**УДК** 546.6
**DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43

# Горение в системе Ni–Al с добавкой Cu (порошок или стержень) Эксперимент и математическая модель

© 2020 г. **О.В. Лапшин, А.М. Шульпеков, Р.М. Габбасов, В.Д. Китлер**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия

*Статья поступила в редакцию 11.10.19 г., доработана 23.12.19 г., подписана в печать 25.12.19 г.*

**Аннотация:** Проведены экспериментальные исследования и с помощью разработанной математической модели выполнены теоретические расчеты волнового синтеза в системе Ni–Al–Cu. Получены приближенные аналитические формулы для оценки характеристик синтеза. С использованием данных экспериментов и аналитических соотношений методом обратной задачи найдены кинетические константы, определяющие динамику процесса. Показано, что при повышении относительной плотности реакционного образца в диапазоне значений относительной плотности от 0,4 до 0,6 скорость распространения фронта горения монотонно растет. Глубина проникновения расплава меди из центра образца в никель-алюминиевую матрицу зависит от относительной плотности образца и диаметра медной проволоки: более высокие их значения приводят к увеличению области жидкофазной пропитки. Темп смачивания расплавом меди порошкового каркаса из никеля и алюминия лимитируется скоростью волны синтеза. На основе опытных данных и аналитических соотношений проведена оценка эффективных кинетических констант, характеризующих высокотемпературный синтез реакционной смеси Ni + Al в присутствии добавок меди. Вычислены тепловой эффект реакции образования интерметаллида NiAl и предэкспоненциальный множитель в уравнении химического превращения; установлена величина показателя степени в соотношении для теплопроводности смеси; найдена константа, определяющая процесс пропитки расплавом меди никель-алюминиевой матрицы. Макроскопический подход, используемый для анализа процесса синтеза интерметаллида NiAl, позволяет определить все искомые физико-химические характеристики и параметры модели. Математическая модель пригодна для прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении. Получены приближенные аналитические формулы для расчета характеристик синтеза интерметаллида NiAl. Они позволяют рассчитывать характеристики сквозного канала и могут быть применены для расчета изделий из NiAl.

*Ключевые слова:* эксперимент, математическая модель, интерметаллид NiAl, химическое превращение, капиллярное впитывание, волна горения.

**Лапшин О.В.** – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

**Шульпеков А.М.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: shulp@yandex.ru.

**Габбасов Р.М.** – канд. техн. наук, науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: ramilus@yandex.ru.

**Китлер В.Д.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: vladimir_kitler1@mail.ru.

**Для цитирования:** *Лапшин О.В., Шульпеков А.М., Габбасов Р.М., Китлер В.Д.* Горение в системе Ni–Al с добавкой Cu (порошок или стержень). Эксперимент и математическая модель. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 4. С. 33–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43.

# Combustion in Ni–Al system with Cu additive (powder or rod) Experiment and mathematical model

**O.V. Lapshin, A.M. Shul'pekov, R.M. Gabbasov, V.D. Kitler**

Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), Tomsk, Russia

*Received 11.10.2019, revised 23.12.2019, accepted for publication 25.12.2019*

**Abstract:** Experimental studies were carried out with theoretical calculations of wave synthesis in the Ni–Al–Cu system were performed using the mathematical model developed. Approximate analytical formulas were obtained for synthesis performance

evaluation. The inverse problem method was used to get kinetic constants that determine process dynamics based on the experimental data and analytical relationships. It is shown that the combustion front propagation velocity increases monotonically with an increase in the reaction sample relative density in the range of relative density values of 0.4 to 0.6. The depth of copper melt penetration from the center of the sample into the nickel-aluminum matrix depends on the relative density of the sample and copper wire diameter: higher densities and larger diameters lead to an increase in the liquid-phase impregnation area. The rate of nickel and aluminum powder frame wetting with copper melt is limited by the synthesis wave speed. Based on the experimental data and analytical ratios, we estimated the effective kinetic constants describing the high-temperature synthesis of the Ni + Al reaction mixture in the presence of copper additives. The thermal effect of the NiAl intermetallic formation reaction and the preexponential factor in the chemical transformation equation are calculated, the exponent value in the ratio for the mixture thermal conductivity is established; a constant determining the process of nickel-aluminum matrix impregnation with copper melt is found. The macroscopic approach used to analyze the NiAl intermetallic synthesis makes it possible to determine all the desired physicochemical characteristics and model parameters. The mathematical model is suitable for predictive estimates and experimental data analysis in the macroscopic approximation. Approximate analytical formulas are obtained for calculating the NiAl intermetallic synthesis characteristics. They allow for calculating the through channel characteristics and can be used in the design of NiAl products.

*Keywords:* experiment, mathematical model, NiAl intermetallic compound, chemical transformation, capillary absorption, combustion wave.

**Lapshin O.V.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Academicheskii pr., 10/3). E-mail: ovlap@mail.ru.

**Shul'pekov A.M.** – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: shulp@yandex.ru.

**Gabbasov R.M.** – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: ramilus@yandex.ru.

**Kitler V.D.** – Cand. Sci. (Phys.-Math), researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of SB RAS. E-mail: vladimir_kitler1@mail.ru.

**For citation:** *Lapshin O.V., Shul'pekov A.M., Gabbasov R.M., Kitler V.D.* Combustion in Ni–Al system with Cu additive (powder or rod). Experiment and mathematical model. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 33–43 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-33-43.

## Введение

Создание перспективных материалов с заданным комплексом специфицированных качеств (например, с повышенными пределами прочности, жаростойкости, износостойкости и т.д.), пригодных для сложных условий эксплуатации, требует развития научных представлений о путях формирования в материалах соответствующих структурно-фазовых состояний, ведущих к существенному улучшению их технико-экономических показателей. В особой степени это можно отнести к сплавам и композиционным материалам, полученным на основе интерметаллических соединений никеля с алюминием, характеризующихся высокими показателями жаропрочности и жаростойкости.

Применение технологического горения для синтеза высокотемпературных материалов сдерживается недостаточной изученностью физико-химических процессов в волне высокотемпературного синтеза [1, 2]. В то же время необходимо отметить, что изучению СВС в системе Ni—Al, как экспериментальному, так и теоретическому, посвящено значительное количество исследований, позволивших раскрыть и объяснить многие механизмы и закономерности, описывающие данный процесс [1—6].

