

УДК 544.3-971.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29

Термически сопряженные СВС-процессы в слоевой системе (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al): экспериментальное и теоретическое исследование

© 2021 г. Р.М. Габбасов¹, В.Д. Китлер¹, В.Г. Прокофьев^{1,2}, А.М. Шульпеков¹

¹ Томский научный центр (ТНЦ) СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский государственный университет (ТГУ), г. Томск, Россия

Статья поступила в редакцию 05.11.20 г., доработана 19.03.21 г., подписана в печать 29.03.21 г.

Аннотация: Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию механизмов горения реакционных смесей в режиме «химической печи» в трехслойном образце Ni–Al/Ti–Co/Ni–Al. Экспериментальные исследования проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении и температуре окружающей среды 298 К на прямоугольных образцах, спрессованных из порошковых смесей Ni–Al и Ti–Co в виде трехслойного пакета. Акцепторный слой (Ti–Co) находился в середине образца, а донорный (Ni–Al) – снаружи. В эксперименте варьировали толщину акцепторного слоя от 4,3 до 13 мм, а толщина донорного слоя (4,7 мм) оставалась постоянной. Установлено, что с увеличением толщины акцепторного слоя скорость распространения фронта волны горения и температура инициирования реакции снижаются, а максимальная температура во фронте остается постоянной, равной температуре плавления конечного продукта. Время прогрева акцепторного слоя до начала реагирования возрастает. При толщине акцепторного слоя меньше толщины донорного реагирование акцепторной смеси осуществляется в режиме теплового взрыва. Максимальная температура в этом случае выше температуры плавления конечного продукта. С увеличением толщины акцепторного слоя происходит смена режимов синтеза внутреннего слоя: стационарный – пульсирующий – срыв горения. Построена математическая модель высокотемпературного синтеза трехслойного образца в размерных переменных с учетом теплообмена с окружающей средой. В результате экспериментальных исследований и численных расчетов установлена критическая толщина внутреннего слоя 15 мм, при которой горение внутреннего слоя становится невозможным при фиксированных размерах донорных слоев. Критические условия распространения волны горения по акцепторному слою слабо зависят от источника внешнего нагрева. Экспериментальная методика и математическая модель горения слоевой системы могут быть применены для оценки критических условий синтеза металлокомпозитов во фронтальном режиме горения.

Ключевые слова: СВС, температура горения, химическая печь, донорная смесь, акцепторная смесь.

Габбасов Р.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 10/4). E-mail: ramilus@yandex.ru.

Китлер В.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: vladimir_kitler@mail.ru.

Прокофьев В.Г. – докт. физ.-мат. наук, проф. кафедры математической физики ТГУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), вед. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: pvg@ftf.tsu.ru.

Шульпеков А.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: shulp@yandex.ru.

Для цитирования: Габбасов Р.М., Китлер В.Д., Прокофьев В.Г., Шульпеков А.М. Термически сопряженные СВС-процессы в слоевой системе (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al): экспериментальное и теоретическое исследование. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 4. С. 20–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29.

Thermally coupled SHS processes in (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) layered system: experimental and theoretical study

R.M. Gabbasov¹, V.D. Kitler¹, V.G. Prokof'ev^{1,2}, A.M. Shul'pekov¹

¹ Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), Tomsk, Russia

² Tomsk State University, Tomsk, Russia

Received 05.11.2020, revised 19.03.2021, accepted for publication 29.03.2021

Abstract: The paper focuses on the theoretical and experimental study of the mechanisms of reaction mixture combustion in the «chemical oven» mode in a three-layer Ni–Al/Ti–Co/Ni–Al sample. Experimental studies were carried out in a reactor in an argon

atmosphere at atmospheric pressure and an ambient temperature of 298 K on rectangular samples pressed from Ni–Al and Ti–Co powder mixtures in the form of a three-layer package. The Ti–Co acceptor layer was in the middle of the sample, and the Ni–Al donor layer was outside. The acceptor layer thickness was varied from 4.3 to 13 mm, while the donor layer thickness (4.7 mm) remained constant. It was found that as the acceptor layer thickness increases, the combustion wave front propagation velocity and reaction initiation temperature decrease, and the maximum temperature in the front remains constant and equal to the melting point of the final product. The time of acceptor layer heating before the reaction increases. The acceptor mixture reaction proceeds in the thermal explosion mode when the thickness of the acceptor layer exceeds that of the donor one. Maximum temperature in this case is higher than the melting point of the final product. The inner layer synthesis modes change with an increase in the acceptor layer thickness: stationary – pulsating – extinction. The mathematical model of the three-layer sample high-temperature synthesis in dimensional variables is constructed taking into account heat transfer with the environment. As a result of experimental studies and numerical calculations, the critical thickness of the inner layer was found to be 15 mm, at which the inner layer combustion becomes impossible at fixed sizes of donor layers. Critical conditions for the combustion wave propagation along the acceptor layer are weakly dependent on the external heating source. The experimental technique and mathematical model of the layered system combustion can be used to assess the critical conditions for the metal composite synthesis in the frontal combustion mode.

Keywords: SHS, combustion temperature, chemical oven, donor mixture, acceptor mixture.

Gabbasov R.M. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Department of structural macrokinetics, Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Academicheskii pr., 10/4). E-mail: ramilus@yandex.ru.

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

Prokof'ev V.G. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Department of structural macrokinetics of the Tomsk Scientific Center of the SB RAS, prof. of the Department of mathematical physics of the Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin pr., 36). E-mail: pvg@ftf.tsu.ru.

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

For citation: Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shul'pekov A.M. Thermally coupled SHS processes in (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) layered system: experimental and theoretical study. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 20–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-20-29.

