

УДК 536.46

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ ПОРОШКОВАЯ СМЕСЬ $Ni + Al + Al_2O_3$ — МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ПЛАСТИНА

Р. М. Габбасов¹, В. Д. Китлер¹, В. Г. Прокофьев^{1,2}, А. М. Шульпеков¹

¹Томский научный центр СО РАН, 634021 Томск

²Томский государственный университет, 634050 Томск, pvg@ftf.tsu.ru

Применительно к проблеме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза функционально-градиентных материалов экспериментально и расчетно-теоретически исследуется получение интерметаллидного соединения в смеси порошков $Ni + Al + Al_2O_3$ с внутренней металлической пластиной, ориентированной по направлению распространения волны горения. Рассмотрены варианты пластины из меди, титана и стали. Анализируются закономерности распространения фронта экзотермической реакции в зависимости от теплофизических характеристик внутреннего слоя металла. В образцах с медной пластиной происходит растяжение фронта горения вблизи контактной границы в направлении движения волны горения. Увеличение средней скорости горения образца с эффектом рекуперации тепла наблюдается при использовании пластины из меди толщиной $1 \div 3$ мм. При горении образцов с титановой и стальной пластинами происходит торможение распространения волны горения вдоль контактной границы.

Ключевые слова: функционально-градиентные материалы, фронт реакции, скорость горения, рекуперация тепла.

DOI 10.15372/FGV20220207

ВВЕДЕНИЕ

Получение функционально-градиентных материалов с особым комплексом функциональных свойств является одной из важнейших задач современного материаловедения. Эффективным методом получения таких материалов на основе металлокомпозитов является волновой или объемный режим высокотемпературного синтеза (СВС) [1–6], для которого, как правило, используются безгазовые составы. Преимуществом такого метода является синтезирование материала с заданной структурой непосредственно на стадии горения без дополнительных затрат энергии и без последующей обработки продуктов синтеза. Вместе с тем распространение волны экзотермической реакции в сопряженных системах порошковая среда — монолитный материал имеет специфические особенности, обусловленные как неоднородным пространственным распределением компонентов, так и

тепловым и химическим их взаимодействием. Распространение волны горения по реакционноспособному веществу, находящемуся в контакте с монолитным инертным материалом, с целью получения металллокерамических соединений зависит от условий массо- и теплообмена на контактной границе [7], а также от режима теплового взаимодействия с внешней средой. При интенсивном внешнем и внутреннем отводе тепла из зоны горения, например, с уменьшением характерного размера реагирующего слоя, самопроизвольное распространение волны горения становится невозможным [8, 9]. Численное и экспериментальное исследование перехода безгазовой волны горения через клинообразную инертную преграду в зависимости от теплофизических и геометрических параметров рассмотрено в [10]. Описан переходный режим горения вблизи критических условий распространения волны горения. Условия перехода реакционной системы от устойчивого горения к погасанию определяют критический размер (диаметр) реагирующей среды. Оценка критического размера слоя горящего топлива, находящегося в контакте с инертным слоем, получена в [11]. Введение металла с высокой теплопро-

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00081).

© Габбасов Р. М., Китлер В. Д., Прокофьев В. Г., Шульпеков А. М., 2022.

водностью (теплопроводящие элементы) в конденсированное топливо (пиротехнические составы, ракетное топливо) может приводить к эффективному увеличению скорости горения [12, 13], что отчасти связано с локальным увеличением площади горящей поверхности топлива.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования и математического моделирования особенностей распространения фронта экзотермической реакции в сэндвич-образце, сформированном из порошковой смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, с центральным элементом в виде металлической пластины. В качестве металла пластины рассмотрены медь, титан и сталь.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве порошковой среды для изучения распространения фронта волны горения в сэндвич-образце (порошковая среда — монолитный материал) выбрана смесь 84 % Ni + 16 % Al , разбавленная порошком Al_2O_3 (3 %). Введение в смесь оксида алюминия позволяет снизить температуру горения и предотвратить расплавление внутренней металлической пластины. Горение смеси данного состава проходит в нестационарном режиме с относительно низкими скоростью (9 мм/с) и температурой (1170 °С), что позволяет зафиксировать влияние металлической пластины на распространение фронта на небольшой длине образца (50 мм).

