смеси. Представлены аналитические решения сопряженных теплодиффузионных задач на одиночных частицах и в мезоэчейке, которые замыкают уравнения законов сохранения. На примере одностадийной химической реакции в смеси порошков никеля с алюминием ( $Ni+Al=NiAl$ ) численно решена задача о структуре тепловой волны СВС, распространяющейся по полуограниченному стержню конечной толщины. Показано, что структура волны строго нестационарная, содержит изломы и изотермические участки в точках плавления компонентов, которые периодически изменяются со временем. Для решения задачи о тепловом взрыве в смеси металлических порошков в трехмерной области сложной геометрической формы, разработан численный алгоритм с использованием метода фиктивных областей.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез, интерметаллиды, тепловой взрыв, математическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Первоначально моделирование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) развивалось на основе тепловой теории безгазового горения [1, 2] с формально-кинетическим описанием химического взаимодействия. Появление моделей с диффузионной кинетикой [3–7] значительно осложнило процедуру численного моделирования из-за необходимости получения решения сопряженных задач с подвижными границами на уровне мезоэчейки смеси. В моделях теплового взрыва [8, 9] наряду с подробным описанием диффузионных процессов на ячейке не учитывается распределение температуры в целом образце, что не дает возможности исследовать формирование пространственной структуры, которая в реальных процессах является неоднородной и от которой сильно зависят свойства получаемого материала.

В настоящее время существует проблема систематизированного математического описания химических реакций СВС. Кинетические модели, в которых не заложены элементарные акты взаимодействия между атомами, для этой цели непригодны. Если в реагирующих газах в

каждой точке пространства присутствуют все компоненты смеси, то в твердых зернистых телах исходные компоненты разделены в пространстве на уровне отдельных частиц и могут реагировать только через поверхности контактов. Отсутствие перемешивания сильно ограничивает скорость реакции, которая зависит от степени развития поверхности контакта, через которую осуществляется доставка реагентов за счет диффузионных процессов.

Эволюция структурных, фазовых и химических превращений в реагирующих порошках рассмотрена в [10] с позиций механики многофазных сред. Предложена физическая модель макроструктурных превращений, основанная на анализе эволюции мезоэчейки смеси с повышением температуры, получены уравнения механики СВС, которые позволяют рассматривать макроструктурные превращения в условиях сжатия при давлениях, допускающих предположение о несжимаемости компонентов в твердом и жидком состояниях. Рассматриваются уравнения законов сохранения массы по каждому компоненту, включая твердые и жидкие составляющие, с правыми частями, учитывающими массообмен за счет фазовых переходов и химических реакций. Уравнения импульсов и энергии в  $k$ -фазе и в газе записываются в компактной форме без явного выделения температурных зон структурных пре-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-01-00778).

вращений. В рамках модельных представлений рассматривается формирование структуры конечного продукта, состоящей из замкнутых (сферических) и открытых пор, с определенной зернистостью и химическим составом. В [11] исследовано однотемпературное приближение модели [10]. Развиваемая авторами модель СВС [10, 11] отличается от известных уравнений тепловой теории, гомогенных и многофазных моделей тем, что позволяет отказаться от предположения о мгновенности фазовых переходов, описание которых обычно проводится путем введения теплоемкости через  $\delta$ -функцию Дирака. Теплофизические параметры смеси (плотность, теплоемкость, теплопроводность, пористость и др.) зависят от состава среды, который изменяется во времени и в пространстве.

В данной работе на основе гомогенного по температуре приближения уравнений механики СВС [10] исследована структура тепловой волны и решена задача об электротепловом взрыве смеси порошков в пространственной области сложной геометрической формы.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Поскольку химические реакции синтеза протекают без участия газовой фазы, то предположение об инертности и нейтральности газа в порах позволяет пренебречь его влиянием на тепло- и массообменные процессы в смеси. При отсутствии динамического воздействия, которое могло бы вызывать движение среды, можно положить скорость равной нулю и пренебречь конвективными членами в уравнениях [10]. Следуя методу осреднения в механике гетерогенных сред [12], введем среднюю температуру  $T$  и запишем закон сохранения энергии смеси в виде

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (1)$$

$$E = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \rho_{ij} e_{ij} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \rho_i^0 n_{ij} e_{ij},$$

где  $E$  — полная энергия смеси, состоящей из веществ А, В и продукта АВ;  $\lambda_{eff}$  — эффективный коэффициент теплопроводности, в общем случае зависящий от пористости и температуры;  $\rho_{ij}$  — средняя плотность;  $\rho_i^0$  — истинная плотность компонента. Напомним, что

объемные концентрации каждого компонента представляются суммой твердой и жидкой составляющих:  $n_1 = n_{11} + n_{12}$ ,  $n_2 = n_{21} + n_{22}$ ,  $n_3 = n_{31} + n_{32}$ , удельные внутренние энергии твердых ( $e_{j1}$ ) и жидких ( $e_{j2}$ ) фаз записываются в виде  $e_{j1} = c_j T + e_{j1}^0$ ,  $e_{j2} = c_j T + e_{j1}^0 + L_j^0$ , где  $c_j$  — удельная теплоемкость,  $L_j^0$  — теплота фазового перехода  $j$ -го компонента смеси ( $j = 1, 2, 3$ ). Для расчета состава промежуточных фаз и конечного продукта закон сохранения массы по каждому компоненту представим в виде

$$\frac{d}{dt} \rho_j^0 n_j = \varphi_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$\left( \varphi_1 = -\frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_3 \nu_3} J, \quad \varphi_2 = -\frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_3 \nu_3} J, \quad \varphi_3 = J \right),$$

$$\frac{d}{dt} \rho_j^0 n_{j2} = \phi_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (3)$$

$$\left( \phi_1 = I_1 - \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_3 \nu_3} J, \quad \phi_2 = I_2 - \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_3 \nu_3} J, \quad \phi_3 = I_3 + J \right).$$

Здесь  $I_1, I_2, I_3$  — массовые скорости плавления компонентов,  $J$  — массовая скорость синтеза,  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  — молекулярные массы веществ А, В, АВ соответственно,  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  — стехиометрические коэффициенты.