Вместе с тем для большинства интерметаллидообразующих систем, в том числе и для системы Ni—Al, до сих пор малоисследованной остается проблема влияния капиллярных течений расплава металлов на неизотермические пространственные волны химического превращения в пористых гетерогенных средах. Обзор существующей литературы показывает, что описание тепло- и массообмена в пористой среде является для ряда практически важных приложений отрывочным [7]. Классический анализ кинетики пропитки пористых тел расплавами встречает значительные трудности при интенсивном нагреве, изменении размеров частиц пористой среды и протекании химической реакции [8—10]. Следует отметить, что зачастую между расплавленным металлом и матрицей протекают физико-химические процессы, препятствующие образованию конечного продукта заданного фазового состава [10].

Целью работы являлось исследование экспериментальными и теоретическими методами волнового высокотемпературного синтеза образцов на основе интерметаллида NiAl, содержащих добавку меди.

Для удобства обработки экспериментов по оценке кинетических характеристик пропитки медью никель-алюминиевого каркаса процесс СВС проводили на цилиндрических образцах из смеси порошков никеля и алюминия с медным стержнем, располагавшимся вдоль оси порошковой заготовки. Отдельные эксперименты выполняли на образцах, в которых к стехиометрической смеси порошков Ni и Al добавляли порошок меди в количестве от 1 до 10 мас.% по отношению к смеси Ni + Al.

## Методика проведения экспериментов

Для исследования использовали порошки никеля (ПНК1-Л7) и алюминия (АСД-4). Их смешивали в соотношении 68,5 мас.% Ni и 31,5 мас.% Al (стехиометрия NiAl). Полученную смесь выдерживали 3 ч в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200 °С. Смесь прессовали в виде цилиндра диаметром 15 мм. Относительная плотность образцов в зависимости от усилия прессования находилась в диапазоне $\bar{\rho} = 0{,}4 \div 0{,}6$.

В исходную смесь Ni—Al добавляли медь либо в виде медной проволоки диаметром 1 мм, располагавшейся вдоль оси образца (в большинстве случаев), либо в форме порошка количеством от 1 до 10 мас.%. Порошок меди (ПМС1) добавляли в смесь никеля и алюминия и перемешивали до однородного состояния.

Инициирование реакции проводили с помощью таблетки смеси 70 мас.% Ti + 30 мас.% B, которую нагревали электрической спиралью. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, *а*.

Для регистрации термограмм и определения максимальной температуры фронта горения термопары марки ВР5/20 подключали к АЦП La20USB (ЗАО «Руднев-Шиляев», г. Москва) и персональному компьютеру. Скорость распространения фронта волны горения оценивали с помощью скоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия). Фазовый состав продуктов синтеза изучали на портативном настольном рентгеновском приборе РИКОР (излучение Co$K_\alpha$), предоставленном ТомЦКП СО РАН (г. Томск). Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 200M» (Carl Zeiss, Германия). Концентрацию меди в образцах определяли с помощью локального микрорентгеноспектрального анализа (EDAX).

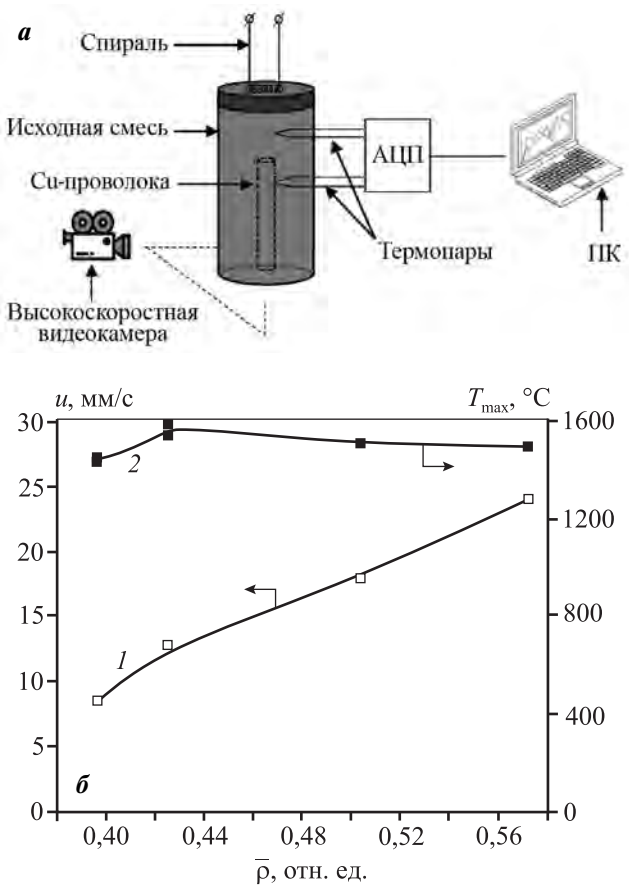


**Рис. 1.** Схема эксперимента (***а***) и графики (***б***) скорости (***1***) и максимальной температуры (***2***) фронта волны горения образцов без меди в зависимости от относительной плотности образца

**Fig. 1.** Experimental scheme (***а***) and speed (***1***) and maximum temperature (***2***) curves (***б***) of sample combustion wave front without copper depending on sample relative density

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Было изучено влияние относительной плотности образцов ($\bar{\rho}$) на скорость распространения фронта волны горения ($u$) и его максимальную температуру ($T_{max}$). Величина $u$ монотонно растет при повышении $\bar{\rho}$, в то время как зависимость $T_{max}$ практически не изменяется (см. рис. 1, *б*). Эти результаты согласуются с данными [11, 12].

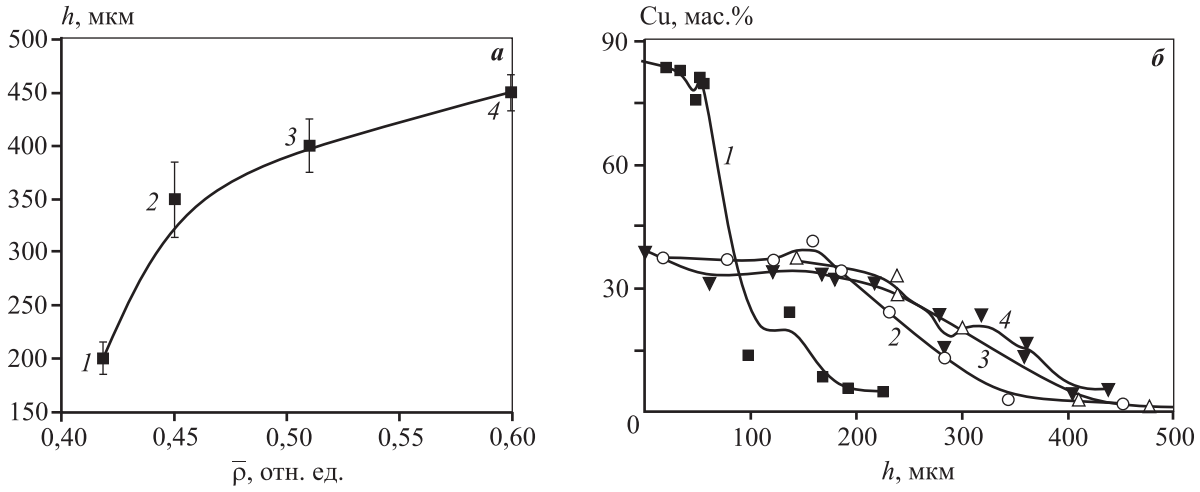


**Рис. 2.** Глубина проникновения меди (*h*) для образцов с медной проволокой в зависимости от относительной плотности образца (***а***) и распределение меди вдоль радиальной оси образца (***б***)
$\bar{\rho}$ = 0,42 (***1***), 0,45 (***2***), 0,51 (***3***), 0,6 (***4***)