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки: Ni (УТ4) — содержание основного вещества 99.9 %, размер частиц <20 мкм; Al (АСД4) — содержание основного вещества 99.7 %, размер частиц <10 мкм; Al_2O_3 (ЧДА) — содержание основного вещества 99.7 %, размер частиц <40 мкм. Порошки перемешивали в шаровом смесителе. Образцы готовили следующим образом. В пресс-форму прямоугольного сечения 50 × 14 мм засыпали слой смеси, затем укладывали металлическую пластину размерами 30 × 14 × 1 мм (Cu , Ti , сталь Ст3) и насыпали еще один аналогичный слой смеси. Получившийся трехслойный пакет прессовали до относительной плотности порошка $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Синтез проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении. Образец устанавливали в реакторе вертикально. Для ини-

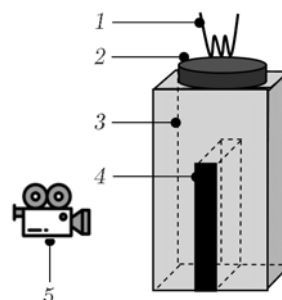


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — электрическая спираль, 2 — иницирующая смесь, 3 — порошковая смесь $\text{Ni}-\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$, 4 — металлическая пластина, 5 — скоростная видеокамера

цирования горения использовали смесь порошков титана (70 %) и бора (30 %), которую поджигали электрической спиралью. Максимальную температуру горения порошковой смеси (без пластины), значение которой использовали в теоретических расчетах, определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5/ВР20, диаметр проволок 100 мкм. Скорость распространения фронта определяли из видеозаписи процесса горения высокоскоростной видеокамерой Motion ProX-3 (частота кадров 500 с⁻¹).

Распространение фронта волны происходит в нестационарном режиме (рис. 2). Вначале фронт распространяется вдоль образца, в направлении расположения медной пластины. Затем характер его движения меняется. Очаг возникает на боковой поверхности образца и движется к медной пластине. В нижней части образца наблюдается обратное дви-

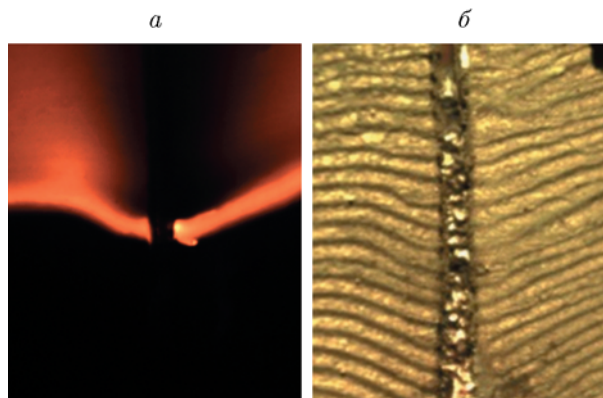


Рис. 2. Кадр видеосъемки процесса горения (а) и фотография поверхности сэндвич-образца с медной пластиной (б)

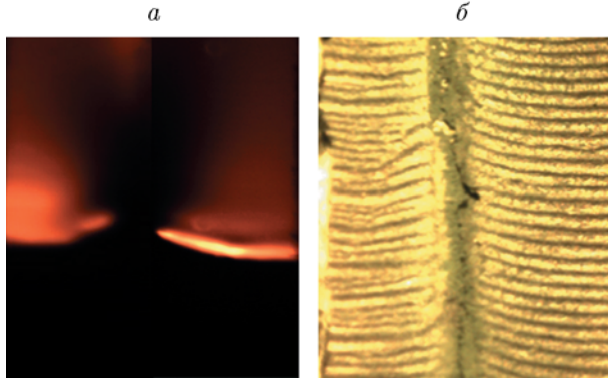


Рис. 3. Кадр видеосъемки процесса горения (а) и фотография поверхности сэндвич-образца с титановой пластиной (б)