Нетрудно убедиться, что выполняется закон сохранения всей массы смеси:

$$\rho_1^0 n_1 + \rho_2^0 n_2 + \rho_3^0 n_3 = \rho_1^0 n_A + \rho_2^0 n_B,$$

где  $n_A, n_B$  — объемные концентрации исходных компонентов А и В. Начальная пористость при этом равна  $m_0 = 1 - n_A - n_B$ . Тогда текущая пористость смеси  $m_2 = 1 - n_1 - n_2 - n_3$ . Представляя форму частиц и ячейку смеси сферическими, а материалы частиц несжимаемыми ( $\rho_j^0 = \text{const}$ ), массовые скорости плавления и синтеза ( $A+B=AB$ ) выразим через изменения соответствующих границ фазовых ( $R_1(t), R_2(t), R_3(t)$ ) и химических ( $r_1(t), r_2(t)$ ) превращений:

$$I_1 = -3\rho_1^0 n_A z_1^2 \frac{dz_1}{dt}, \quad I_2 = -3\rho_2^0 n_B z_2^2 \frac{dz_2}{dt}, \quad (4)$$

$$I_3 = -3\rho_3^0 n_B z_3^2 \frac{dz_3}{dt}, \quad J = \rho_3 n_B \frac{d}{dt} (y_2^3 - y_1^3),$$

$$z_1 = \frac{R_1}{R_A}, \quad z_2 = \frac{R_2}{R_B}, \quad z_3 = \frac{R_3}{R_{AB}},$$

$$y_1 = \frac{r_1}{R_B}, \quad y_2 = \frac{r_2}{R_B},$$

где  $R_A, R_B, R_{AB}$  — радиусы частиц А, В и продукта АВ.

С учетом начальных условий

$$t = t_0: \quad n_1(t_0, x) = n_A, \quad n_2(t_0, x) = n_B, \\ n_3(t_0, x) = 0, \quad (5)$$

$$y_1(t_0, x) = y_2(t_0, x) = 1 \quad (6)$$

из уравнений (2)–(4) после интегрирования имеем

$$n_1 = n_A - n_B \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_3 \nu_3} \frac{\rho_3^0}{\rho_1^0} (y_2^3 - y_1^3), \quad (7)$$

$$n_2 = n_B - n_B \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_3 \nu_3} \frac{\rho_3^0}{\rho_2^0} (y_2^3 - y_1^3), \quad (8)$$

$$n_3 = n_B (y_2^3 - y_1^3). \quad (9)$$

Средняя теплоемкость смеси представима в виде

$$\sum_{j=1}^3 c_j^0 \rho_j^0 n_j = c_0 \rho_0 \left[ 1 + n_B \frac{c_s}{c_0} \frac{\rho_3^0}{\rho_0} (y_2^3 - y_1^3) \right],$$

где  $c_0 \rho_0 = c_1^0 \rho_1^0 n_A + c_2^0 \rho_2^0 n_B = \text{const}$ ,  $\rho_0$  — средняя плотность исходной смеси,  $\rho_0 = (m_0 + \alpha_A / \rho_1^0 + \alpha_B / \rho_2^0)^{-1}$ ,  $c_0 = c_1^0 \alpha_A + c_2^0 \alpha_B$  — средняя теплоемкость, индекс  $s$  обозначает твердое состояние вещества. Если состав смеси задан в массовых долях  $\alpha_A, \alpha_B$ , то через них легко выразить объемные концентрации:  $n_A = \rho_0 \alpha_A / \rho_1^0$ ,  $n_B = \rho_0 \alpha_B / \rho_2^0$ .

Используя уравнения неразрывности (2), (3), перепишем закон сохранения энергии смеси:

$$\rho_0 c_0 \left( 1 + n_B \frac{\rho_3^0 c_s}{\rho_0 c_0} (y_2^3 - y_1^3) \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \\ = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_k} - J(c_s T + Q_s) - \\ - \sum_{j=1}^3 I_j L_j^0, \quad (10)$$

$$Q_s = e_3^0 + L_3^0 - \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_3 \nu_3} (e_1^0 + L_1^0) - \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_3 \nu_3} (e_2^0 + L_2^0), \quad (11)$$

$$c_s = c_3^0 - \frac{\mu_1 \nu_1}{\mu_3 \nu_3} c_1^0 - \frac{\mu_2 \nu_2}{\mu_3 \nu_3} c_2^0, \quad (12)$$

где  $Q_s$  — теплота процесса.

Несмотря на важную роль теплопроводности в процессах горения прессованных порошковых систем, имеются лишь отрывочные сведения о ее зависимости от давления прессования или пористости, теплопроводности компонентов и других факторов [13–15]. Рекомендации по оценке теплопроводности в общем случае отсутствуют, использование для этой цели теории обобщенной проводимости [13] сопряжено с большими трудностями и не дает удовлетворительных результатов, а экспериментальные данные представлены крайне ограниченным числом работ [14]. Ниже рассмотрен основанный на формуле В. И. Одеlevского [15] один из известных способов расчета эффективного коэффициента теплопроводности, который проводится в два этапа. Вначале рассчитывается эффективный коэффициент теплопроводности зернистого слоя из частиц А с газовыми порами:

$$\lambda_{eff1} = \lambda_A \left( 1 - \frac{m'_2}{1/(1-\nu') - (1-m'_2)/3} \right);$$

$$\lambda_A = \begin{cases} \lambda_{11}, & T \leq T_A, \\ \lambda_{12}, & T \geq T_A, \end{cases}$$

$$\nu' = \frac{\lambda_g}{\lambda_A}, \quad m'_2 = \frac{n_1}{m_2 + n_1}.$$

Напомним, что здесь  $\lambda_g, \lambda_{11}, \lambda_{12}$  — коэффициенты теплопроводности газа и вещества А (в твердом и жидком состояниях соответственно);  $T_A$  — температура плавления частиц А. Рассматривая вещество А с порами как матрицу, а частицы В — как сферические включения в ней, получим эффективный коэффициент теплопроводности пористой смеси веществ А и В:

$$\lambda_{eff2} = \lambda_{eff1} \left( 1 - \frac{m''_2}{1/(1-\nu'') - (1-m''_2)/3} \right),$$

$$\nu'' = \frac{\lambda_B}{\lambda_{eff1}}, \quad \lambda_B = \begin{cases} \lambda_{21}, & T \leq T_B, \\ \lambda_{22}, & T \geq T_B, \end{cases} \quad m''_2 = n_2,$$

где  $\lambda_{21}$ ,  $\lambda_{22}$  — коэффициенты теплопроводности вещества В в твердом и жидком состояниях.