Введение

Высокотемпературный синтез в слоевых композициях позволяет расширить класс материалов и соединений с использованием термически сопряженных процессов [1–9].

Основы термодинамической теории сопряженных волн горения в слоевых системах, а также обоснование эффективности регулирования температуры в зависимости от размеров сопряженных слоев и характерных времен процесса представлены в работе [10]. Термодинамический и кинетический анализ для широкого диапазона сопряженных СВС-реакций проведен в [11]. В [12] экспериментально изучен синтез двухслойной композиции (Ti–Al)/(Ni–Al) во фронтальном режиме горения с помощью визуальной термографии. Теоретическое исследование формирования NiAl в сильно неизотермических условиях на основе кинетической диффузионной модели с использованием равновесной фазовой диаграммы Ni–Al и экспериментально измеренных коэффициентов диффузии выполнено в [13].

Ряд работ посвящен математическому моделированию и численному исследованию процессов распространения волн горения в слоевых системах в безразмерной математической постановке [14–18], что не позволяет провести количественное сравнение с экспериментальными данными. В зависимости от способа инициирования горения слоевой системы при моделировании используется одномерный или двумерный подход. Придерживаясь терминологии, предложенной в [1], одномерная модель соответствует вертикальному слоевому пакету, а двумерная — горизонтальному. В последнем случае зажигание в смежных слоях осуществляется одновременно и слои обмениваются теплом по кондуктивному механизму. В случае вертикального слоевого пакета велика вероятность срыва волны горения при переходе через акцепторный слой с низкой калорийностью смеси (инертный слой) [19].

В зависимости от соотношения характерных времен горения донорной и акцепторной смесей

в [14] получены три режима горения трехслойного образца: управления, отрыва и индукционный (теплового взрыва). В данной работе выполнено комплексное исследование (эксперимент и математическое моделирование) синтеза интерметаллида титан—кобальт в режиме «химической печи» с использованием в качестве донорной смеси шихты Ni + Al. Интерметаллиды на основе титана и кобальта перспективны в качестве жаростойких конструкционных материалов и сплавов в ортопедии. Кроме того, системы Ti—Co и Ni—Al реагируют в безгазовом режиме, имеют близкие температуры фронта, хорошо изучены и удобны для экспериментального и теоретического моделирования.

Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки никеля (УТ1, 99,9 % Ni, размер частиц $d < 20$ мкм), алюминия (АСД, 99,7 % Al, $d < 10$ мкм), титана (ПТМ(А), 99,7 % Ti, $d < 40$ мкм), кобальта (ПК1, 99,7 % Co, $d < 40$ мкм). Для проведения экспериментов готовили две смеси — донорную (Ni + 31,5 мас.% Al) и акцепторную (Ti + 71,1 мас.% Co) — путем перемешивания исходных порошков в шаровом смесителе. Образцы получали следующим образом: в пресс-форму прямоугольного сечения с геометрическими размерами 50×14 мм засыпали слой донорной смеси, затем слой акцепторной и снова слой донорной. Готовили серии образцов с массой акцепторного слоя от 10 до 30 г с шагом 5 г. Масса донорной смеси оставалась постоянной для всех экспериментов и составляла 10 г. Количество образцов в серии было не менее трех. Получившийся трехслойный пакет для всех образцов прессовали до относительной плотности 0,55 (Ni + Al) и 0,48 (Ti + 2Co). Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Синтез проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении и температуре окружающей среды 298 К. Образец в реактор устанавливали вертикально. В качестве поджигающей таблетки использовали смесь порошков титана (70 мас.%) и бора (30 мас.%), инициирование осуществляли электрической спиралью.

Термопарные измерения выполняли с помощью вольфраморениевых термопар ВР5/ВР20, которые размещали в акцепторном и донорном слоях. Термограммы записывали с помощью АЦП

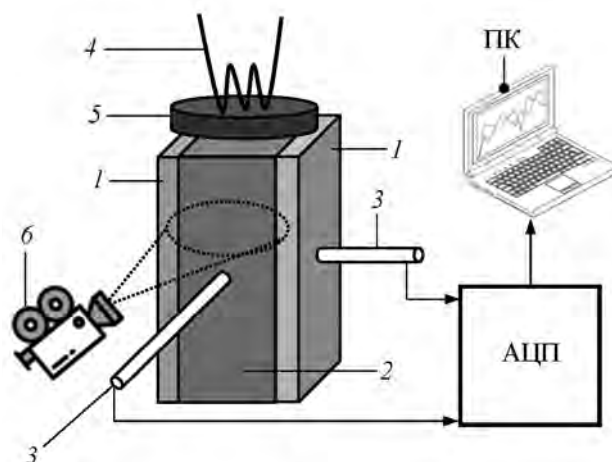


Рис. 1. Экспериментальная установка

1 — слой Ni + Al; 2 — слой Ti + 2Co; 3 — термопары; 4 — вольфрамовая спираль; 5 — поджигающая смесь; 6 — скоростная видеокамера

Fig. 1. Experimental setup

1 — Ni + Al layer; 2 — Ti + 2Co layer; 3 — thermocouples; 4 — tungsten coil; 5 — igniting mixture; 6 — high-speed video camera

LA20USB (ЗАО «Руднев—Шилыев», г. Москва) на персональный компьютер.