**Fig. 2.** Copper penetration depth (*h*) for samples with copper wire depending on sample relative density (***a***) and copper distribution along the sample radial axis (***б***)
$\bar{\rho}$ = 0.42 (***1***), 0.45 (***2***), 0.51 (***3***), 0.6 (***4***)

Методом локального микрорентгеноспектрального анализа исследовано распределение меди в радиальном направлении от центра образца. Образец в данном случае представлял собой цилиндр из прессованной смеси Ni—Al диаметром 15 и высотой 10—12 мм с впрессованной вдоль его оси медной проволокой ∅ 1 мм. После синтеза на всех образцах, кроме одного с плотностью 0,4, на месте медной проволоки образуется цилиндрическая полость диаметром около 1 мм, время появления которой $t_* \approx 0{,}95$ с. Медь при этом перераспределяется в радиальном направлении, и ее концентрация уменьшается от центра к краю образца (рис. 2, *б*).

Исходя из того, что предел обнаружения меди методом локального микрорентгеноспектрального анализа составляет 0,5 мас.% и более низкую ее концентрацию можно принять за ноль, рассчитана глубина проникновении меди в образец, которая растет с уменьшением пористости последнего (рис. 2, *а*).

Исследования, проведенные с проволокой ∅ 2 мм, не увенчались успехом — образования цилиндрической полости не происходило. Вероятно, это связано с недостаточным контактом между медной проволокой и реакционной смесью, а также со скоротечностью процесса синтеза. В результате большое количество меди не успевало прогреться, расплавиться и впитаться в никель-алюминиевую матрицу.

На рентгенограммах, полученных для модельных образцов (смесь Ni + Al + Cu), обнаружены рефлексы отражения единственной фазы — NiAl. Это, вероятно, свидетельствует об образовании твердого раствора меди в NiAl. Таким образом, мы предполагаем, что в области пропитки материалы матрицы и расплава реагируют друг с другом с формированием единой структуры.

Изменение плотности образцов после синтеза не превышает 10—20 % — например, для одного из них исходная плотность составляла 2,45 г/см$^2$, а после синтеза была 2,86 г/см$^2$.

## Математическая модель

Рассмотрим цилиндрический реакционный образец (прессовку) размером $X$, состоящий из порошковой смеси Ni + Al. Вдоль оси образца может располагаться медный стержень диаметром $r_0$. К левому торцу прессовки приложен тепловой импульс (горячая стенка $W$ температурой $T_W$), который инициирует в реакционной смеси волну горения. Время действия теплового импульса — $t_W$.

Примем следующие упрощения:

1. Постановка задачи рассматривается в макроскопическом приближении. Конечный продукт NiAl образуется в одностадийной необратимой реакции. Процесс синтеза — адиабатический.

2. Так как эксперименты показали, что изме-

нение в плотностях исходной смеси и продукта не превышает 10—20 %, то будем полагать их равными. Это позволяет не рассматривать движение вещества и пренебрегать объемными изменениями смеси в ходе химического превращения.

3. Будем пренебрегать химической реакцией меди с каркасом из никеля и алюминия, что обусловлено небольшой массой медного стержня и малой его удельной поверхностью по сравнению с остальной порошковой смесью.

4. Между медным стержнем и реакционной смесью осуществляется идеальный теплообмен, по сечению образца распределение температуры отсутствует.

5. Полагаем, что реакционная порошковая смесь состоит из эквивалентных сферических реакционных ячеек радиусом $r$, представляющих собой тугоплавкую частицу никеля, окруженную слоем легкоплавкого алюминия в соответствии со стехиометрией смеси. Поэтому для размера $r$ в итоге можно записать следующее соотношение:

$$r = r_{\mathrm{Ni}}\left(1+\frac{\rho_{\mathrm{Ni}}A_{\mathrm{Al}}}{\rho_{\mathrm{Al}}A_{\mathrm{Ni}}}\right)^{1/3}. \qquad (1)$$

Для принятых выше допущений уравнения теплопроводности и химического превращения принимают вид

$$\bar{\rho}\sum_i (v_i c_{pi}\rho_i)\frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\rho}(1-v_{\mathrm{Cu}})\rho_{\mathrm{NiAl}}[Q + \\ + \sum_j c_j L_j e(T-T_{L,j})]\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \lambda(\bar{\rho})\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \qquad (2)$$

$$\partial\alpha/\partial t = f(\alpha)k_0\exp[-E/(RT)]. \qquad (3)$$

Соотношения для изменения массовых долей алюминия ($\mu_{\mathrm{Al}}$), никеля ($\mu_{\mathrm{Ni}}$), продукта NiAl ($\mu_{\mathrm{NiAl}}$) и меди ($\mu_{\mathrm{Cu}}$) запишутся следующим образом:

$$\mu_{\mathrm{Al}} = \frac{(1-\alpha)m^0_{\mathrm{Al}}}{m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Al}}+m^0_{\mathrm{Cu}}} = (1-\mu_{\mathrm{Cu}})(1-c_{\mathrm{Ni}})(1-\alpha),$$

$$\mu_{\mathrm{Ni}} = \frac{(1-\alpha)m^0_{\mathrm{Ni}}}{m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Al}}+m_{\mathrm{Cu}}} = (1-\mu_{\mathrm{Cu}})c_{\mathrm{Ni}}(1-\alpha),$$

$$\mu_{\mathrm{NiAl}} = \frac{\alpha(m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Al}})}{m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Al}}+m_{\mathrm{Cu}}} = (1-\mu_{\mathrm{Cu}})\alpha, \qquad (4)$$

$$\mu_{\mathrm{Cu}} = \frac{m^0_{\mathrm{Cu}}}{m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Al}}+m^0_{\mathrm{Cu}}}.$$