Эффективный коэффициент теплопроводности, который используется в (10) и изменяется в процессе фазовых и химических превращений, может быть рассчитан по формуле

$$\lambda_{eff} = (1 - n_3)\lambda_{eff2} + n_{31}\lambda_{31} + n_{32}\lambda_{32}, \quad (13)$$

где  $\lambda_{31}$ ,  $\lambda_{32}$  — коэффициенты теплопроводности продукта АВ в твердом и жидком состояниях.

Величины  $R_1(t)$ ,  $R_2(t)$ ,  $R_3(t)$ ,  $r_1(t)$ ,  $r_2(t)$  определяются из решения соответствующих задач о тепло- и массообмене на уровне одиночных частиц А, В и на уровне мезоэчейки смеси с учетом соответствующей кинетики фазовых и химических превращений, которые рассмотрены ниже.

### КИНЕТИКА ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Средняя температура смеси постоянна в пределах выделенного макрообъема и изменяется только в соответствии с осредненным законом сохранения энергии (10). Необходимое условие метода осреднения состоит в том, чтобы диаметры частиц и размеры выделенного макрообъема были несоизмеримы. Другими словами, макрообъем должен содержать большое количество одиночных частиц. Процесс плавления начинается, когда температура  $T$  достигает значения температуры плавления металла  $T_A$ . При этом все частицы в макрообъеме одновременно претерпевают фазовый переход.

Рассмотрим распределение температуры  $T_p$  внутри одиночной частицы радиусом  $R_A$ , помещенной в среду с температурой  $T$ .

С момента достижения температуры плавления  $T_A$  внутри частицы возникает граница фазового перехода  $R_1(t)$ . Распределение температуры  $T_p$  удовлетворяет уравнению теплопроводности:

$$\frac{1}{a_T} \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_p}{\partial r}, \quad (14)$$

$$a_T = \frac{\lambda_1}{\rho_1^0 c_1^0}, \quad 0 \leq r \leq R_A,$$

$$t = t_A: \quad T_p(t_A, r) = T_A, \quad 0 \leq r \leq R_A, \\ R_1(t_A) = R_A,$$

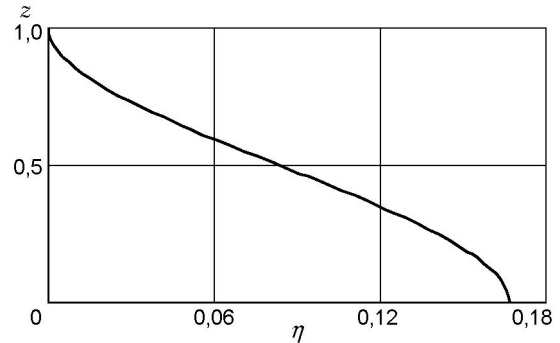


Рис. 1. Кинетика плавления частиц сферической формы:

$$\eta = 1/6 - (z^2/2 - z^3/3)$$

$$t > t_A: \quad r = 0: \quad \frac{\partial T_p}{\partial r} = 0, \\ r = R_A: \quad T_p = T, \\ r = R_1(t): \quad \frac{\partial R_1}{\partial t} = - \frac{\lambda_1}{\rho_1^0 L_1^0} \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=R_1(t)}, \\ T_p(t, R_1(t)) = T_A. \quad (15)$$

Здесь  $t_A$  — момент времени, когда температура внешней среды становится больше температуры плавления либо равной ей ( $T \geq T_A$ ).

Согласно уравнению энергии (10) температура  $T$  в момент плавления частиц не может существенно отличаться от температуры плавления  $T_A$ , так как все тепло, подводимое к макрообъему, расходуется на плавление. Учитывая, кроме того, малость радиуса частиц ( $5 \div 10$  мкм), можно предположить, что на таких малых размерах распределение температуры удовлетворяет стационарному уравнению теплопроводности, решение которого имеет вид

$$T_p = \frac{1}{R_A - R_1} \left[ T R_A \left( 1 - \frac{R_1}{r} \right) - T_A R_1 \left( 1 - \frac{R_A}{r} \right) \right]. \quad (16)$$

Тогда из (15) получим уравнение движения границы фазового перехода  $R_1(t)$ :

$$\frac{\partial R_1}{\partial t} = - \frac{\lambda_1}{\rho_1^0 L_1^0} \frac{T - T_A}{R_A - R_1} \frac{R_A}{R_1}, \\ T \geq T_A, \quad t = t_A: \quad R_1 = R_A. \quad (17)$$

Введем безразмерные переменные  $z = R_1/R_A$ ,  $\eta = (t - t_A)/t_0$ , которые для (17) автомодельные, если

$$t_0 = \left( \frac{L_1^0}{c_1^0(T - T_A)} \frac{\rho_1^0 c_1^0 R_A^2}{\lambda_1} \right)^{-1}.$$

$$(1 - c_e) \frac{\partial R_2}{\partial t} = - \frac{D_e(T)c_e}{R_2}, \quad (20)$$

Уравнение (17) примет вид

$$\frac{dz}{d\eta} = - \frac{1}{(1 - z)z}, \quad z(0) = 1. \quad (18)$$

Решение (18) в области  $\eta \geq 0, 0 \leq z \leq 1$  дает универсальную кривую плавления частицы  $\eta = 1/6 - (z^2/2 - z^3/3)$  (рис. 1). Эта кривая в практических расчетах аппроксимируется полиномом и может быть использована для вычисления кинетики плавления отдельных компонентов порошковой смеси.