жение — от медной пластины к боковой грани образца. На кадрах видеосъемки и фотографии поверхности образца видно искривление фронта (рис. 2, а). Скорость распространения фронта вдоль медной пластины составляет 11 мм/с — выше, чем на боковой поверхности образца (9 мм/с). Замена медной пластины титановой или стальной приводит к тому, что направление изгиба фронта меняется в сторону, обратную направлению распространения волны горения, и скорость фронта замедляется до 8 мм/с (рис. 3). Сгоревший образец независимо от типа пластины представляет собой неразъемное соединение.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассматривается горение трехслойного образца безгазового состава с внутренним металлическим слоем в двумерной постановке. Зажигание осуществляется в результате кратковременного контакта с накаливаемой поверхностью с торца образца в плоскости $x = 0$. На противоположной торцевой поверхности $x = L_1$ задается теплообмен по закону Ньютона. С учетом симметрии образца в плоскости $y = 0$ тепловой поток принимается равным нулю, а на внешней поверхности $y = L_2$ принимается теплообмен по закону Ньютона. На рис. 4 представлена структура образца и схема организации горения.

Математическая модель в двумерной постановке включает в себя:

– уравнение теплопроводности инертного металлического слоя

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} \right), \quad (1)$$

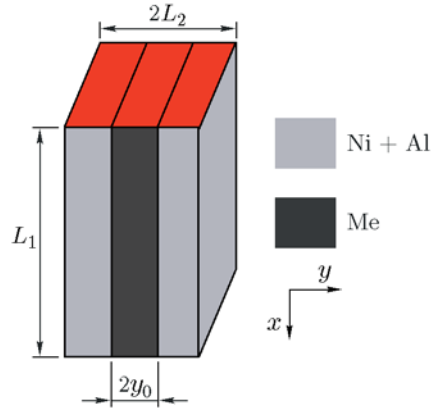


Рис. 4. Схема образца

– уравнение теплопроводности слоя реагирующей смеси Ni + Al

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} \right) + Q \rho_2 (1 - \eta) k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT_2} \right), \quad (2)$$

– уравнение химического превращения слоя реагирующей смеси Ni + Al

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta) k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT_2} \right). \quad (3)$$

Начальные и граничные условия:

$$x = 0: T_i(0, y, t) = T_w \quad (t < t_w),$$

$$\frac{\partial T_i(0, y, t)}{\partial x} = 0 \quad (t > t_w),$$

$$x = L_1: \lambda_i \frac{\partial T_i(L_1, y, t)}{\partial x} - \alpha(T_0 - T_i(L_1, y, t)) = 0,$$

$$y = 0: \frac{\partial T_1(x, 0, t)}{\partial y} = 0, \quad (4)$$

$$y = L_2: \lambda_2 \frac{\partial T_2(x, L_2, t)}{\partial y} - \alpha(T_0 - T_2(x, L_2, t)) = 0,$$

$$y = y_0: T_1 = T_2, \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y},$$

$$t = 0: T_i = T_0, \quad \eta = 0.$$

Здесь L_1 , $2L_2$ — размеры образца, y_0 — полутолщина металлической пластины, T_1 — текущая температура пластины металла, T_2 — текущая температура смеси Ni + Al + Al₂O₃, T_0 — начальная температура, T_w — температура поверхности, t — время, k_0 , E — предэкспонент и энергия активации химической реакции, Q — тепловой эффект реакции, R — газовая постоянная, η — глубина превращения, λ_i , ρ_i , c_i — теплопроводность, плотность и теплоемкость материалов.