Скорость распространения фронта волны горения определяли из видеозаписи процесса горения с использованием высокоскоростной видеокамеры «Motion ProX-3» (Imaging Solutions GmbH, Германия) (частота кадров 100 и 300 с⁻¹). Фазовый состав продуктов синтеза изучали на портативном настольном рентгеновском приборе РИКОР (излучение CoK_α), предоставленном ТомЦКП СО РАН (г. Томск). Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью базы кристаллографических данных PDF4. Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе «Axiovert 200M» (Carl Zeiss, Германия).

Результаты экспериментов

В экспериментах определяли влияние толщины акцепторного слоя (x_0) на скорость (V), максимальную температуру ($T_{\text{макс}}$) и температуру инициирования (T_0) фронта горения в акцепторном слое. Средние значения этих показателей приведены в таблице. Отметим, что скорость распространения фронта горения в донорном слое Ni—Al толщиной 4,7 мм составляла 45 мм/с, а максимальная температура донорного слоя не зависела от тол-

Параметры волны горения акцепторного слоя

Parameters of acceptor layer combustion wave

№ серии	x_0 , мм	t_0 , с	T_0 , К	$T_{\text{макс}}$, К	V , мм/с
1	$4,3 \pm 0,1$	—	—	1510 ± 10	—
2	$6,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	1230 ± 10	1420 ± 12	$24,1 \pm 0,1$
3	$8,6 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$	1160 ± 20	1440 ± 8	$10,2 \pm 0,2$
4	$10,8 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,1$	1100 ± 12	1440 ± 14	$5,9 \pm 0,1$
5	$13,0 \pm 0,2$	$20,3 \pm 0,3$	1070 ± 8	1440 ± 10	$3,2 \pm 0,1$

шины акцепторного слоя и составляла в среднем 1870 К.

Для реализации процесса горения смеси $\text{Ti} + 2\text{Co}$ требуется предварительный нагрев до температуры не менее 770 К [20]. Функцию подогрева исходной смеси в нашем случае выполняет донорная смесь $\text{Ni} + \text{Al}$.

Максимальная температура фронта горения акцепторного слоя практически не зависит от толщины и соответствует температуре плавления конечного продукта (TiCo_2) [20]. Образцы серии 1 (см. таблицу) реагируют в режиме «теплового взрыва», поэтому $T_{\text{макс}}$ для них будет выше, а скорость горения в этом случае не измеряли. Значение t_0 соответствовало промежутку времени от начала нагрева до начальной стадии реагирования смеси $\text{Ti} + 2\text{Co}$ (T_0 — точка излома термограммы на рис. 2) в центре акцепторного слоя. Как показали экспериментальные исследования, температура инициирования волны (T_0) в акцепторном слое повышается при уменьшении его толщины (рис. 2), что обусловлено эффектом подогрева от донорных слоев. Наоборот, скорость распространения фронта в акцепторном слое снижается с увеличением его толщины, что связано с уменьшением T_0 [20].

Скорость фронта волны горения в донорных слоях значительно больше, чем в акцепторном слое. Таким образом, фронт в акцепторном слое движется с определенной задержкой относительно донорного. Собственно, именно такой режим синтеза, согласно [10], и называется «химической печкой». Данный эффект демонстрируется на последовательных кадрах видеосъемки образцов серии 2, представленных на рис. 3. При увеличении толщины акцепторного слоя время задержки t_0 монотонно возрастает. Это связано с увеличением времени прогрева смеси $\text{Ti} + 2\text{Co}$ от 298 К до T_0

(рис. 2). Подобное тепловое взаимодействие фронтов для двухслойной системы $(\text{Ti}-\text{Al})/(\text{Ni}-\text{Al})$ регистрировали в работе [12].

Для образцов серии 5 распространение волны горения происходит в пульсирующем режиме (рис. 4). Как видно из продольного разреза образца, структура акцепторного слоя представляет собой чередование прореагировавших слоев (светлые на рис. 4, в) и непрореагировавших (темные). При толщине акцепторного слоя выше 15 мм горение не наблюдается.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы серии 3 состоят из фаз Co_2Ti , $\text{Co}_{1,875}\text{Ti}_{1,04}$ и Co (рис. 5).

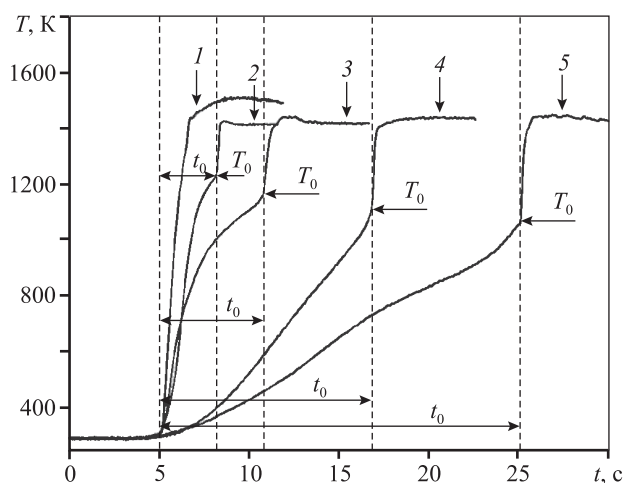


Рис. 2. Типичные термограммы процесса горения системы $\text{Ti} + 2\text{Co}$

Номер кривой соответствует номеру серии образца в таблице

Fig. 2. Typical thermograms of the $\text{Ti} + 2\text{Co}$ system combustion process