### ДИФFUЗИОННАЯ КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА

При рассмотрении СВС в смеси металлических порошков Ni с Al будем следовать упрощенной схеме взаимодействия (Ni+Al=NiAl), опираясь на физические представления этого явления, известные из [16]. С появлением расплава частиц алюминия в ячейке смеси при температуре  $T = 933$  К начинается растворение твердых частиц никеля в расплаве. Предположим, что при этом у поверхности частицы сохраняется равновесная для данной температуры концентрация никеля и скорость процесса лимитируется диффузией никеля в окружающей расплав. Математическая постановка задачи на ячейке сводится к следующей:

$$\frac{1}{D_e} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad R_2 \leq r \leq +\infty, \quad (19)$$

$$t = t_e: \quad R_2 = R_B, \quad c = 0, \quad R_B \leq r \leq +\infty,$$

$$t > t_e, \quad r = R_2(t):$$

$$c = c_e, \quad (1 - c_e) \frac{\partial R_2}{\partial t} = D_e \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_2}.$$

Без учета роли поверхностного натяжения и кинетики поверхностных процессов эта задача сформулирована и решена в [17]. Полученное в [17] нестационарное аналитическое решение в виде степенного ряда по  $t$  требует громоздких вычислений коэффициентов ряда. В целях упрощения предположим, что распределение концентрации мало отличается от стационарного. Тогда решение  $c = c_e R_2/r$  удовлетворяет уравнению диффузии (19) в стационарном случае, а скорость растворения определяется из уравнения

которое в условиях слабо изменяющейся температуры в безразмерных переменных  $z = R_2/R_B$  и  $\tau = (t - t_e)/t_0$  имеет решение  $\tau = 0,5(1 - z^2), 0 \leq \tau \leq 0,5$ , где  $t_0 = \frac{R_B^2(1 - c_e)}{D_e c_e}$ .

Согласно [18] растворение никеля в жидком алюминии сопровождается выделением тепла  $Q_e = 60,7$  кДж/моль. При этом диффузионная кинетика растворения может быть представлена в следующем виде:  $D_e(T) = D_{e0} \exp(-E_e/RT)$ ,  $D_{e0} = 4,8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $E_e = 74,94$  кДж/моль [18].

Из (10) нетрудно получить характерное время плавления частицы никеля размером

$$R_B = 20 \text{ мкм}: \quad t_{liq} = \frac{R_B^2 \rho_2^0 L_2^0}{\lambda_2^0 T_B} = 10,5 \text{ с.}$$

С другой стороны, характерное время растворения

$$\text{Ni в расплаве Al } t_p = \frac{R_B^2(1 - c_e)}{D_e(T_B)} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с.}$$

Это означает, что скорость растворения частицы никеля намного превосходит скорость ее плавления.

Реакционное взаимодействие никеля с алюминием начинается по достижении раствором концентрации насыщения с мгновенным образованием слоя продукта. Детальные представления о механизме реакций СВС и кинетике формирования промежуточных фаз в смеси порошков Ni с Al в настоящее время отсутствуют. Не утрачивая общности подхода, ограничимся случаем одностадийной схемы химической реакции в смеси металлических порошков А и В:  $A + B \rightarrow AB$ . Это могут быть обобщенные схемы взаимодействия никеля с алюминием ( $Al + Ni = NiAl$ ), титана с никелем ( $Ni + Ti \rightarrow TiNi$ ), титана с алюминием ( $Al + Ti \rightarrow TiAl$ ) и др. [1, 16].

В ячейке смеси в температурном диапазоне между точками плавления металлических компонентов на границе контакта твердой частицы В и слоя расплава А в начальный момент возникает бесконечно тонкий слой продукта АВ, который нарастает со временем. На границах слоя устанавливаются равновесные концентрации  $C_1, C_2$ , слабо зависящие от температуры. Распределение концентрации вещества В в слое удовлетворяет уравнению диффузии.

Математическая формулировка задачи сводится к следующему:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r_1 \leq r \leq r_2, \quad (21)$$

где  $D = D_0 \exp(-E_A/RT)$  — коэффициент взаимной диффузии веществ А и В в слое АВ с энергией активации  $E_A$ ,  $D_0$  — предэкспонент. Начальные и граничные условия для (21) запишем в следующем виде:

$$t = t_A: \quad r_1 = r_2 = R_B; \\ C = 1, \quad 0 \leq r \leq R_B; \quad C = 0, \quad R_B \leq r \leq R_s; \quad (22)$$

$$t > t_A, \quad r = r_1(t):$$

$$C = C_1, \quad (1 - C_1) \frac{\partial r_1}{\partial t} = D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_1}, \quad (23)$$

$$r = r_2(t):$$

$$C = C_2, \quad C_2 \frac{\partial r_2}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_2}, \quad (24)$$

где  $R_s$  — радиус мезоячейки смеси [11].

В силу малости толщины слоя АВ предполагаем, что распределение концентрации удовлетворяет стационарному уравнению диффузии, решение которого имеет вид

$$C = \frac{r_1 r_2 (C_1 - C_2)}{(r_2 - r_1) r} + \frac{r_2 C_2 - r_1 C_1}{r_2 - r_1}. \quad (25)$$

Подставляя найденное решение в (23), (24), получим уравнения движения межфазных границ:

$$\frac{dr_1}{dt} = -D \left( \frac{C_1 - C_2}{1 - C_1} \right) \frac{r_2}{(r_2 - r_1) r_1}, \quad (26)$$

$$\frac{dr_2}{dt} = D \left( \frac{C_1 - C_2}{C_2} \right) \frac{r_1}{(r_2 - r_1) r_2}, \quad (27)$$

$$t = t_A: \quad r_1 = r_2 = R_B.$$

Предположим, что температура слабо меняется со временем либо постоянна, что возможно в случае длительного отжига. В безразмерных переменных  $y_1 = r_1/R_B$ ,  $y_2 = r_2/R_B$ ,  $\eta = (t - t_A)/t_d$  уравнения (26), (27) принимают вид