Значения термокинетических констант E и Q для смеси Ni—Al взяты из работы [14], значения других теплофизических характеристик стандартные: $E = 135$ кДж/моль, $Q = 680$ кДж/кг, $\lambda_2 = 9$ Вт/(м·К), $\rho_2 = 3500$ кг/м³, $c_2 = 598$ Дж/(кг·К), $\lambda_2(\text{Cu}) = 400$ Вт/(м·К), $\rho_2(\text{Cu}) = 8900$ кг/м³, $c_2(\text{Cu}) = 380$ Дж/(кг·К), $\lambda_2(\text{Ti}) = 21.9$ Вт/(м·К), $\rho_2(\text{Ti}) = 4540$ кг/м³, $c_2(\text{Ti}) = 530$ Дж/(кг·К), $\lambda_2(\text{сталь}) = 55$ Вт/(м·К), $\rho_2(\text{сталь}) = 7850$ кг/м³, $c_2(\text{сталь}) = 480$ Дж/(кг·К). Коэффициент теплоотдачи от образца в окружающую среду $\alpha = 7.9$ Вт/(м²·К). Начальная температура принята равной $T_0 = 300$ К, температура нагретой поверхности — $T_w = 1900$ К. Значение предэкспонента $k_0 = 3.2 \cdot 10^5$ с⁻¹ подобрано таким образом, чтобы рассчитываемая средняя скорость горения системы Ni—Al с добавлением Al₂O₃ соответствовала экспериментальной скорости горения смеси никеля и алюминия без металлической вставки 9 мм/с. Длина образца $L_1 = 30$ мм, его полутолщина $L_2 = 7$ мм и полутолщина металлической пластины $y_0 = 0.5$ мм соответствуют данным эксперимента. Длительность теплового импульса от внешнего источника равна $t_w = 0.5$ с. Численное решение задачи (1)–(4) получено методом покоординатного расщепления с использованием неявной схемы. Аппроксимационная сходимость проверялась сгущением узлов расчетной сетки. Погрешность при вычислении полного времени горения образца не превышала 1.5 %.

В результате экспериментов установлен нестационарный пульсирующий режим горения смеси Ni + Al. Нестационарный режим горения подтверждается и оценкой критерия устойчивости распространения волны горения [15]:

$$\alpha_{st} = 9.1 \frac{c_1 R T_*^2}{Q E} - 2.5 \frac{R T_*}{E} = 0.81 < 1.$$

Следует отметить, что детальная структура нестационарной волны горения при $\alpha_{st} < 1$ может быть получена только при трехмерном моделировании. Такая модель построена и исследована в [16] для трехслойного образца в форме параллелепипеда. Распространение нестационарной волны синтеза идет преимущественно через образование и взаимодействие лидирующих очагов реакции, распространяющихся по сложным пространственным, но периодически повторяющимся по времени траекториям. Результаты расчета средней скорости горения по двумерной [17] и трехмерной моделям совпадают в пределах погрешности вычислений. Поэтому параметрические исследования горения слоевого образца заданной структуры с целью экономии времени расчетов проводились с помощью двумерного подхода.

Динамика фронта горения образца с медной пластиной толщиной 1 мм представлена на рис. 5. Положение фронта горения определялось по значению глубины превращения $\eta = 0.5$. Сгущения линий соответствуют стадиям депрессии, по которым можно примерно оценить пространственный шаг колебаний 1.3 мм и возможную неоднородность структуры продукта синтеза. Экспериментальное значение характерного размера слоевой структуры продуктов синтеза меняется примерно от 1 мм для образца с медной пластиной (толщина полосок на рис. 2, б) до 0.5 мм в случае титановой пластины (см. рис. 3, б).