Найдем плотность смеси $\rho_\Sigma$. В силу сделанных выше допущений можно записать следующее равенство:

$$\left(\frac{m^0_{\mathrm{Al}}}{\rho_{\mathrm{Al}}}+\frac{m^0_{\mathrm{Ni}}}{\rho_{\mathrm{Ni}}}+\frac{m^0_{\mathrm{Cu}}}{\rho_{\mathrm{Cu}}}\right)\rho_\Sigma = m^0_{\mathrm{Al}}+m^0_{\mathrm{Ni}}+m^0_{\mathrm{Cu}},$$

из которого, после несложных преобразований, определяем

$$\rho_\Sigma = \frac{\rho_{\mathrm{Al}}\rho_{\mathrm{Ni}}\rho_{\mathrm{Cu}}}{\rho_{\mathrm{Ni}}\rho_{\mathrm{Cu}}\mu_{\mathrm{Al}}+\rho_{\mathrm{Al}}\rho_{\mathrm{Cu}}\mu_{\mathrm{Ni}}+\rho_{\mathrm{Al}}\rho_{\mathrm{Ni}}\mu_{\mathrm{Cu}}}. \qquad (5)$$

Используя (5), в итоге для связи между массовыми ($\mu_i$) и объемными ($v_i$) долями веществ в смеси запишем соотношение

$$v_i = \mu_i\rho_\Sigma/\rho_i. \qquad (6)$$

Объемные доли Ni и Al, участвующих в образовании интерметаллида NiAl, составляют

$$v'_{\mathrm{Al}} = \frac{(1-c_{\mathrm{Ni}})\rho_{\mathrm{Ni}}}{[\rho_{\mathrm{Ni}}(1-c_{\mathrm{Ni}})+\rho_{\mathrm{Al}}c_{\mathrm{Ni}}]},$$
$$v'_{\mathrm{Ni}} = \frac{c_{\mathrm{Ni}}\rho_{\mathrm{Al}}}{[\rho_{\mathrm{Ni}}(1-c_{\mathrm{Ni}})+\rho_{\mathrm{Al}}c_{\mathrm{Ni}}]}. \qquad (7)$$

В (1)—(7) приняты следующие обозначения: $r_{\mathrm{Ni}}$ — радиус частицы никеля; $i$ = Ni, Al, NiAl, Cu; $j$ = Ni, Al; $m_i^0$ — исходные массы веществ; $c_{p\mathrm{Al}} = c^0_{p\mathrm{Al}} + L_{\mathrm{Al}}\delta(T - T_{L,\mathrm{Al}})$, $c_{p\mathrm{Ni}} = c^0_{p\mathrm{Ni}} + L_{\mathrm{Ni}}\delta(T - T_{L,\mathrm{Ni}})$, $c_{p\mathrm{NiAl}} = c^0_{p\mathrm{Al}}v'_{\mathrm{Al}} + c^0_{p\mathrm{Ni}}v'_{\mathrm{Ni}}$, $c_{p\mathrm{Cu}} = c^0_{p\mathrm{Cu}} + L_{\mathrm{Cu}}\delta(T - T_{L,\mathrm{Cu}})$ — теплоемкости веществ с учетом фазового перехода; $c^0_{p\mathrm{Al}}$, $c^0_{p\mathrm{Ni}}$, $c^0_{p\mathrm{Cu}}$ — часть теплоемкости алюминия, никеля и меди, не зависящая от фазового перехода; $\rho_{\mathrm{Al}}$, $\rho_{\mathrm{Ni}}$, $\rho_{\mathrm{NiAl}} = \frac{\rho_{\mathrm{Al}}\rho_{\mathrm{Ni}}}{\rho_{\mathrm{Ni}}(1-c_{\mathrm{Ni}})+\rho_{\mathrm{Al}}c_{\mathrm{Ni}}}$, $\rho_{\mathrm{Cu}}$ — плотности веществ; $\bar{\rho}$ — относительная плотность порошкового образца; $c_{\mathrm{Ni}} = A_{\mathrm{Ni}}/(A_{\mathrm{Ni}} + A_{\mathrm{Al}})$ — массовая концентрация никеля в продукте реакции (NiAl); $A_{\mathrm{Ni}}$, $A_{\mathrm{Al}}$ — атомные массы никеля и алюминия; $t$ — время; $x$ — пространственная координата; $T$ — температура; $m_i^0$ — исходная масса; $T_{L,i}$, $L_i$ — соответственно температура и теплота плавления $i$-го компонента ($i$ = Ni, Al, Cu); $Q$ — тепловой эффект реакции; $\alpha$ — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реагирующей смеси; $f(\alpha)$ — кинетический закон; $k_0$ — предэкспонента; $E$ — энергия активации; $R$ — универсальная газовая постоянная; $\lambda = \lambda_0\bar{\rho}^n$ — зависящая от плотности теплопроводность смеси; $n$ — показатель степени; $\lambda_0 = \sum_{i=\mathrm{Ni,Al,Cu}}\lambda_i v_i^0$ — коэффициент теплопроводности беспористой смеси (ве-

личины $v_i^0$ определяются соотношениями (5) и (6) при $\alpha = 0$); $\delta(T - T_{L,i}) = \begin{cases} 0 & \text{при } T \neq T_{L,i} \\ \infty & \text{при } T = T_{L,i} \end{cases}$ — δ-функция Дирака; $e(T - T_{L,i}) = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_{L,i} \\ 1 & \text{при } T \geq T_{L,i} \end{cases}$ — функция Хэвисайда.

Для оценки параметров растекания расплава меди по реагирующей смеси никеля с алюминием воспользуемся уравнением, определяющим скорость пропитки пористого тела жидким веществом [1, 13]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_L s \sigma \cos\theta}{(1-\bar{\rho})^2 h} e(T - T_{L,\mathrm{Cu}}), \qquad (8)$$

где $h$ — толщина пропитанного слоя; $k_L$ — коэффициент фильтрации расплава; $s = 3/r$ — удельная поверхность частиц в никель-алюминиевой матрице; σ — поверхностное натяжение; θ — угол смачивания. В уравнении (8) предполагается, что расплав меди при растекании на своем пути полностью заполняет объем порового пространства.

Далее считаем, что расход расплавленного стержня в никель-алюминиевую матрицу в плоскости сечения образца осуществляется по всем направлениям одинаково. В этом случае нетрудно оценить максимальную величину пропитки $h = h_*$ из условия сохранения количества растекающегося расплава меди в сечении образца:

$$\pi \frac{r_0^2}{4} = \pi \left[ \left( h_* + \frac{r_0}{2} \right)^2 - \frac{r_0^2}{4} \right] (1 - \bar{\rho}). \qquad (9)$$

Из выражения (9) после несложных преобразований получаем равенство

$$h_* = \frac{r_0}{2} \left( \sqrt{\frac{2-\bar{\rho}}{1-\bar{\rho}}} - 1 \right). \qquad (10)$$

Начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$t = 0\text{: } T(x) = T_0,\ \alpha(x) = 0; \qquad (11)$$

$$x = 0\text{: } T = T_W\ (t < t_W),\ \partial T / \partial x = 0\ (t \geq t_W);$$
$$x = X\text{: } T = T_0. \qquad (12)$$

В (11), (12) величина $T_0$ — начальная температура смеси.