$$\frac{dy_1}{d\eta} = -\frac{y_2}{(y_2 - y_1)y_1}, \quad (28)$$

$$\frac{dy_2}{d\eta} = \varepsilon \frac{y_1}{(y_2 - y_1)y_2}, \quad (29)$$

$$\eta = 0: \quad y_1 = y_2 = 1.$$

Здесь  $\varepsilon = \frac{1 - C_1}{C_2}$ ,  $t_d = \left[ \frac{D}{R_B^2} \frac{C_1 - C_2}{1 - C_1} \right]^{-1}$  — характерное время диффузии. Соотношения (28), (29) интегрируются в квадратурах:

$$y_2 = [1 + \varepsilon(1 - y_1^3)]^{1/3}, \quad (30)$$

$$\eta = [1 + \varepsilon(1 - y_1^2) - y_2^2]/2\varepsilon. \quad (31)$$

Диапазон параметра  $\varepsilon$ , как следует из анализа диаграмм состояния систем Ni–Al, Ti–Ni, Ti–Al и др. [19], может быть достаточно большим. На рис. 2 приведены интегральные кривые кинетики роста слоя продукта. При  $\varepsilon \rightarrow 0$  и  $y_2 \rightarrow 1$  рост слоя происходит исключительно внутри частицы В ( $0 \leq r \leq R_B$ ). При  $\varepsilon \rightarrow \infty$  рост слоя происходит вне радиуса исходной частицы, вплоть до границы элементарной сферической ячейки смеси ( $R_B \leq r \leq R_s$ ).

Уравнения однотемпературной модели (10), (13), (18), (30), (31) отличаются от известных квазигомогенных моделей тепловой теории [1–7] тем, что теплофизические характеристики среды (теплоемкость, плотность, теплопроводность) не являются постоянными, а зависят от изменяющегося во времени состава смеси. Фазовые переходы при этом протекают не мгновенно, а имеют собственную кинетику.

## СТРУКТУРА ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ СВС

Исследуем процессы в ячейке смеси. Изменения во времени положения фазовых границ и границ слоя продукта приведены на рис. 3. Кинетика плавления частиц А и В ( $R_A = 5$  мкм,  $R_B = 20$  мкм) удовлетворяет параболическому закону для сферы [17], а рост слоя интерметаллида подчиняется степенному закону  $\Delta y = y_2 - y_1 = a\tau^n + b$ , что подтверждается экспериментально [16]. Синтез в ячейке завершается, если полностью расходуется тугоплавкий компонент ( $y_1 \rightarrow 0$ ) либо правая граница слоя продукта достигает границы ячейки ( $y_2 \rightarrow R_s/R_B$ ). Прослойка интерметаллида появляется с момента начала плавления частиц А.

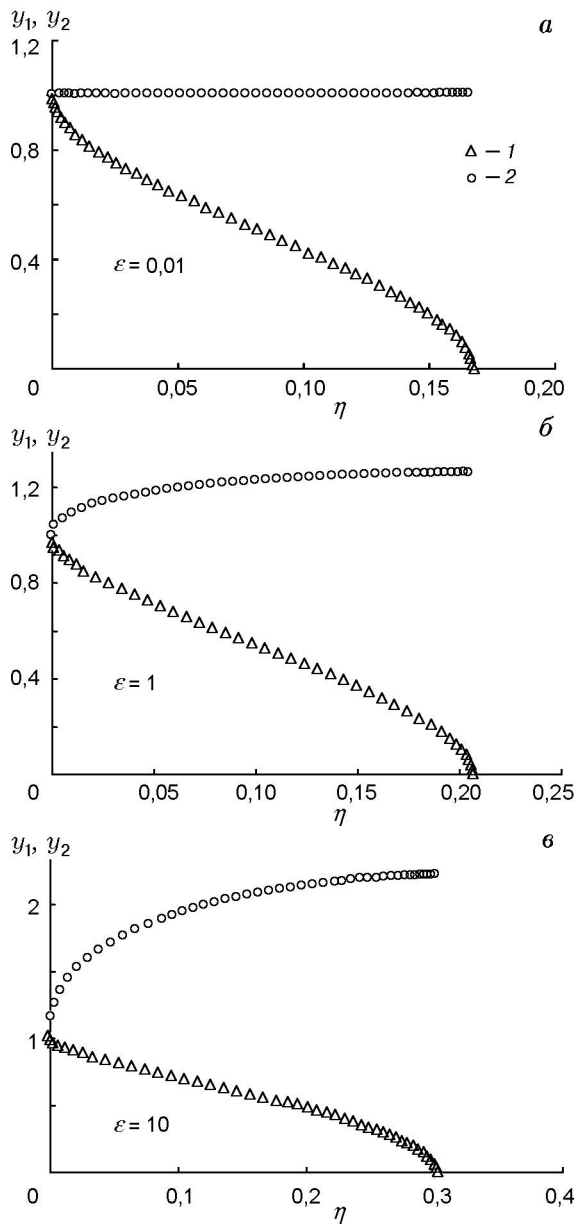


Рис. 2. Интегральные кривые границ слоя продукта  $y_1$  (1) и  $y_2$  (2) для различных значений параметра  $\varepsilon$

Рассмотрим задачу о распространении тепловой волны СВС по полуограниченному стержню конечной толщины. Уравнение (10) в одномерном случае интегрировалось численно по явной конечно-разностной схеме. Во время плавления каждого из компонентов средняя температура смеси постоянна и равна температурам плавления веществ А (933 К), В (1728 К) и АВ (1911 К). Оказалось, что скорости изменения во времени координат фазовых границ и температуры в различных точках прост-