Высокие теплопроводящие свойства внутреннего медного слоя при оптимальной его толщине $2y_0$ приводят к рекуперации тепла: тепло из зоны продуктов реакции передается в область прогрева исходной смеси (рис. 6). Геометрическая форма волны горения становится вытянутой вдоль контактной границы меж-

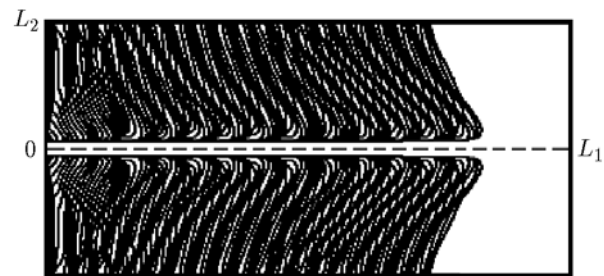


Рис. 5. Эволюция фронта горения образца с медным внутренним слоем (интервал времени $\Delta t = 0.02$ с)

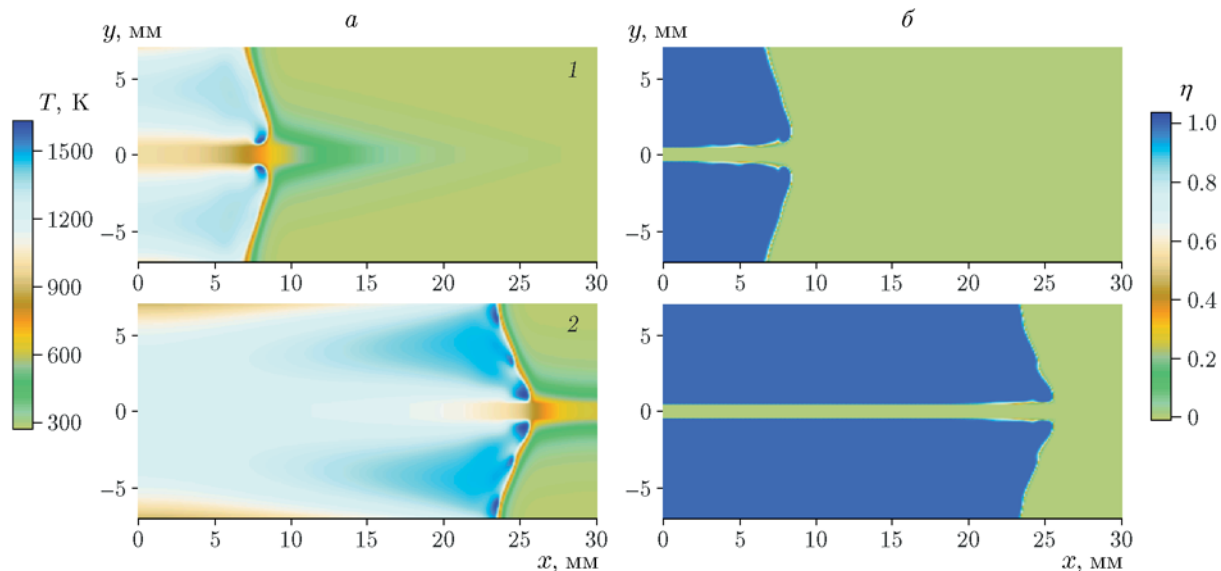


Рис. 6. Температурное (а) и концентрационное (б) поля образца с медным внутренним слоем: 1 — $t = 0.65$ с, 2 — $t = 2.3$ с; б — глубина превращения в безразмерном виде

