

**ЗАДАЧА О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛНЫ
БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ ПО СМЕСИ
РЕАГИРУЮЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

УДК 536.46

О. Б. Ковалев, В. М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики, 630090 Новосибирск

Эволюция структурных, фазовых и химических превращений в реагирующих порошках рассматривается с позиций механики гетерогенных сред. На основе элементарных физических представлений о процессах реакционной диффузии на уровне ячейки смеси с учетом масштаба гетерогенности и стадийности превращений предложена математическая модель самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которая позволяет по заданному дисперсному составу исходных компонентов смеси рассчитать состав конечного продукта. Численно исследована в нестационарной одномерной постановке задача о распространении волны безгазового горения по смеси двух разнородных металлических порошков. Полученные результаты качественно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Существующие теории безгазового горения [1–3] основаны на предположениях о мгновенности фазовых переходов. В действительности, фазовые переходы протекают во времени и определяются собственной кинетикой процесса [4].

Несмотря на большое количество опубликованных результатов экспериментальных исследований, достоверное математическое описание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) отсутствует.

Внутреннюю исходную структуру смеси порошков представим состоящей из элементарных ячеек, каждая из которых включает частицу одного компонента, окруженную частицами другого компонента. Такая структура характерна для смесей Ni + Al, Zr + Al и др. [4, 5]. Число частиц A, приходящихся на одну частицу B, рассчитывается по формуле

$$N_{ab} = \alpha_a \rho_b R_b^3 / \alpha_b \rho_a R_a^3,$$

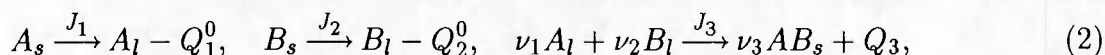
где α_a , α_b — массовые доли частиц A и B соответственно; R_a , R_b — радиусы этих частиц; ρ_a , ρ_b — плотности частиц A и B. Например, для системы Ni + Al, взятой в стехиометрическом соотношении, при $\alpha_a = 0,315$, $\alpha_b = 0,685$, $\rho_a = 2,7$ г/см³, $\rho_b = 8,4$ г/см³ и $R_a = 5$ мкм, $R_b = 20$ мкм расчетное значение $N_{ab} = 91$. При заданной начальной пористости m_0 объем ячейки смеси V_s представим состоящим из объемов частиц A, B и объема пор: $V_s = V_b + N_{ab} \cdot V_a + m_0 V_s$. Тогда радиус ячейки R_s определяется по формуле

$$R_s = (1 - m_0)^{-1/3} (1 + \alpha_a \rho_b / \alpha_b \rho_a)^{1/3} R_b. \quad (1)$$

Химическое взаимодействие между веществами происходит через поверхность контакта в режиме реакционной диффузии. В большинстве случаев частицы одного из реагентов плавятся и происходит его растекание в капиллярах системы с обволакиванием частиц другого реагента, что повышает поверхность контакта и интенсифицирует процесс реак-

ционной диффузии. В результате реакции синтеза образуется конечный продукт в твердом состоянии.

Пусть для определенности A и B — легко- и тугоплавкий компоненты соответственно. Фазовые переходы и реакцию синтеза формально представим в виде



где J_j , Q_j — массовые скорости и теплоты процессов ($j = 1, 2$ — плавления частиц A , B , $j = 3$ — реакции синтеза продукта AB); ν_j — стехиометрические коэффициенты; индексами s и l обозначены соответственно твердое и жидкое состояния вещества.

В волне горения ячейка смеси состоит из газа в порах и конденсированной фазы (к-фазы), компонентами которой являются вещества A , B и продукт AB в твердом состоянии. Предполагается, что газ инертен, его влияние на тепло- и массообменные процессы незначительно и конвективный перенос отсутствует.