## Решение задачи и анализ результатов

Значения исходных параметров для расчетов были следующими [14, 15]: $c^0_{p\mathrm{Ni}}$ = 440 Дж/(кг·К); $c^0_{p\mathrm{Al}}$ = 903 Дж/(кг·К); $c^0_{p\mathrm{Cu}}$ = 384,9 Дж/(кг·К); $\lambda_{\mathrm{Ni}}$ = 90,9 Дж/(м·К·с); $\lambda_{\mathrm{Al}}$ = 237 Дж/(м·К·с); $\lambda_{\mathrm{Cu}}$ = 401 Дж/(м·К·с); $\rho_{\mathrm{Ni}}$ = 8900 кг/м$^3$; $\rho_{\mathrm{Al}}$ = 2700 кг/м$^3$; $\rho_{\mathrm{Cu}}$ = 8920 кг/м$^3$; $T_{L,\mathrm{Al}}$ = 933,3 К; $T_{L,\mathrm{Ni}}$ = 1726 К; $T_{L,\mathrm{Cu}}$ = 1356,6 К; $L_{\mathrm{Al}} = 3{,}9 \cdot 10^5$ Дж/кг; $L_{\mathrm{Ni}} = 3 \cdot 10^5$ Дж/кг; $L_{\mathrm{Cu}} = 2 \cdot 10^5$ Дж/кг; $A_{\mathrm{Al}}$ = 26,7; $A_{\mathrm{Ni}}$ = 58,7; $c_{\mathrm{Ni}}$ = 0,69; $T_0$ = 300 К.

Будем рассматривать режим протекания химического взаимодействия (синтез интерметаллида NiAl) в диффузионном приближении и примем наиболее простой его вид, учитывающий торможение реакции через слой продукта [16]: $f(\alpha) = 1/\alpha$.

### Аналитические оценки и определение кинетических констант

Для нахождения приближенного аналитического решения рассмотрим стационарную задачу в системе координат, движущейся со скоростью волны горения $u$ в направлении $-\infty$. Также используем допущение, что теплоемкость реагирующей смеси равна ее исходной теплоемкости.

Определим величину максимальной температуры в волне горения, проинтегрировав (2) с учетом (3). В итоге получим следующую зависимость:

$$T_m \approx T_0 + (1 - v_{\mathrm{Cu}}) \rho_{\mathrm{NiAl}} \frac{Q}{\sum_i (v_i^0 c_{pi}^0 \rho_i)} - v_{\mathrm{Cu}} \rho_{\mathrm{Cu}} \frac{L_{\mathrm{Cu}}}{\sum_i (v_i^0 c_{pi}^0 \rho_i)}. \qquad (13)$$

Для приближенной аналитической оценки параметров скорости горения сделаем допущение, что фазовые переходы твердого металла в расплав осуществляются в режиме Стефана. В этом случае плавление компонентов и продукта на скорость распространения волны горения практически не влияет [17, 18]. С учетом принятого допущения после несложных, но громоздких преобразований, описание которых можно найти, например, в работе [2], формулу для расчета скорости волны горения представим в виде

$$u = (\bar{\rho})^{\frac{n-1}{2}} T_m \sqrt{\frac{\lambda_0 R k_0 \exp[-E/(RT_m)]}{(1 - v_{\mathrm{Cu}}) Q E \rho_{\mathrm{NiAl}}} \left[ \int_0^1 \frac{(1-\alpha)}{f(\alpha)} d\alpha \right]^{-1}}.$$

В данном случае рассматривается кинетический закон химического реагирования через слой продукта, поэтому предыдущее выражение перепишем следующим образом:

$$u = (\bar{\rho})^{\frac{n-1}{2}} T_m \sqrt{\frac{\lambda_0 R k_0 \exp[-E/(RT_m)]}{6(1 - v_{\mathrm{Cu}}) Q E \rho_{\mathrm{NiAl}}}}. \qquad (14)$$

Далее, интегрируя (8) при $T \geq T_{L,\mathrm{Cu}}$ и $e(T - T_{L,\mathrm{Cu}}) = 1$, находим зависимость от времени расстояния, пройденного расплавом меди в процессе пропитки:

$$h = \sqrt{\frac{k_L s \sigma \cos\theta}{(1-\overline{\rho})^2} t}. \qquad (15)$$

Из (15) вычислим время полной пропитки жидким металлом пористого тела:

$$t_* = \frac{h_*^2 (1-\overline{\rho})^2}{k_L s \sigma \cos\theta}. \qquad (16)$$

В уравнении (16) величина $h_*$ рассчитывается из выражения (10).

При решении теоретических и практических задач синтеза существенная проблема — знание эффективных кинетических констант, характеризующих данный процесс. Определить их можно, основываясь на результатах экспериментов с применением построенной математической модели.

Воспользовавшись формулой (13), по экспериментально найденной максимальной температуре в волне горения можно вычислить тепловой эффект реакции синтеза интерметаллида NiAl:

$$Q = \frac{\sum\limits_i (\nu_i^0 c_{pi}^0 \rho_i)(T_m - T_0) + \nu_{\mathrm{Cu}} \rho_{\mathrm{Cu}} L_{\mathrm{Cu}}}{(1-\nu_{\mathrm{Cu}})\rho_{\mathrm{NiAl}}}. \qquad (17)$$

Анализируя рис. 1, *б*, также можно заключить, что скорость волны горения порошкового образца из смеси Ni + Al в отсутствие меди ($\nu_{\mathrm{Cu}} = 0$) практически линейно зависит от его относительной плотности. Поэтому, для того чтобы в формуле (14) параметры $u$ и $\overline{\rho}$ стали линейно зависимы, необходимо выполнение следующего условия для показателя степени в коэффициенте теплопроводности: $(n - 1)/2 = 1$. Отсюда имеем $n = 3$. Экспериментально определенная скорость волны горения позволяет оценить величину предэкспоненциального множителя $k_0$ в уравнении химического превращения (3) в случае, если известно значение энергии активации $E$. Далее, используя (14) при $\nu_{\mathrm{Cu}} = 0$ и $n = 3$, записываем формулу для нахождения предэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \frac{6u^2 Q E \rho_{\mathrm{NiAl}} \exp[E/(RT_m)]}{\overline{\rho}^2 T_m^2 \lambda_0 R}. \qquad (18)$$

Значения эффективной энергии активации химического взаимодействия в системе Ni—Al, найденные различными авторами, существенно отличаются и составляют величину порядка 100000—158000 Дж/моль [19—22]. В настоящих расчетах из предложенного диапазона значений $E$ использовалась максимально возможная энергия активации, обеспечивающая стационарное прохождение волны горения в моделируемых условиях синтеза. Выявлено, что в этом случае $E = 115000$ Дж/моль. При энергии активации, превышающей данную величину, процесс синтеза интерметаллида становится нестационарным.