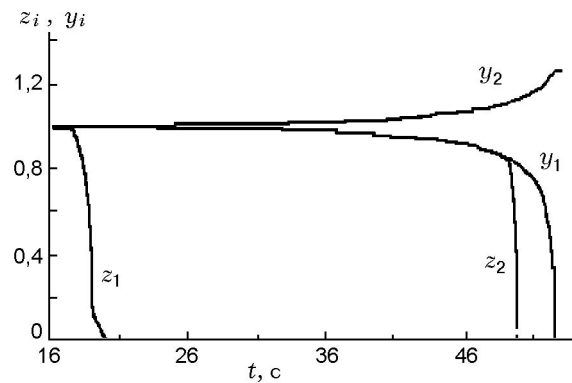


Рис. 3. Траектории фазовых границ в ячейке смеси

ранства сильно различаются из-за нелинейности правых частей уравнений (10). Поэтому расчетный шаг по времени выбирался автоматически в ходе решения задачи. Переход на новый слой происходил после двойного пересчета с половинным шагом. Вычислялась относительная погрешность решений с одним и половинным шагами. В зависимости от того, удовлетворяла ли погрешность заданной точности, шаг интегрирования либо уменьшался, либо увеличивался вдвое. При этом вначале  $\Delta\tau = 10^{-7}$ , а затем шаг вычислялся по изложенному алгоритму. Достаточно разбить расчетную область размером  $3 \cdot 10^{-2}$  м на  $40 \div 50$  ячеек, чтобы обеспечить устойчивый счет.

Условия инициирования синтеза таковы, что температура нагревателя  $T_s$  должна быть много больше начальной температуры  $T_0$ . Поэтому на границе  $x = 0$  на первом этапе счета существует разрыв температуры, из которого затем формируется тепловая волна. Изменения средней температуры во времени и по длине стержня показаны на рис. 4. Графики содержат изломы и изотермические участки, отвечающие температурам плавления компонентов смеси. Это обстоятельство является следствием закона сохранения энергии (10). При плавлении какого-либо компонента смеси все подводимое тепло расходуется на разрушение кристаллической решетки и температура смеси при этом остается постоянной и равной температуре плавления соответствующего компонента.

На рис. 4 приведены наиболее характерные профили температуры и отвечающие им распределения безразмерной суммарной функции тепловыделения  $F_{\Sigma}$  по оси  $x$  в различные

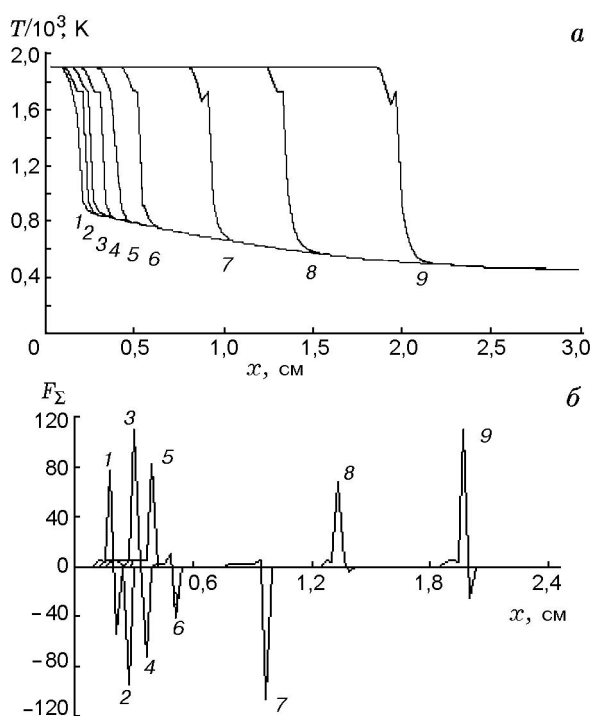


Рис. 4. Распространение волны СВС:

*a* — профиль температуры; *b* — суммарная функция тепловыделения;  $t$ , с: 1 — 61,598; 2 — 61,609; 3 — 61,612; 4 — 61,625; 5 — 61,687; 6 — 61,77; 7 — 61,84; 8 — 61,98; 9 — 62,18

моменты времени. Осциллирующее поведение функции тепловыделения объясняет причины периодического появления и исчезновения изотермических участков и изломов в структуре волны при ее распространении. Отрицательные значения  $F_\Sigma$  связаны с потерями тепла на плавление. Положительные импульсы функции  $F_\Sigma$  обусловлены влиянием теплового эффекта растворения никеля в расплаве алюминия, действие которого кратковременно, максимумом во фронте плавления легкоплавкого алюминия и существенно превосходит тепловыделение в зоне химических реакций. За фронтом плавления компонентов аналогично [2] функция тепловыделения монотонна.

Структура волны горения состоит из зоны прогрева и плавления веществ (эта зона содержит изотермические участки с постоянной температурой) и зоны химических реакций с монотонным поведением температуры. Растворение твердых частиц в жидком расплаве появляется на начальной стадии в зоне, предшествующей плавлению тугоплавких частиц. Тепловой эффект от растворения способствует

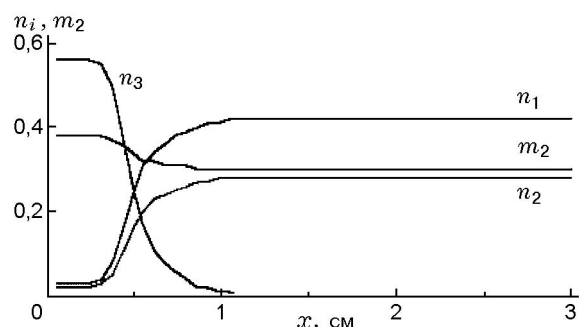


Рис. 5. Изменение состава смеси по длине образца:

$n_1, n_2, n_3$  — объемные концентрации веществ А, В и продукта АВ соответственно;  $m_2$  — пористость смеси

ет плавлению обоих компонентов и ускорению в целом волны СВС. По рис. 4 можно оценить скорость волны СВС, которая составляет  $\approx 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$ .

Изменения пористости и состава смеси в волне СВС приведены на рис. 5. Состав конечного продукта зависит от соотношения исходных компонентов. Небольшое увеличение пористости с 30 до 38 % за фронтом волны СВС объясняется высокой плотностью образовавшегося конечного продукта. Поскольку все подводимое тепло расходуется на плавление, влияние химических реакций на температуру становится заметным только после полного плавления металла.