Исходя из представлений механики гетерогенных сред [6], к-фазу будем считать состоящей из пяти компонентов, истинные плотности которых ρ_j^0 , объемные концентрации m_j ($j = 1, 3$ соответствует веществам A , B в твердом состоянии, $j = 2, 4$ — в жидком). Тогда уравнения сохранения массы компонентов к-фазы запишем так:

$$\frac{d}{dt} \rho_j^0 m_j = \varphi_j, \quad j = \overline{1, 5}, \quad (3)$$

$$\varphi_1 = -J_1, \quad \varphi_2 = J_1 - J_3 \mu_1 \nu_1 / \mu_3 \nu_3, \quad \varphi_3 = -J_2, \quad \varphi_4 = J_2 - J_3 \mu_2 \nu_2 / \mu_3 \nu_3, \quad \varphi_5 = J_3.$$

Согласно [3] массовые скорости имеют вид

$$J_1 = -\frac{\rho_2^0 m_1^0}{R_a^3} \frac{dr_a^3(t)}{dt}, \quad J_2 = -\frac{\rho_4^0 m_3^0}{R_b^3} \frac{dr_b^3(t)}{dt}, \quad J_3 = \frac{\rho_5^0 m_3^0}{R_b^3} \frac{d}{dt} [r_2^3(t) - r_1^3(t)]. \quad (4)$$

Здесь m_j^0 — объемные концентрации компонентов в исходной смеси порошков; μ_1, μ_2, μ_3 — молекулярные массы веществ A , B и продукта AB соответственно; $r_1(t), r_2(t)$ — границы слоя AB в ячейке смеси; $r_a(t), r_b(t)$ — границы фазовых переходов в частицах A и B . Все пять компонентов к-фазы удовлетворяют условию несжимаемости $\rho_j^0 = \text{const}$.

Исходя из формального представления фазовых переходов и реакции синтеза (2) уравнение переноса тепла в к-фазе принимает вид

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} - J_1 Q_1^0 - J_2 Q_2^0 + J_3 Q_3, \quad (5)$$

где T — средняя температура к-фазы, λ_{eff} — эффективный коэффициент теплопроводности, c — удельная теплоемкость, ρ — средняя плотность к-фазы ($\rho c = \sum_{j=1}^5 m_j \rho_j^0 c_j^0$).

Расчет эффективного коэффициента теплопроводности проводится по формуле В. И. Оделевского [7] в два этапа. Вначале рассчитывается эффективный коэффициент теплопроводности зернистого слоя из частиц A с газовыми порами:

$$\lambda_{eff1} = \lambda_a \left[1 - \frac{m_2'}{1/(1-\nu') - (1-m_2')/3} \right], \quad \lambda_a = \begin{cases} \lambda_1, & T < T_a \\ \lambda_2, & T \geq T_a \end{cases}, \quad \nu' = \frac{\lambda_g}{\lambda_a}.$$

Здесь m_0 — исходная пористость; m_1, m_2 — объемные доли вещества A в твердом и жидком состояниях, $m_2' = (m_1 + m_2)/(m_0 + m_1 + m_2)$; $\lambda_g, \lambda_1, \lambda_2$ — коэффициенты теплопроводности газа и вещества A в твердом и жидком состояниях соответственно; T_a — температура плавления частиц A . Рассматривая вещество A с порами как матрицу, а

частицы B как сферические включения в ней, получим эффективный коэффициент теплопроводности пористой смеси веществ A и B :

$$\lambda_{eff2} = \lambda_{eff1} \left[1 - \frac{m_2''}{1/(1 - \nu'') - (1 - m_2'')/3} \right], \quad \nu'' = \frac{\lambda_b}{\lambda_{eff1}}, \quad \lambda_b = \begin{cases} \lambda_3, & T < T_b, \\ \lambda_4, & T \geq T_b, \end{cases}$$

где $m_2'' = m_3 + m_4$; m_3, m_4 — объемные доли вещества B в твердом и жидком состояниях; λ_3, λ_4 — коэффициенты теплопроводности. Эффективный коэффициент теплопроводности λ_{eff} , который используется в (5) и изменяется в процессе фазовых и химических превращений, может быть рассчитан по формуле

$$\lambda_{eff} = (1 - m_5)\lambda_{eff2} + m_5\lambda_5,$$

где m_5, λ_5 — объемная доля и коэффициент теплопроводности продукта AB .