По экспериментально установленному времени поступления жидкой меди в никель-алюминиевую матрицу $t_*$ определяем комплекс $K = k_L \sigma \cos\theta$, характеризующий динамику пропитки расплавом тугоплавкого материала. Воспользовавшись зависимостями (15) и (16), в итоге получаем

$$K = \frac{r_0^2 r}{12 t_*}\left(\sqrt{\frac{2-\overline{\rho}}{1-\overline{\rho}}} - 1\right)(1-\overline{\rho}). \qquad (19)$$

Решение обратной задачи по соотношениям (17)—(19) позволило установить величины следующих параметров: $Q = (1{,}09 \pm 0{,}03) \cdot 10^6$ Дж/кг; $k_0 = (3{,}65 \pm 2{,}15) \cdot 10^6$ с$^{-1}$; $K = 4{,}36 \cdot 10^{-13}$ м$^3$/с. Отметим, что в силу допущения о полном заполнении объема пор в зоне медного расплава значение найденного комплекса $K$ является его верхней оценкой и некоторой эффективной величиной, в частности не зависящей от температуры.

## Численный анализ

Для проверки построенной математической модели и ее соответствия данным экспериментов проводили численные расчеты. Систему уравнений и математических соотношений (1)—(10) с начальными и граничными условиями (11), (12) решали с использованием неявной разностной схемы методом прогонки. Скорость горения вычисляли по скорости перемещения поверхности химического превращения, на которой $\alpha = 0{,}5$. Аппроксимационную сходимость проверяли сгущением узлов расчетной сетки. Консервативность разностной схемы контролировали выполнением закона сохранения энергии во всей расчетной области.

На рис. 3 представлена структура волны горения в системе Ni—Al с добавкой меди. Видно, что в результате химической реакции происходит интенсивный рост температуры (рис. 3, *а*) и глубины химического превращения исходных компонентов в интерметаллид NiAl (кр. *1* на рис. 3, *б*). Из рис. 3, *б* видно, что по мере образования продукта осущест-

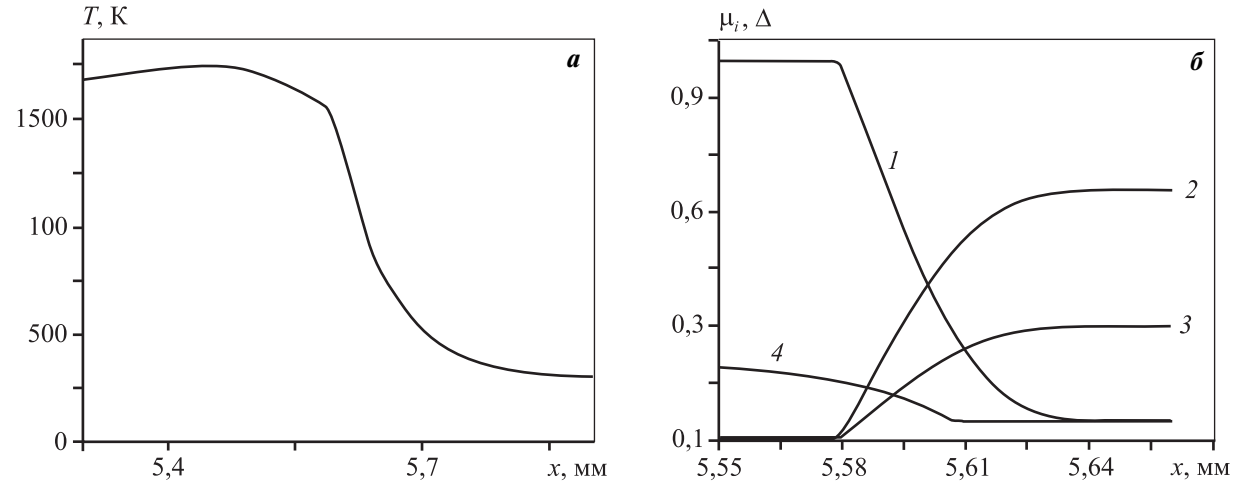


**Рис. 3.** Структура волны горения в системе Ni—Al—Cu при $\bar{\rho} = 0{,}5$, $r_0 = 2$ мм
***а*** — температура; ***б*** — массовые доли интерметаллида NiAl (***1***, $i$ = NiAl), никеля (***2***, $i$ = Ni), алюминия (***3***, $i$ = Al) и относительная глубина пропитки реакционного образца расплавом меди (***4***)

**Fig. 3.** Combustion wave structure in the Ni—Al—Cu system at $\bar{\rho} = 0.5$, $r_0 = 2$ mm
***а*** — temperature; ***б*** — mass fractions of NiAl intermetallic compound (***1***, $i$ = NiAl), nickel (***2***, $i$ = Ni), aluminum (***3***, $i$ = Al) and relative depth of reaction sample impregnation with copper melt (***4***)