### ЭЛЕКТРОТЕПЛОЙ ВЗРЫВ СМЕСИ ПОРОШКОВ В СЛОЖНОЙ ОБЛАСТИ

Для получения методом СВС новых материалов широко используют методику электротеплового взрыва [20, 21], происходящего при нагреве реакционно-способного образца прямым пропусканием электрического тока. Такая методика позволяет добиться равномерного по объему нагрева и протекания реакции. Высокие скорости реакций СВС в этих условиях создают значительные трудности в контроле и управлении процессом получения машиностроительных деталей с особыми свойствами, имеющих сложную пространственную конфигурацию. В качестве детали сложной конфигурации была взята шестерня с 16 зубьями. Линия, образующая зубья по контуру шестерни, задается аналитическими формулами:

$$R(\varphi) = 0,32 \text{sign}(\cos 16\varphi) \sqrt[3]{|\cos 16\varphi|} + 2,0,$$



$$\varphi \in [0, 2\pi], \quad (32)$$

$$x = R(\varphi) \cos \varphi, \quad y = R(\varphi) \sin \varphi.$$

Исходная область шестерни  $\Omega_1$  и ее боковая поверхность  $\partial\Omega_1$  записываются в виде

$$\Omega_1 = \{x, y, z: (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 \leq R(\varphi), 0 \leq z \leq h\}, \quad (33)$$

$$\partial\Omega_1 = \{x, y, z: (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = R(\varphi), 0 \leq z \leq h\}. \quad (34)$$

В области  $\Omega_1$  рассмотрим уравнение (10) для случая трех пространственных переменных  $x, y, z$ . Начальные и граничные условия следующие:

$t = 0$ :

$$T(0, x, y, z) = T_0 = 300 \text{ К}, \quad x, y, z \in \Omega_1, \quad (35)$$

$$t > 0: \quad T(t, x, y, z)|_{\partial\Omega_1} = T_0 + 0,05t, \quad (36)$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial T}{\partial z}(t, x, y, 0) = 0,$$

$$z = h: \quad \frac{\partial T}{\partial z}(t, x, y, h) = 0.$$

Для решения поставленной задачи используем метод фиктивных областей [22]. Исходную область  $\Omega_1$  поместим в параллелепипед  $\Omega$  со сторонами основания  $a$  и высотой  $h$ :

$$\Omega = \{0 \leq x \leq a; 0 \leq y \leq a; 0 \leq z \leq h\}. \quad (37)$$

В  $\Omega$  рассматривается следующая краевая задача:

$$c_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \lambda_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial z} + f_\varepsilon, \quad (38)$$

$$c_\varepsilon = \begin{cases} \rho_0 c_0 \left[ 1 + n_B \frac{\rho_3^0 c_s}{\rho_0 c_0} (y_2^3 - y_1^3) \right], & x, y, z \in \Omega_1, \\ 0, & x, y, z \in \Omega \setminus \Omega_1, \end{cases} \quad (39)$$

$$\lambda_\varepsilon = \begin{cases} \lambda_{eff}, & x, y, z \in \Omega_1, \\ 0, & x, y, z \in \Omega \setminus \Omega_1, \end{cases} \quad (40)$$

$$f_\varepsilon = \begin{cases} -J(c_s T + Q_s) - \sum_{k=1}^3 I_k L_k^0, & x, y, z \in \Omega_1, \\ 0, & x, y, z \in \Omega \setminus \Omega_1, \end{cases} \quad (41)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0: \quad T(0, x, y, z) = T_0 = 300 \text{ К}, \quad (42)$$

$$t > 0: \quad \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\partial\Omega} = 0. \quad (43)$$

Для имитации граничного условия (36) во всей фиктивной области температура задается в виде

$$T(t, x, y, z) \Big|_{\Omega \setminus \Omega_1} = T_0 + 0,05t. \quad (44)$$

Использовалась явная разностная схема для трехмерного уравнения (38) на равномерной и прямоугольной сетке:

$$\begin{aligned} b_{i,j,k}^n \frac{T_{i,j,k}^{n+1} - T_{i,j,k}^n}{\Delta t} = & \frac{1}{\Delta x} \left( a_{i+0,5,j,k}^n \frac{T_{i+1,j,k}^n - T_{i,j,k}^n}{\Delta x} - a_{i-0,5,j,k}^n \frac{T_{i,j,k}^n - T_{i-1,j,k}^n}{\Delta x} \right) + \\ & + \frac{1}{\Delta y} \left( a_{i,j+0,5,k}^n \frac{T_{i,j+1,k}^n - T_{i,j,k}^n}{\Delta y} - a_{i,j-0,5,k}^n \frac{T_{i,j,k}^n - T_{i,j-1,k}^n}{\Delta y} \right) + \\ & + \frac{1}{\Delta z} \left( a_{i,j,k+0,5}^n \frac{T_{i,j,k+1}^n - T_{i,j,k}^n}{\Delta z} - a_{i,j,k-0,5}^n \frac{T_{i,j,k}^n - T_{i,j,k-1}^n}{\Delta z} \right) + f_{i,j,k}^n, \quad (45) \end{aligned}$$

$$a_{i+0,5,j,k} = 0,5(\lambda_{\varepsilon i+1,j,k} + \lambda_{\varepsilon i,j,k}).$$

На рис. 6 приведены фрагменты распределения температуры, которые позволяют проследить за формированием и распространением трехмерной волны СВС по предварительно прогретому телу. Иницирование синтеза начинается с наиболее прогретых участков, которыми являются зубья шестерни. Затем образуется тепловая волна, сходящаяся к центру. После схлопывания волны температура в исходной области выравнивается.