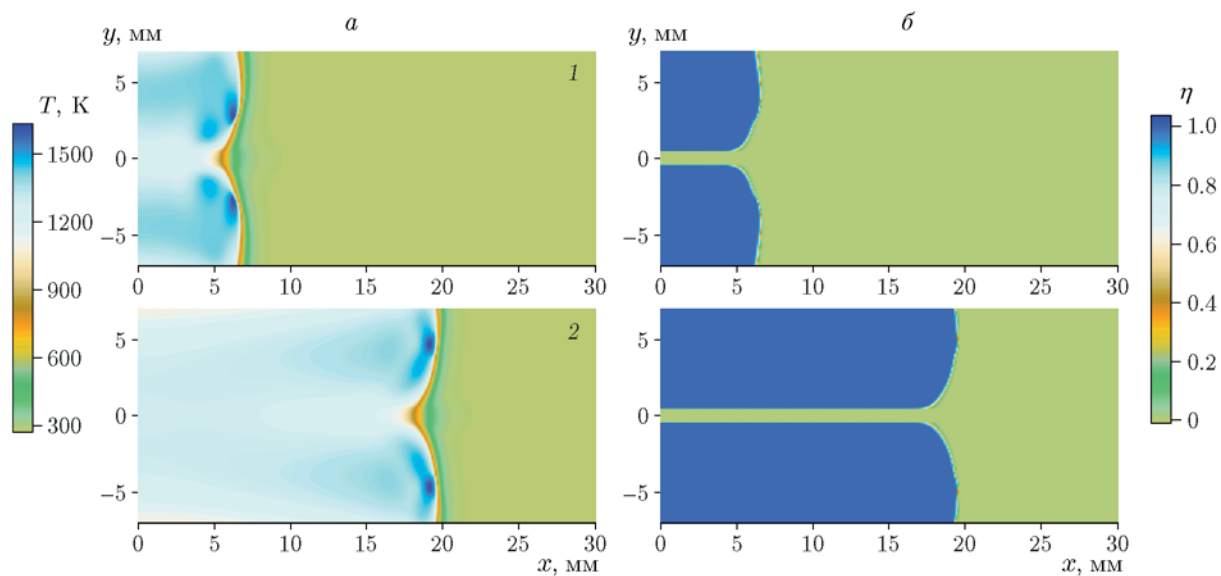


Рис. 7. Температурное (а) и концентрационное (б) поля образца с титановым внутренним слоем: 1 — $t = 0.65$ с, 2 — $t = 2.3$ с; б — глубина превращения в безразмерном виде

ду слоями, и фронт горения на внешней границе образца отстает от лидирующей точки фронта. Замена медной пластины титановой со значительно меньшей теплопроводностью приводит к снижению скорости горения смеси вдоль контактной границы и изменению формы фронтальной поверхности с выпуклой на вогнутую (рис. 7). Наблюдаемые колебания линейной скорости горения зависят от выбранного

сечения образца. Наибольшая амплитуда колебаний соответствует горению подслоя, примыкающего к контактной границе, наименьшая — у внешней границы образца $y = L_2$. Как следствие, для оценки влияния эффекта рекуперации тепла на скорость горения определялась средняя скорость горения образца с металлической пластиной, которая была равна отношению длины образца L_1 к полному времени го-

рения активного слоя. Средняя скорость горения образца с титановой пластиной составила 8.3 мм/с (ниже, чем у однородного образца), а образца с медной пластиной толщиной 1 мм — 10.4 мм/с.

Кроме теплофизических свойств материала пластины эффект рекуперации тепла зависит также от соотношения толщины металла к толщине реагирующего слоя. Влияние радиуса теплопроводящего элемента на время горения цилиндрического образца безгазового состава проанализировано в [8]. Проведение экспериментов с варьированием толщины пластины металла представляет собой более трудоемкую задачу, чем аналогичное варьирование параметра y_0 в численных расчетах. В результате численного моделирования наиболее высокая средняя скорость горения 11 мм/с достигается при толщине медной пластины $2y_0 = 2.4$ мм.

ВЫВОДЫ

Методом СВС для сэндвич-образца, сформированного из смеси $Ni + Al + Al_2O_3$ и металлической пластины, исследован механизм распространения фронта экзотермической реакции. Изучено влияние теплопроводящих свойств металла и толщины пластины на скорость распространения волны горения и геометрическую форму фронтальной поверхности. Высокие теплопроводящие свойства медной пластины приводят к рекуперации тепла, когда тепло из зоны продуктов реакции передается в зону прогрева свежей смеси, в результате чего увеличивается средняя скорость горения образца. Определена оптимальная толщина медной пластины — 2.4 мм, при которой наиболее выражен эффект рекуперации тепла. Замена медной пластины стальной или титановой приводит к торможению распространения волны горения вдоль пластины и локальному изменению формы фронтальной поверхности вблизи контактной границы с выпуклой на вогнутую. Характерный размер структурных элементов в зоне продуктов синтеза меняется от 1 мм для образца с медной пластиной до 0.5 мм для титановой пластины.