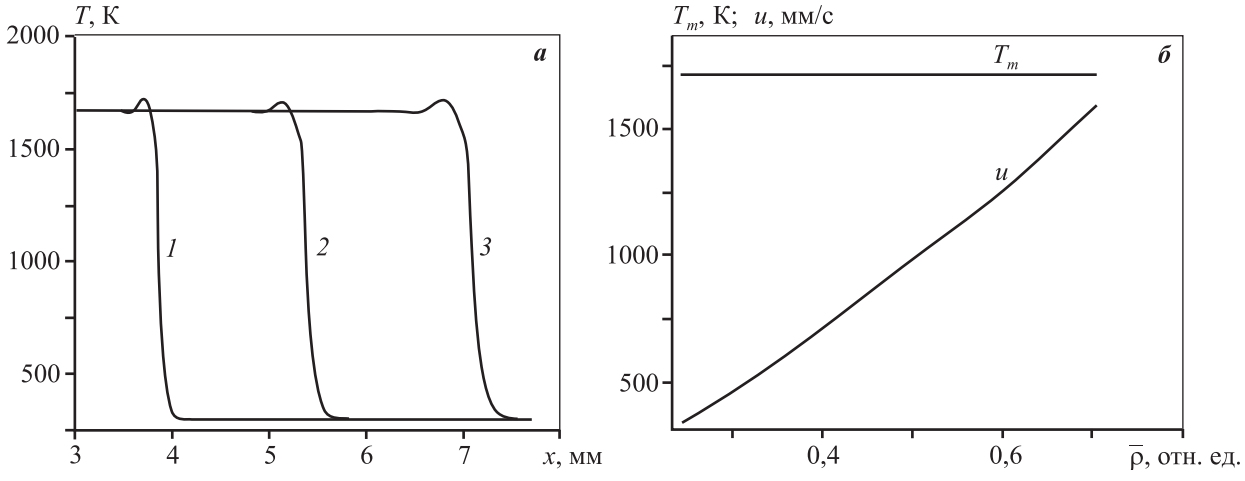


**Рис. 4.** Термограммы процесса синтеза интерметаллида NiAl при $v_{Cu} = 0$ и различных значениях $\bar{\rho}$ (***а***) и зависимости температуры и скорости горения при $v_{Cu} = 0$ от относительной плотности порошкового образца (***б***)
***а*** — $\bar{\rho}$ = 0,4 (***1***); 0,5 (***2***); 0,6 (***3***)

**Fig. 4.** Thermograms of NiAl intermetallic compound synthesis at $v_{Cu} = 0$ and different $\bar{\rho}$ values (***а***) and dependences of burning temperature and speed at $v_{Cu} = 0$ on powder sample relative density (б)
***а*** — $\bar{\rho}$ = 0.4 (***1***); 0.5 (***2***); 0.6 (***3***)

вляется расходование участвующих в реакции исходных компонентов смеси, в силу чего массовые концентрации Ni (кр. *2*) и Al (кр. *3*) уменьшаются. При $T \geq T_{L,Cu}$ расположенный вдоль центра образца медный стержень плавится и начинается капиллярное впитывание образовавшегося расплава в никель-алюминиевую матрицу. Одновременно с этим наблюдается постепенное увеличение относительной глубины пропитки $\Delta = h/h_*$ пористой прессовки жидкой медью, продвигающейся от

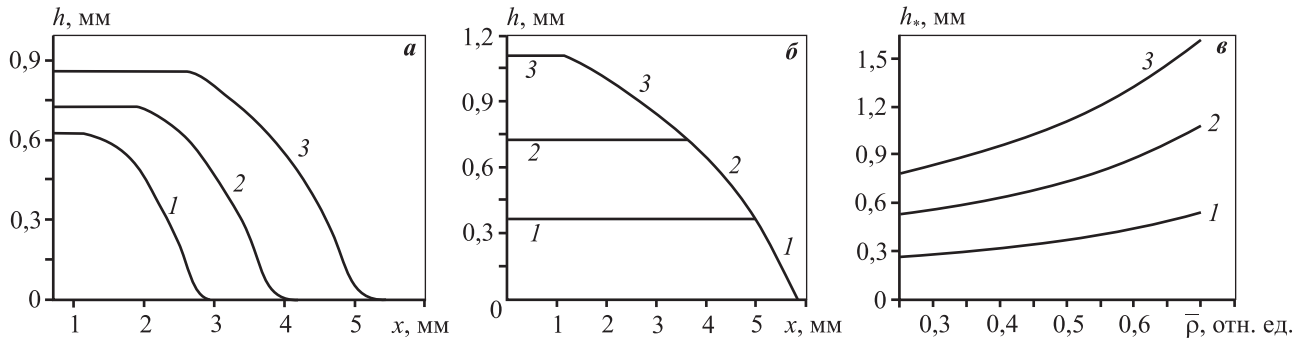


**Рис. 5.** Профили толщины слоя, пропитанного расплавом меди, при $r_0 = 2$ мм и различных значениях $\bar{\rho}$ (***а***), а также при $\bar{\rho} = 0{,}5$ и различных значениях $r_0$ (***б***) и зависимости максимальной глубины пропитки от относительной плотности образца при различных значениях $r_0$ (***в***)

***а*** — $\bar{\rho}$: ***1*** — 0,4; ***2*** — 0,5; ***3*** — 0,6
***б***, ***в*** — $r_0$, мм: ***1*** — 1; ***2*** — 2; ***3*** — 3

**Fig. 5.** Thickness profiles of the layer impregnated with copper melt at $r_0 = 2$ mm and different $\bar{\rho}$ values (***а***), as well as at $\bar{\rho} = 0.5$ and different $r_0$ values (***б***) and dependences of maximum impregnation depth on sample relative density at different values $r_0$ (***в***)

***а*** — $\bar{\rho}$: ***1*** — 0,4; ***2*** — 0,5; ***3*** — 0,6
***б***, ***в*** — $r_0$, mm: ***1*** — 1; ***2*** — 2; ***3*** — 3

центральных областей к периферийной ее части (кр. *4* на рис. 3, *б*).

Температурно-временные характеристики синтеза интерметаллида NiAl в зависимости от плотности образца демонстрирует рис. 4. Видно, что с увеличением плотности, а следовательно, с усилением теплопроводности возрастает интенсивность теплопередачи в реакционной смеси (температурные профили *1—3* на рис. 4, *а*). Последнее способствует росту скорости распространения волны горения в более компактных порошковых образцах (см. рис. 4, *б*). Величина максимальной температуры в волне горения не зависит от плотности образца и с повышением $\bar{\rho}$ не меняется.

Расчетные профили толщины слоя, пропитанного расплавом меди, в пористом никель-алюминиевом каркасе и конечная глубина пропитки представлены на рис. 5. Видно, что в более плотных реакционных образцах происходит расширение области пропитки, сопровождающееся ростом конечной глубины $h_*$, а также повышается темп смачивания, определяемый скоростью движения фронта горения.

Увеличение диаметра медного стержня приводит к наращиванию слоя пропитки, но не влияет на расположение профиля глубины смачивания вдоль пространственной координаты $x$ (см. рис. 5, *б*, *в*).

Представленные на рис. 4 и 5 теоретические результаты удовлетворительно соответствуют данным экспериментальных исследований (см. рис. 1, *б* и рис. 2) — сохраняется порядок значений рассматриваемых величин, расхождение между теоретическими оценками и данными экспериментов составляет: для скорости горения ($u$) 7,8—43,2 %, для температуры горения ($T_m$) 2,17—7,1 %, для конечной глубины пропитки ($h_*$) 0—35,5 %.