Curve number corresponds to sample series number in the table

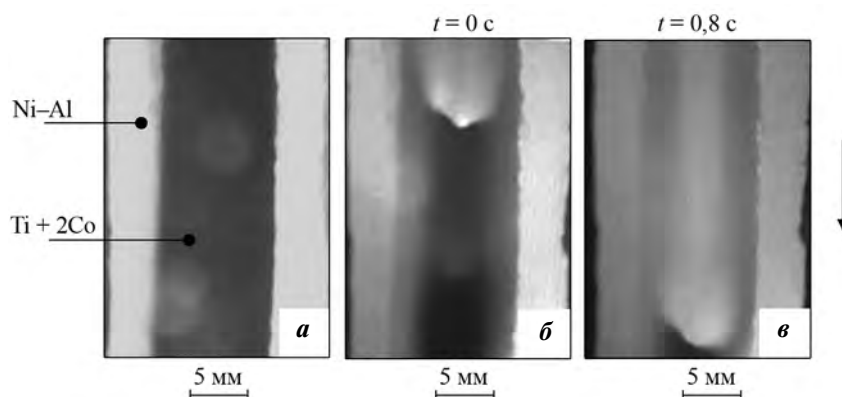


Рис. 3. Кадры видеосъемки процесса горения образцов серии 2 системы NiAl/TiCo₂/NiAl (скорость видеосъемки 300 с⁻¹)

а – кадр после прохождения волны горения в слоях Ni–Al

б, в – кадры движения фронта волны горения в слое Ti + 2Co в разные промежутки времени

Стрелкой показано направление движения волн горения

Fig. 3. Video frames of Series 2 NiAl/TiCo₂/NiAl sample combustion process (video recording speed is 300 s⁻¹)

а – frame after combustion wave propagation in Ni–Al layers

б, в – frames of combustion wave front movement in Ti + 2Co layer in different periods of time

Arrow indicates the direction of combustion wave movement

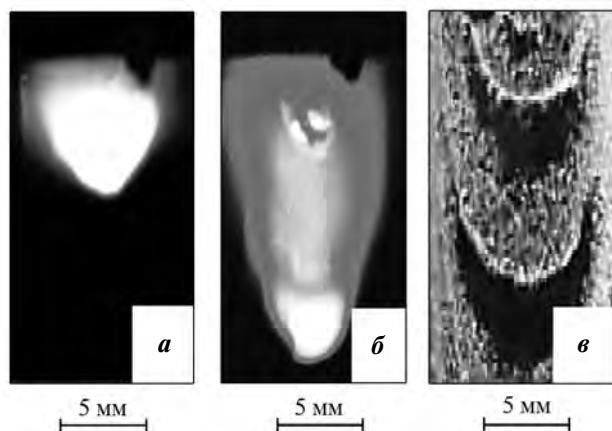


Рис. 4. Последовательные кадры видеосъемки (**а, б**) и фотография шлифа продольного разреза (**в**) для образцов серии 5 (скорость видеосъемки 100 с⁻¹)

Fig. 4. Successive video frames (**а, б**) and longitudinal section photo (**в**) for Serier 5 samples (video recording speed is 100 s⁻¹)

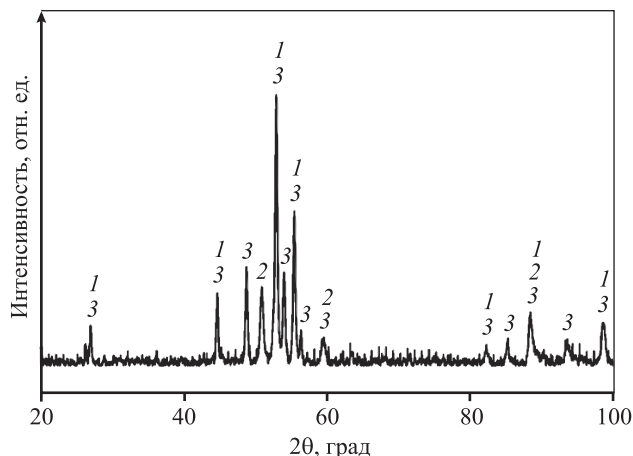


Рис. 5. Дифрактограмма образца серии 3

Обозначение фаз: **1** – Co₂Ti; **2** – Co; **3** – Co_{1,875}Ti_{1,04}

Fig. 5. XRD pattern of Series 3 sample

Phase designation: **1** – Co₂Ti; **2** – Co; **3** – Co_{1,875}Ti_{1,04}

Теоретическая часть

Рассматривается безгазовое горение плоского трехслойного пакета прямоугольного сечения. Параметры и состав внешних слоев из смеси Ni + Al совпадают, а внутренний слой из смеси Co + Ti имеет однородную макроструктуру. На рис. 6 представлены структура образца и схема органи-

зации горения. Целью математического моделирования и серии численных расчетов является определение критической толщины донорного слоя (критическое отношение объемов акцепторной и донорной смесей), при которой полностью реагирует акцепторный слой максимальной толщины. Для решения поставленной задачи необходимо знать, согласно [10], характерные времена реакций в до-

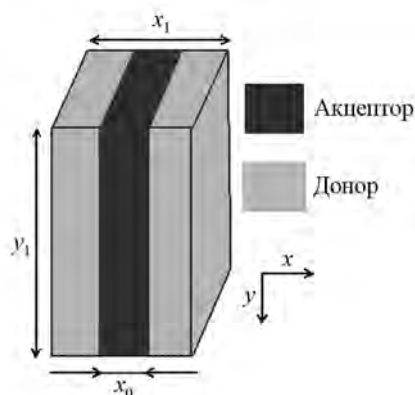


Рис. 6. Схема образца и организации горения

Fig. 6. Sample and burning diagram

норной и акцепторной смесях, соотношение размеров слоев и параметр внешнего теплообмена, что позволяет использовать квазигомогенный подход и классическую модель безгазового горения. Следует отметить, что детальное изучение микроструктуры волны горения и связанных с ней режимов горения [21] выходят за рамки данного исследования.