Рассмотрим упрощенную схему реакции синтеза, согласно которой с появлением в ячейке смеси расплава легкоплавких частиц A происходит растворение твердых частиц B в расплаве с мгновенным образованием на границе контакта слоя интерметаллида AB . Дальнейший рост слоя AB лимитируется диффузией через него вещества B . На границах AB с исходными металлами устанавливаются равновесные концентрации, определяемые из диаграммы состояния изучаемой системы. Из решения задач о тепломассообмене на уровне одной частицы и на уровне элементарной ячейки смеси в сферической системе координат с учетом стефановского потока [1] для определения границ слоя AB $r_1(t)$, $r_2(t)$, а также границ фазовых переходов $r_a(t)$, $r_b(t)$ в предположении о квазистационарном распределении концентрации вещества B и температуры можно записать:

$$\frac{dr_a}{dt} = -\frac{\lambda_2}{\rho_2^0 Q_1} \frac{(T_a - T)R_a}{(R_a - r_a)r_a}, \quad T \geq T_a, \quad (6)$$

$$\frac{dr_b}{dt} = -\frac{\lambda_4}{\rho_4^0 Q_2} \frac{T_b - T}{R_b - r_b} \frac{R_b}{r_b}, \quad T \geq T_b, \quad (7)$$

$$(1 - c_1) \frac{dr_1}{dt} = -D_b \frac{c_1 - c_2}{r_2 - r_1} \frac{r_2}{r_1}, \quad T \geq T_b, \quad (8)$$

$$c_2 \frac{dr_2}{dt} = D_b \frac{c_1 - c_2}{r_2 - r_1} \frac{r_1}{r_2}, \quad T \geq T_b, \quad (9)$$

$$t = 0: \quad r_a = R_a; \quad r_b = R_b; \quad r_1 = r_2 = R_b.$$

Здесь c_1, c_2 — эффективные равновесные концентрации [1], $D_b = D_{b0} \exp(-E_b/RT)$ — коэффициент взаимной диффузии веществ A и B в слое AB .

Рассмотрим смесь двух металлических порошков, спрессованную в образец цилиндрической формы радиусом R_0 , длиной L и пористостью m_0 . Большинство известных экспериментальных исследований по СВС [4, 5] проведены на образцах малых размеров ($R_0 = 10 \div 20$ мм, $L = 30 \div 40$ мм). Задача о распространении волны СВС в нестационарной постановке предполагает следующие начальные и граничные условия:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad x = 0: \quad T = T_s, \quad x = L: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (10)$$

Система уравнений (3)–(9) интегрируется численно, причем (5) — по разностной схеме Кранка — Николсона [8]. Для этого величины J_1, J_2, J_3 выражаются в явном виде с использованием соотношений (4), (6)–(9). Порядок расчета системы уравнений следующий. По заданному на момент времени t_n распределению $T(t_n), r_a(t_n), r_b(t_n), r_1(t_n), r_2(t_n)$ в ка-

ждом узле расчетной сетки из (6)–(9) вычисляются координаты фазовых фронтов $r_a(t_{n+1})$, $r_b(t_{n+1})$ в частицах A , B и границы слоя продукта AB $r_1(t_{n+1})$, $r_2(t_{n+1})$. Затем из уравнений (3), (4), которые интегрируются в квадратурах, определяются концентрации всех компонентов, вычисляются средняя теплоемкость, эффективный коэффициент теплопроводности к-фазы и источники членов в (5). Наконец, из (5) определяется новое распределение температуры $T(t_{n+1})$. Процесс синтеза завершается, если правая граница слоя продукта r_2 достигает границы элементарной ячейки смеси R_s из (1) или полностью расходуется один из компонентов реакции (2).

Уравнения (6)–(9) имеют особенности при $r_a = R_a$, $r_b = R_b$, $r_1 = r_2 = R_b$, которые можно обойти, если предположить, что к моменту начала плавления (синтеза) уже существуют бесконечно малые (порядка ε) слои расплава (продукта). При этом шаг по времени вначале задается малым, а затем вычисляется автоматически из условия устойчивости решения. Достаточно разбить расчетную область с $L = 30$ мм на 40 ячеек, чтобы обеспечить сходимость численного решения. Время счета на персональном компьютере не превышает 15 мин.