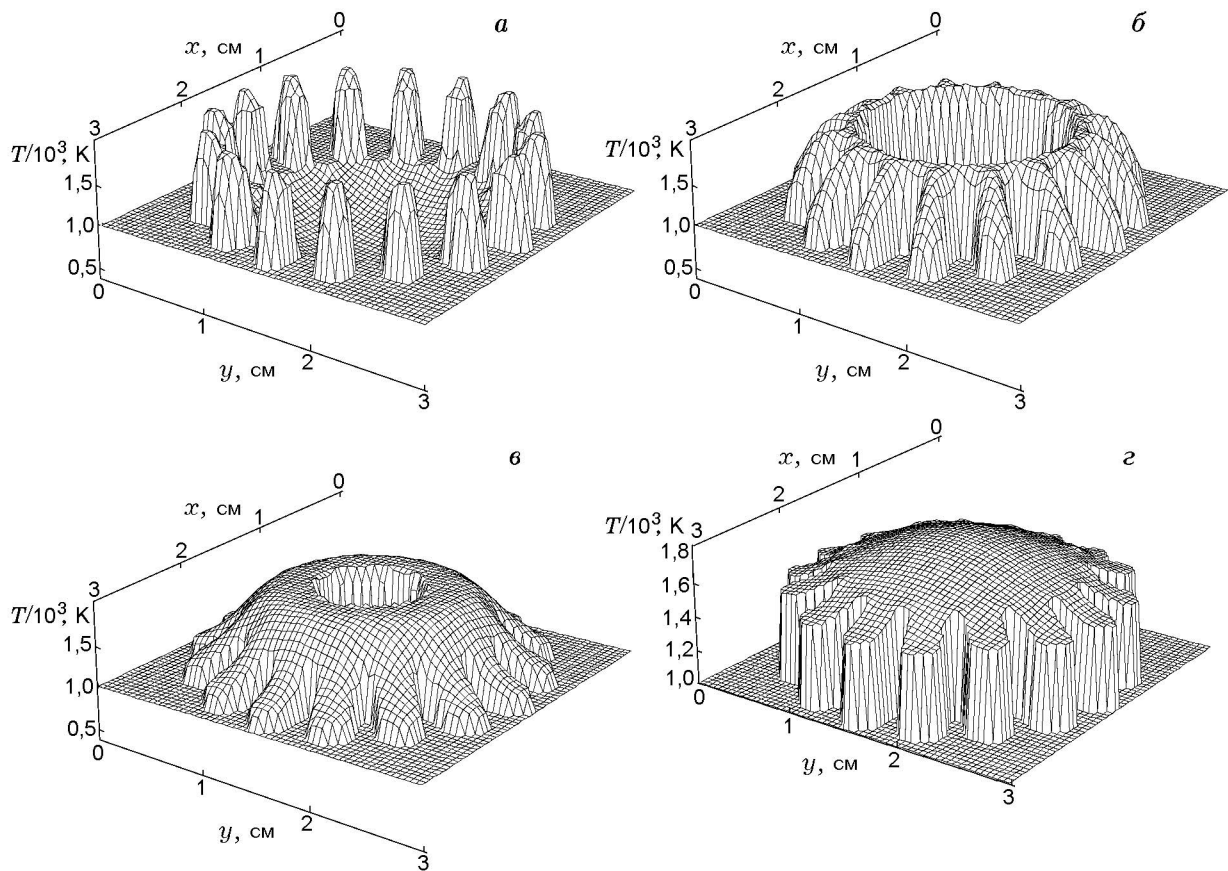


Рис. 6. Численное решение задачи об электротепловом взрыве смеси порошков в сложной области:  $t$ , с: а — 13,42, б — 13,78, в — 14,44, г — 23,05

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы межфазного взаимодействия рассмотрены на мезоячейке смеси и описаны в виде сопряженных теплодиффузионных задач с подвижными границами. Получены приближенные аналитические решения уравнений на ячейке, которые позволяют замкнуть осредненные законы сохранения, что существенно упрощает вычислительную процедуру получения решения. В результате численных исследований показано, что предложенная математическая модель на качественном уровне удовлетворительно описывает основные закономерности явления СВС. Полученная структура волны горения характеризуется толщиной зоны реагирования и отражает особенности фазовых и химических превращений веществ. Модель позволяет рассчитывать изменяющийся фазовый и химический состав смеси и конечного продукта.

Методом фиктивных областей решена трехмерная задача о тепловом взрыве в смеси

порошков никеля с алюминием. Показано, что предложенная модель может быть использована для исследования технологических условий синтеза при формировании объемного состава, структуры и пористости машиностроительных деталей произвольной формы, получаемых методом СВС. Развиваемый авторами многофазный подход расширяет возможности математического моделирования явления СВС в порошковых системах.

Авторы выражают благодарность профессору Е. В. Ворожцову за полезные замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. А. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
2. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение зоны горения в плавя-

- шихся конденсированных смесях // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 326–335.
3. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.
  4. **Некрасов Е. А., Тимохин А. М., Пак А. Т.** К теории безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 5. С. 79–85.
  5. **Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г.** Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 207–212.
  6. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет параметров волны горения в безгазовых системах // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 3. С. 656–659.
  7. **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.
  8. **Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М.** Адиабатический разогрев в системе титан — углерод // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 77–83.
  9. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля  $Ni_3Al$  в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
  10. **Ковалев О. Б., Фомин В. М.** Модель структурных преобразований в реагирующей дисперсной смеси в условиях безгазового горения // ПМТФ. 1997. Т. 38, № 1. С. 58–64.
  11. **Ковалев О. Б., Фомин В. М.** Задача о распространении волны безгазового горения по смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 2. С. 69–75.
  12. **Нигматулин Р. И.** Динамики многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987.
  13. **Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. С. 264.
  14. **Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А.** Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 1. С. 98–104.
  15. **Скорородов В. В.** Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических процессах // Порошковая металлургия. 1995. № 1/2. С. 53–71.
  16. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд. Томск. ун-та, 1989.
  17. **Любов Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.
  18. **Еременко В. Н., Натанзон Я. В., Титов В. П. и др.** Кинетика растворения никеля в жидком алюминии // Металлы. 1975. № 1. С. 64–66.
  19. **Самсонов Г. В., Веницкий И. М.** Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
  20. **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.
  21. **Князык В. А., Штейнберг А. С.** Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла // Докл. АН. 1993. Т. 328, № 5. С. 580–584.
  22. **Kovalev O. B., Larkin N. A., Fomin V. M., Yanenko N. N.** The solution of nonhomogeneous thermal problem and the Stefan single phase problem in arbitrary domains // J. Comput. Methods in Appl. Mech. and Eng. 1980. V. 22. P. 259–271.

*Поступила в редакцию 21/1 2002 г.*