Образец имеет плоскость симметрии, что позволяет уменьшить вдвое расчетную область и ограничиться рассмотрением двух слоев — внутреннего и внешнего. Внешний слой, являясь слоем-донором, обеспечивает тепловой энергией внутренний слой. Зажигание осуществляется при одновременном контакте всех слоев образца с нагретой поверхностью в плоскости, перпендикулярной плоскости симметрии образца, что соответствует горизонтальному слоистому пакету [1]. Противоположная плоскости зажигания поверхность образца теплоизолирована.

Горение смеси Ni—Al сопровождается плавлением компонентов. Аналитическая оценка капиллярного течения для мелкодисперсной смеси [22] показывает существенно меньший вклад конвекции по сравнению с кондуктивной составляющей теплопереноса. Акцепторная смесь Ti + 2Co реагирует при температуре ниже температуры плавления компонентов. Исследуемая слоевая система (Ni + Al)/(Co + Ti)/(Ni + Al) соответствует типичному представлению о «химической печи» — сначала быстро сгорают донорные слои, затем реагирует акцепторная смесь [10]. Для математического описания волнового режима синтеза используется классическая модель безгазового горения в двухмерной постановке [17, 23]. Система уравнений, описывающая нестационарное горение безгазовой

смеси с явным выделением поверхности раздела между слоями, включает уравнения теплопроводности и химического превращения для донорной ($i = 1$) и акцепторной ($i = 2$) смесей:

$$c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \lambda_i \left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i}{\partial y^2} \right) + Q_i \rho_i K_i(T_i) e(T_i - T_k), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = (1 - \eta_i) K_i(T_i) e(T_i - T_k). \quad (2)$$

Область акцепторного слоя ($i = 1$): $0 < x < x_0/2$, область донорного слоя ($i = 2$): $x_0/2 < x < x_1/2$.

Граничные и начальные условия имеют следующий вид:

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

$$y = y_1: \frac{\partial T_i(x, y_1, t)}{\partial y} = 0,$$

$$x = 0: \frac{\partial T_1(0, y, t)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$x = x_1/2: \lambda_2 \frac{\partial T_2(x_1/2, y, t)}{\partial x} - \alpha(T_0 - T_2(x_1/2, y, t)) = 0,$$

$$x = x_0/2: T_1 = T_2, \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x},$$

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

Здесь x_1, y_1 — размеры всего образца; x_0 — толщина акцепторного слоя; T_1 — текущая температура смеси Ni + Al; T_2 — текущая температура смеси Co + Ti; T_0 — начальная температура; t — время; $K_i(T_i) = k_{0i} \exp[-E_i/(RT_i)]$, k_{0i} , E_i — соответственно константа скорости, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $e(T - T_k)$ — единичная функция Хэвисайда; T_k — температура «обрезки» скорости химической реакции; Q_i — тепловой эффект реакции; R — газовая постоянная; η_i — глубина превращения; λ_i, ρ_i, c_i — теплопроводность, плотность и теплоемкость смеси.

Значения термокинетических констант для смеси Ni—Al взяты из работы [24]: $E_1 = 135$ кДж/моль, $Q_1 = 960$ кДж/кг, $\lambda_1 = 9$ Вт/(м·К), $\rho_1 = 3500$ кг/м³, $c_1 = 598$ Дж/(кг·К), а для смеси Ti—2Co — из работ [20, 25]: $E_2 = 190$ кДж/моль, $Q_2 = 660$ кДж/кг, $\lambda_2 = 12$ Вт/(м·К), $\rho_2 = 7640$ кг/м³, $c_2 = 448$ Дж/(кг·К). Коэффициент теплоотдачи от образца в окружающую среду — $\alpha = 7,9$ Вт/(м²·К). Начальная температура и температура нагретой поверхности при-

няты, соответственно, равными $T_0 = 300$ К и $T_w = 1900$ К. Температура «обрезки» скорости химической реакции $T_k = 450$ К. Такой выбор обусловлен тем, что, согласно [20], для образования фазы $TiCo_2$ необходим подогрев до 500 °С. Значение предэкспонента $k_{01} = 8,1 \cdot 10^6$ с⁻¹ подобрано таким образом, чтобы расчетная скорость горения системы Ni–Al соответствовала экспериментально регистрируемому значению скорости горения 45 мм/с, а предэкспонент $k_{02} = 4,4 \cdot 10^8$ с⁻¹ соответствует скорости горения образцов серии 3 при максимальной температуре $T_{\text{макс}} = 1443$ К. Длина образца $y_1 = 50$ мм и толщина донорного слоя $(x_1 - x_0)/2 = 4,7$ мм соответствовали экспериментальным данным. Значения x_0 , x_1 варьировались. Длительность теплового импульса от внешнего источника равна $t_w = 0,2$ с. Выбранные значения длительности теплового импульса и температуры нагретой поверхности обеспечивали устойчивое зажигание (формирование волны горения) в широком диапазоне изменения толщин слоев. Избыток энтальпии от

внешнего источника нагрева, поступающий в слоевую систему, составляет не более 1 % от суммарного выделения энергии в ходе химических реакций и не влияет на решение поставленной задачи.

Численное решение приведенной системы уравнений получено методом покоординатного расщепления с использованием неявной схемы и со вторым порядком аппроксимации по пространственной координате. Принятые шаги интегрирования $h = 0,05$ мм и $\tau = 0,0002$ с обеспечивали устойчивость численных расчетов для выбранного диапазона значений параметров задачи. Верификация результатов численного решения включала в себя проверку на сеточную сходимость. Погрешность вычисления температуры на границе между слоями не превышала 1,6 %.