Условия инициирования синтеза таковы, что T_s в (10) много больше T_0 . Поэтому на границе $x = 0$ на первом этапе счета существует разрыв температуры, из которого со временем формируется тепловая волна. Поскольку все подводимое тепло расходуется на плавление, влияние синтеза на температуру становится заметным только после полного расплавления металла.

Траектория волны горения представлена ломаной линией на рис. 1. Из рисунка видно, что существует некоторая примерно постоянная средняя скорость перемещения волны. Оказывается, что волна синтеза не всегда распространяется с постоянной скоростью. В случае сильно активированной химической реакции профиль температуры за фронтом имел ярко выраженный локальный максимум, который по мере продвижения фронта нарастает, и в результате волна движется с ускорением. Если исходная смесь была не в стехиометрическом соотношении, то наблюдаются колебательные режимы распространения горения. Колебания вызваны тем, что один из компонентов, взятый с недостатком, расходуется полностью и синтез в некоторой расчетной ячейке завершается преждевременно. Фронт волны на некоторое время останавливается, температура понижается, поскольку тепло расходуется на плавление металла в последующей соседней ячейке. Однако, выделившегося тепла оказывается достаточно, чтобы завершить плавление и вновь инициировать синтез.

На рис. 2–6 приведены результаты расчетов, которые качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными, известными для многих СВС-систем [4, 5]. Так же, как в [5], при горении порошковых смесей $Ni + Al$, $Cu + Al$, $Zr + Al$, $Ti + Ni$ и других с увеличением начальной температуры T_0 скорость волны синтеза U возрастает почти экспоненциально (см. рис. 2). С ростом диаметра $d_a = 2r_a$ исходных частиц A скорость волны U монотонно убывает (см. рис. 3). Аналогичная картина наблюдалась в [5] для смесей $Ni + Al$, $Ti + Al$, $Nb + Al$. Удалось рассчитать более тонкие эффекты влияния на скорость волны диаметра образца $D_0 = 2R_0$ (см. рис. 4). Для того чтобы точнее воспроизводить условия эксперимента, а именно учесть теплообмен между образцом и внешней средой, в правую часть уравнения энергии (5) добавлялся член $q = \lambda_g / R_0^2 Nu_g (T_g - T)$, где λ_g , Nu_g , T_g — коэффициент теплопроводности, число Нуссельта и температура окружающей среды. Так же, как в [4, 5], в расчетах получено предельное значение диаметра образца, выше которого скорость волны U не изменяется (см. рис. 4). При диаметре образца меньше критического имели место затухающие режимы горения, в которых волна