## Выводы

**1.** Скорость распространения фронта горения монотонно увеличивается при повышении относительной плотности реакционного образца в диапазоне значений $\bar{\rho}$ от 0,4 до 0,6.

**2.** Теоретические расчеты показывают, что глубина проникновения расплава меди из центра образца в никель-алюминиевую матрицу зависит от его компактности и диаметра медной проволоки: более высокая относительная плотность и больший диаметр приводят к увеличению области жидкофазной пропитки. Темп смачивания расплавом меди порошкового каркаса из никеля и алюминия лимитируется скоростью волны синтеза.

**3.** Получены приближенные аналитические формулы для расчета характеристик синтеза интерметаллида NiAl. На основе опытных данных

и аналитических соотношений проведена оценка эффективных кинетических констант, характеризующих высокотемпературный синтез реакционной смеси Ni + Al в присутствии добавок меди. Вычислены тепловой эффект реакции образования интерметаллида NiAl и предэкспоненциальный множитель в уравнении химического превращения; установлена величина показателя степени в соотношении для теплопроводности смеси; найдена константа, определяющая процесс пропитки расплавом меди никель-алюминиевой матрицы.

**4.** Используемый для анализа процесса синтеза интерметаллида NiAl макроскопический подход позволяет определить все искомые физико-химические характеристики и параметры модели. Построенная математическая модель пригодна для приближенных прогностических оценок и анализа экспериментальных данных в макроскопическом приближении.

Следующий этап развития предложенной математической модели будет состоять в учете химической реакции между медью и никель-алюминиевой матрицей, а также в замене используемого в уравнении (8) коэффициента поверхностного натяжения его функциональной зависимостью от температуры. Предполагается усложнение предложенной модели до двухтемпературной с разграничением температур в реакционной смеси и медном стержне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00081А).*

**Funding:** *The study was conducted under financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-03-00081A).*

## Литература/Referenses

1. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
   *Rogachev A.S., Mukas'yan A.S.* Combustion for the synthesis of materials: An introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).
2. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011
   *Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I.* Promising materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
3. *Ponomarev V.I., Kovalev I.D., Kovalev D.Yu., Konovalikhin S.V., Kochetov N.A.* SHS in the Ni—Al system: A TRXRD study of product patterning. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 101—105.
4. *Boyarchenko O.D., Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Vrel D.* NiAl intermetallics dispersion-strengthened with silica, alumina, and mullite: Synthesis and characterization. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 2. P. 83—88.
5. *Minseob K., Rostislav H., Jesse S., Choong-Shik Y.* Thermochemical reactions of Al-based intermetallic composites to AlN. *Combust. Flame*. 2019. Vol. 200. P. 115—124.
6. *Greenberg B.A., Ivanov M.A., Pushkin M.S., Inozemtsev A.V., Patselov A.M., Tankeyev A.P., Kuzmin S.V., Lysak V.I.* Formation of intermetallic compounds during explosive welding. *Metall. Mater. Trans. A*. 2016. Vol. 47. No. 11. P. 5461—5473.
7. *Vafai K.* Handbook of porous media. 3-rd ed. N.Y.: Taylor and Francis Group, 2015.
8. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994.
   *Popel' S.I.* Surface phenomena in melts. Moscow: Metallurgiya, 1994 (In Russ.).
9. *Латухин Е.И., Амосов А.П., Борисов Д.В., Рябов А.М., Илларионов А.Ю.* Взаимодействие пористой МАХ-фазы карбосилицида титана с расплавом никеля в условиях процесса СВС. *Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Техн. науки*. 2017. No. 1 (53). С. 143—151.
   *Latukhin E.I., Amosov A.P., Borisov D.V., Ryabov A.M., Illarionov A.Yu.* Interaction of the porous max phase of titanium carbosilicide with nickel melt under the conditions of the SHS process. *Vestnik Samarskogo gos. tekhn. un-ta. Ser. Tekhnicheskie nauki*. 2017. No. 1 (53). P. 143—151 (In Russ.).
10. *Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A.* Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite ($Cu–Ti_3SiC_2$). *IOP Conf. Ser.* 2018. 1115. 042003.
11. *Мержанов А.Г., Мукасьян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
    *Merzhanov A.G., Mukas'yan A.S.* Solid flame burning. Moscow: Torus Press, 2007 (In Russ.).
12. *Касатский Н.Г., Филатов В.М., Найбороденко Ю.С.* СВС в низкоэкзотермичных и высокоплотных алюминиевых системах. В сб.: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.* Под ред. Ю.М. Максимова. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1991. С. 63—65.
    *Kasatskii N.G., Filatov V.M., Naiborodenko Yu.S.* SHS in low exothermic and high density aluminum systems. In:

*Self-propagating high-temperature synthesis.* Ed. Yu.M. Maksimov. Tomsk: Izd-vo Tomsk. un-ta, 1991. P. 63—65 (In Russ.).

13. *Аксельруд Г.А., Альтшуллер М.А.* Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983.
*Aksel'rud G.A., Al'tshuller M.A.* Introduction to capillary-chemical technology. Moscow: Khimiya, 1983 (In Russ.).
14. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М.* и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
*Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M.* et al. Physical quantities: Directory. Moscow: Energoatomizdat, 1991 (In Russ.).
15. *Смитлз К.Д.* Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
*Smitlz K.D.* Metals: Directory. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
16. *Doraiswamy L.K., Sharma M.M.* Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design. N.Y.: John Wiley, 1984.
17. *Smolyakov V.K.* Inert additive melting in a gasless combustion wave. *Comb. Expl. Shock Wave*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 559—565.
18. *Смоляков В.К.* Фазовые переходы в волне безгазового горения. *Хим. физика*. 2002. Т. 21. No. 11. С. 97—105.
*Smolyakov V.K.* Phase transitions in a wave of gasless combustion. *Khimicheskaya fizika*. 2002. Vol. 21. No. 11. P. 97—105 (In Russ.).
19. *Gasparyan A.G., Shteinberg A.S.* Macrokinetics of reaction and thermal explosion in Ni and Al powder. *Comb. Expl. Shock Wave.* 1988. Vol. 24. No. 3. P. 324—330.
20. *Naiborodenko Yu.S., Itin V.I., Belozerov B.P., Ushakov V.P.* Phases and reactive-diffusion kinetics for mixed Al—Ni powders. *Russ. Phys. J.* 1973. Vol. 16. No. 11. P. 1507—1511.
21. *Shilyaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R.* Laser ignition of nickel-aluminum powder systems. *Comb. Expl. Shock Wave*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 147—150.
22. *Shilyaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R.* Determination of thermokinetic parameters from the inverse problem of an electrothermal explosion. *Comb. Expl. Shock Wave.* 1988. Vol. 28. No. 3. P. 258—262.