Результаты численных расчетов

Основной целью решения задачи (1)–(3) был расчет критических условий реагирования акцеп-

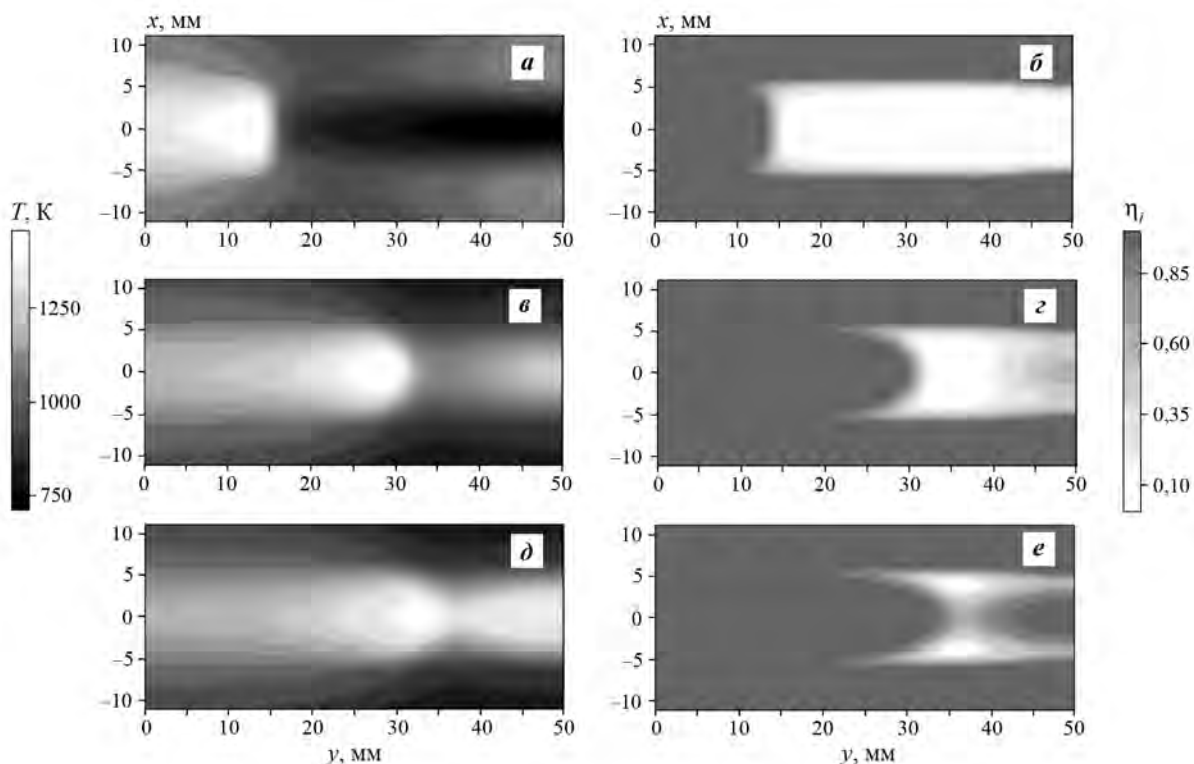


Рис. 7. Температурное (а, в, д) и концентрационное (б, г, е) поле в докритическом режиме горения акцепторного слоя $x_0 = 14,2$ мм; t , с: 6 (а, б), 10,1 (в, г), 10,8 (д, е)

Fig. 7. Temperature (а, в, д) and concentration (б, г, е) field in subcritical acceptor layer burning mode $x_0 = 14.2$ mm; t , s: 6 (а, б), 10.1 (в, г), 10.8 (д, е)