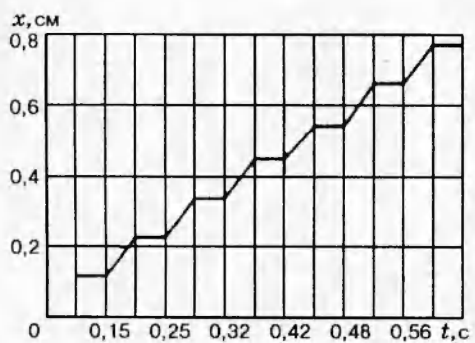


Рис. 1

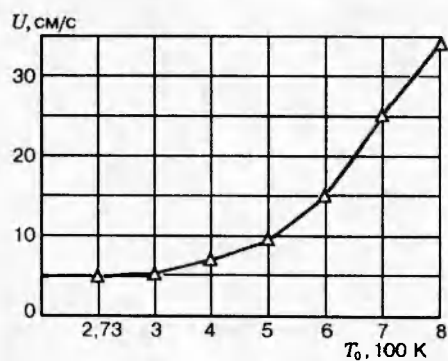


Рис. 2

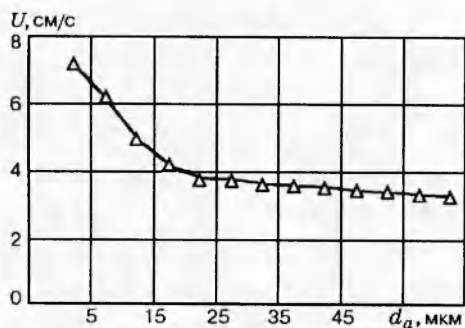


Рис. 3

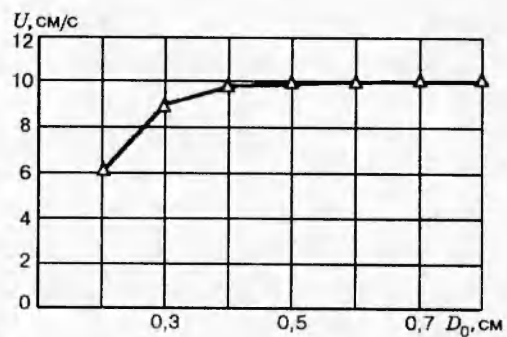


Рис. 4

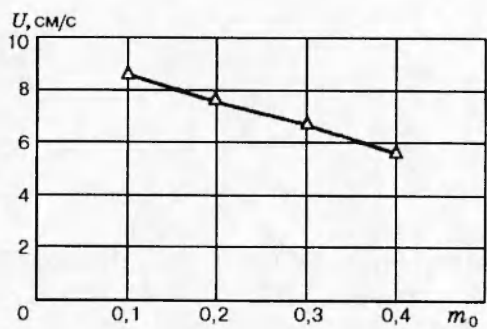


Рис. 5

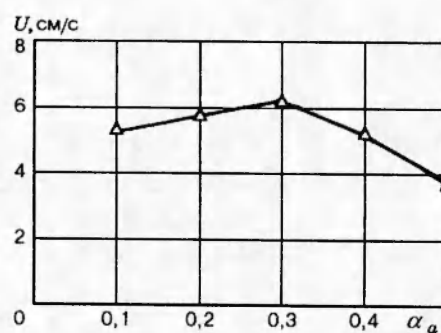


Рис. 6

Вещество	c , кДж/(кг · К)	λ , Вт/(м · К)	$T_{пл}$, К	ρ , г/см ³	μ , г/моль	$Q_{пл}$, кДж/кг	r , мкм
Al	0,896	209,0	933	2,7	26,981	397	5
Ni	0,461	58,6	1728	8,8	58,7	303	20
NiAl	0,796		1911	5,9	85,681	327,6	—

Примечание. Значения c , $T_{пл}$ взяты из [5], остальные — из [9].

горения не успевают пройти всю длину образца. При этом пламя на некотором расстоянии от левого конца останавливается и затухает, поскольку выделившееся тепло слишком быстро рассеивается в окружающую среду и температура падает. С ростом радиуса образца влияние внешней среды уменьшается и горение стабилизируется.

Известно [5], что с увеличением исходной пористости m_0 смеси Cu + Al скорость волны понижается. В расчетах картина аналогична (см. рис. 5). В то же время для большинства СВС-систем существует оптимальное значение пористости, меньше которого скорость волны понижается и наблюдаются пульсирующие режимы горения [4, 5]. В расчетах, к сожалению, этого получить не удалось.

Оказалось, что так же, как в [5], скорость волны СВС максимальна только тогда, когда исходная смесь по составу взята в стехиометрическом соотношении. Этот факт иллюстрирует рис. 6.

Поскольку в настоящее время отсутствуют теплофизические константы продуктов синтеза, а также достоверные представления о кинетическом механизме химического взаимодействия алюминия с металлами, рассмотрена одностадийная схема реакции по типу (2). Численные значения входящих в модель параметров взяты из [5, 9] близкими к смеси никеля с алюминием и приведены в таблице. Кинетические параметры реакции синтеза задавались в виде

$$D_{b0} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}, \quad E_b = 100 \text{ кДж/моль}, \quad c_1 = 0,57, \quad c_2 = 0,48.$$

В результате численных исследований показано, что математическая модель (1)–(10) позволяет рассчитывать СВС порошковых материалов с учетом гетерогенной структуры образца, получать состав конечного продукта, моделировать нестационарные эффекты поведения волны горения и рассчитывать зависимости скорости волны от различных параметров исходной смеси и начальных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. А. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
5. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. С. 214.
6. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1.
7. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. С. 264.
8. Поттер Д. Вычислительные методы в физике. М.: Мир, 1975.
9. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1982.

*Поступила в редакцию 25/XII 1995 г.,
в окончательном варианте — 26/VIII 1996 г.*