Результаты работы показали эффективность СВС как одного из методов получения функционально-градиентных материалов из порошковой интерметаллидной смеси и литого металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen S., Meng Q., Zhang N., Xue P., Munir Z. A.** In situ synthesis and bonding of Ti—TiAl—TiC/Ni functionally graded materials by field-activated pressure-assisted synthesis process // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2012. — V. 538. — P. 103–109. — DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.020.
2. **Sytshev A. E., Vrel D., Boyarchenko O. D., Vadchenko S. G., Kovalev D. Yu., Sachkova N. V.** SHS of graded Ti—Al—C ceramics: Composition of transition layers // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2012. — V. 21, N 4. — P. 231–235. — DOI: 10.3103/S106138621204005X.
3. **Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Shchukin A. S., Kovalev I. D.** Multilayer coatings on Ti substrate by SHS method // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 4. — P. 238–242. — DOI: 10.3103/S106138621604004X.
4. **Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Shchukin A. S.** SHS joining of Ti—C—Si ceramics with tantalum // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2018. — V. 27, N 3. — P. 192–194. — DOI: 10.3103/S1061386218030056.
5. **Kamynina O. K., Vadchenko S. G., Shkodich N. F., Petrov E. V.** Multilayer Ti—Ta—Ni—TiC—TiB composite by combustion-aided joining // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2020. — V. 29, N 4. — P. 220–224. — DOI: 10.3103/S1061386220040032.
6. **Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Nepapushchev A. A., Rogachev S. A., Scheck Yu. B., Mukasyan A. S.** Gasless reactive compositions for materials joining: An overview // *Adv. Eng. Mater.* — 2018. — V. 20, N 8. — P. 1701044. — DOI: 10.1002/adem.201701044.
7. **Lin Ya.-C., McGinn P. J., Mukasyan A. S.** High temperature rapid reactive joining of dissimilar materials: Silicon carbide to aluminum alloy // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — V. 32, N 14. — P. 3809–3818. — DOI: 10.1066/j.jeurceramsoc.2012.05.002.
8. **Прокофьев В. Г., Писклов А. В., Смоляков В. К.** Влияние теплопроводящего элемента на безгазовое горение образцов цилиндрической формы в неадиабатических условиях // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 66–71.
9. **Ивлева Т. П.** Влияние макронеоднородности среды на характеристики волны твердопламенного горения в термически и химически неоднородных средах // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 39–49.
10. **Кришеник П. М., Костин С. В., Рогачев С. А.** Исследование аккумуляции тепловой энергии при переходе волны горения через клиновидную преграду // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 2. — С. 60–67. — DOI: 10.15372/FGV20210206.

11. **Рыбанин С. С., Соболев С. Л.** Скорость и пределы горения термически тонкого слоя конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 5. — С. 8–15.
12. **Рыбанин С. С., Стесик Л. Н.** Теория горения конденсированного топлива с плоским теплопроводящим элементом // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 634–643.
13. **Бахман Н. Н., Лобанов И. Н.** Влияние диаметра теплопроводящих элементов на их эффективность при горении конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 1. — С. 46–50.
14. **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.
15. **Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 19–28.
16. **Prokof'ev V.** Three-dimensional mathematical model of chemical furnace // 7th Int. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia, Sept. 14–26, 2020. — P. 1063–1066. — DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242036.
17. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 1. — С. 70–75. — DOI: 10.15372/FGV20160108.

Поступила в редакцию 22.04.2021.

После доработки 21.05.2021.

Принята к публикации 09.06.2021.