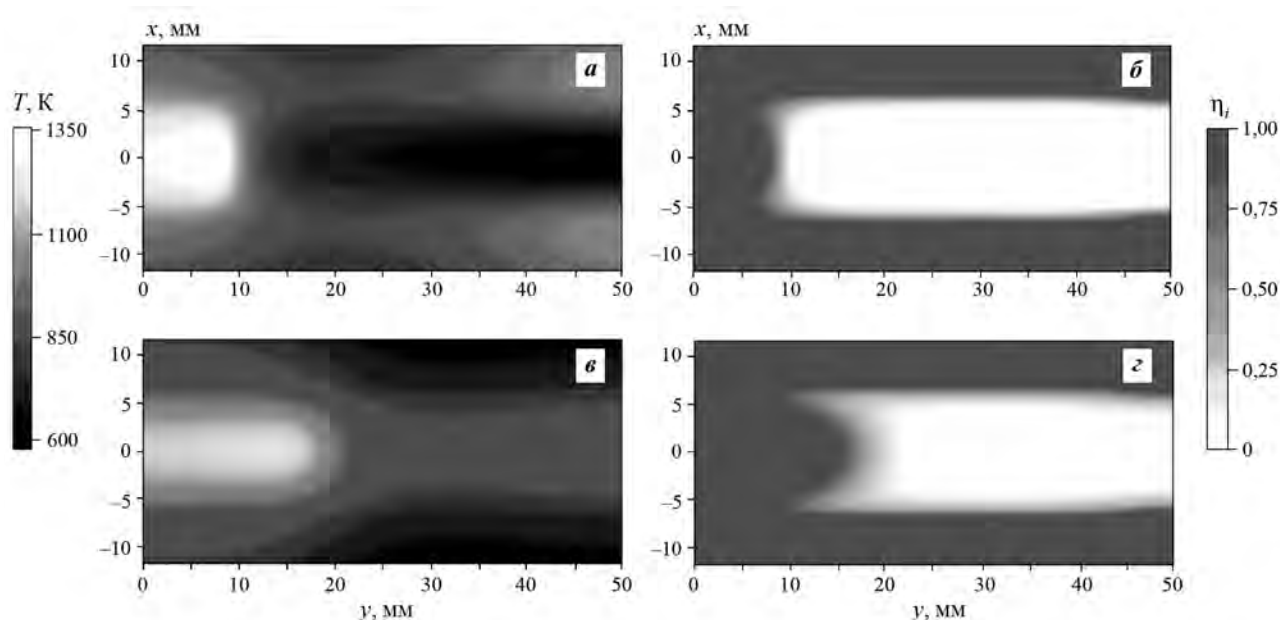


Рис. 8. Температурное (*а, в*) и концентрационное (*б, г*) поле в сверхкритическом режиме горения акцепторного слоя
 $x_0 = 12,8$ мм; $t = 6$ с (*а, б*), 18 (*в, г*)

Fig. 8. Temperature (*a, в*) and concentration (*б, г*) field in supercritical acceptor layer burning mode
 $x_0 = 12.8$ mm; $t = 6$ s (*a, б*), 18 (*в, г*)

торного слоя в режиме «химической печи», определяемых соотношением толщин акцепторного и донорного слоев. Вследствие большого различия собственных скоростей горения донорной и акцепторной смесей горение внутреннего слоя происходит с определенной задержкой по времени с момента выгорания внешних слоев (рис. 7).

Максимальная расчетная температура горения внутреннего слоя составила 1418 K, что близко к экспериментально регистрируемому значению 1443 K. Температура донорных слоев в рассматриваемом временном интервале лежит в пределах $840 < T < 1160$ K. Вблизи предела горения внутреннего слоя (образец серии 5 в эксперименте) фронт имеет параболическую форму (см. рис. 4) и распространяется в автоколебательном режиме, что обусловлено снижением температуры и частичным реагированием прилегающих к внешним слоям областей акцепторной смеси. При этом происходит сужение «канала реагирования» донорного слоя (рис. 7, *г*). Пульсация фронта в расчетах (рис. 7, *д, е*), возможно, связана с заданием на границе $y = y_1$ адиабатического граничного условия.

Увеличение толщины акцепторного слоя на 1,4 мм приводит к замедлению и затем к остановке его горения (рис. 8). Максимальная температура

на начальной стадии реагирования (рис. 8, *а*) при этом снижается до 1360 K. Полнота реагирования внутреннего слоя ($\eta_2 > 0,5$) не превышает 30 % (рис. 8, *г*). Максимальная температура в результате внутреннего и внешнего теплоотвода падает и к моменту времени $t = 18$ с опускается до 856 K.

Таким образом, существует оптимальное соотношение объемов (массы) слоев, при котором синтез в донорном слое при наличии внешних теплопотерь проходит полностью. В работе [14] описаны три режима горения трехслойного образца: управления, отрыва, теплового взрыва. Режим горения данной слоевой системы Ni—Al/Ti—Co/Ni—Al для размеров слоев $0,4 < x_0/x_1 < 0,6$ можно классифицировать как режим отрыва — фронт горения по донорному слою распространяется со скоростью, намного превышающей скорость горения акцепторной смеси.

Заключение

Методом СВС в режиме «химической печи» с использованием донорной смеси Ni + Al и акцепторной Ti + 2Co исследован механизм распространения фронта горения в трехслойном образце. Изучено влияние толщины акцепторного слоя на

скорость распространения и максимальную температуру фронта, время прогрева и температуру инициирования реакции.

При толщине акцепторного слоя меньше толщины донорного реагирования акцепторной смеси происходит в режиме теплового взрыва. Увеличение толщины акцепторного слоя обуславливает смену режимов синтеза внутреннего слоя: стационарный — пульсирующий — срыв горения.

Для расчета критических условий высокотемпературного синтеза построена математическая модель безгазового горения трехслойного образца в размерных переменных с учетом теплообмена с окружающей средой.

В результате экспериментальных исследований и численных расчетов установлена критическая толщина внутреннего слоя 15 мм, при которой горение внутреннего слоя становится невозможным при фиксированных размерах донорных слоев. Критические условия распространения волны горения по акцепторному слою слабо зависят от источника внешнего нагрева.

Экспериментальная методика и математическая модель горения слоевой системы могут быть применены для оценки критических условий синтеза металлокомпозитов во фронтальном режиме горения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00081.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project № 19-03-00081.

Литература/References

1. Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н. Горение в системе сопряженных слоев и высокотемпературный синтез материалов. *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. No. 3. С. 370—374.
Ksandopulo G.I., Baidel'dinova A.N. Combustion in a system of conjugated layers and high-temperature synthesis of materials. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. Vol. 77. No. 3. P. 364—368.
2. Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti—B binary system. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347. P. 259—265.
3. Chen S.P., Meng Q.S., Zhao J.F., Munir Z.A. Synthesis and characterization of TiB_2 —Ni— Ni_3Al —CrNi alloy graded material by field-activated combustion. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 476. P. 889—893.
4. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Khrenov D.S., Sachkova N.V., Kovalev I.D. SHS joining by thermal explosion in (Ni + Al)/Nb/(Ni + Al + Nb) sandwiches: Microstructure of transition zone. *Int. J. SHS*. 2017. Vol. 26. No. 1. P. 49—53.
5. Linde A.V., Studenikin I.A., Kondakov A.A., Grachev V.V. Thermally coupled SHS processes in layered $(Fe_2O_3 + 2Al)/(Ti + Al)/(Fe_2O_3 + 2Al)$ structures: An experimental study. *Comb. Flame*. 2019. Vol. 208. P. 364—368.
6. Левашов Е.А., Акулинин П.В., Сорокин Н.М., Свиридова Т.А., Хосоми С., Охьянаги М., Коизуми С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алмазосодержащих функциональных градиентных материалов с керамической матрицей на основе TiB_2 —TiN и Ti_5Si_3 —TiN. *Физика металлов и металловедение*. 2004. Т. 97. No. 1. С. 46—54.
Levashov E.A., Akulinin P.V., Sorokin N.M., Sviridova T.A., Hosomi S., Oh'yanagi M., Koizumi S. Self-propagating high-temperature synthesis of diamond-containing functional gradient materials with a ceramic matrix based on TiB_2 —TiN and Ti_5Si_3 —TiN. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2004. Vol. 97. No. 1. P. 46—54 (In Russ.).
7. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B_4C — TiB_2 composite. *Adv. Mater. Technol.* 2016. No. 4. P. 16—21.
8. Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. Новый подход к проведению термически сопряженных процессов на примере гранулированной смеси (Ni + Al)—(Ti + C). *Докл. РАН*. 2019. Т. 487. No. 1. С. 45—48.
Alymov M.I., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. A new approach to conducting thermally coupled processes using the example of a granular mixture (Ni + Al) — (Ti + C)]. *Doklady RAN*. 2019. Vol. 487. No. 1. P. 45—48 (In Russ.).
9. Левашов Е.А., Ларихин Д.В., Штанский Д.В., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Мур Дж.Дж. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез функционально-градиентных мишеней с керамическим рабочим слоем TiB_2 —TiN и Ti_5Si_3 —TiN. *Физика металлов и металловедение*. 2002. Т. 94. No. 5. С. 56—66.
Levashov E.A., Larikhin D.V., Shtanskii D.V., Rogachev A.S., Grigoryan A.E., Mur J.J. Self-propagating high-temperature synthesis of functional-gradient targets with a ceramic working layer TiB_2 —TiN and Ti_5Si_3 —TiN. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002. Vol. 94. No. 5. P. 56—66 (In Russ.).
10. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Докл. РАН*. 2010. Т. 434. No. 4. С. 489—492.

- Merzhanov A.G. Thermally coupled processes of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady RAN*. 2010. Vol. 434. No. 4. P. 489—492 (In Russ.).
11. Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Coupled SHS reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview. *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21. No. 1. P. 59—73.
 12. Sytshev A.E., Vrel D., Boyarchenko O.D., Roshchupkin D.V., Sachkov N.V. Combustion synthesis in bi-layered (Ti—Al)/(Ni—Al) system. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 240. P. 60—67.
 13. Khina B.B., Formanek B. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni—Al system: A phase-formation-mechanism map. *Int. J. SHS*. 2007. Vol. 16. No. 2. P. 51—61.
 14. Писклов А.В., Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение слоевого пакета в неадиабатических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 5. С. 102—108.
Pisklov A.V., Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion of a layer stack under non-adiabatic conditions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2006. No. 5. P. 102—108 (In Russ.).
 15. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. К теории процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слоевых системах. *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. No. 5. С. 160—167.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. On the theory of self-propagating high-temperature synthesis in layered systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2012. Vol. 48. No. 5. P. 636—641.
 16. Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion in two-layer structures: a theoretical model. *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 5—10.
 17. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев. *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. No. 1. С. 70—75.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Gasless combustion of a system of thermally coupled layers. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2016. Vol. 52. No. 1. P. 62—66.
 18. Miroshnichenko T.P., Yakupov E.O., Gubernov V.V., Kurdyumov V.N., Polezhaev A.A. Combustion wave in a two-layer solid fuel system. *Appl. Mathem. Model.* 2020. Vol. 77. No. 2. P. 1082—1094.
 19. Gabbasov R.M., Kitler V.D., Prokof'ev V.G., Shulpekov A.M. Layered NiAl/Cu/NiAl composite by SHS in a mode of frontal combustion. *Int. J. SHS*. 2020. Vol. 29. No. 2. P. 104—107.
 20. Итин В.И., Братчиков А.Д., Мержанов А.Г., Доронин В.Н. Связь параметров горения с диаграммой состояния в системах Ti—Co, Ti—Ni. *Физика горения и взрыва*. 1982. Т. 18. No. 5. С. 46—50.
Itin V.I., Bratchikov A.D., Merzhanov A.G., Doronin V.N. Relation between combustion parameters and phase diagram for the systems Ti—Co and Ti—Ni. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1982. Vol. 18. No. 5. P. 536—539.
 21. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор). *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. No. 1. С. 66—76.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Experimental verification of discrete models for combustion of microheterogeneous compositions forming condensed combustion products (Review). *Combust. Explos. Shock Waves*. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 53—62.
 22. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Термокапиллярная конвекция в волне безгазового горения. *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. No. 1. С. 100—108.
Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K. Thermocapillary convection in a gasless combustion wave. *Combust. Explos. Shock Waves*. 2019. Vol. 55. No. 1. P. 89—96.
 23. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications. *Adv. Chem. Eng.* 1998. Vol. 24. P. 79—26.
 24. 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. No. 2. С. 14—18.
Shiljaev M.I., Borzykh V.E., Dorokhov A.R. Laser ignition of nickel-aluminum powder systems. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 147—150.
 25. Rogachev A.S. Macrokinetics of gasless combustion: Old problems and new approaches. *Int. J. SHS*. 1997. Vol. 6. No. 2. P. 215—242.