УДК УДК 536.46+541.124

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ 3Ni + AI

## О. В. Лапшин, В. К. Смоляков

Томский научный центр СО РАН, ovlap@mail.ru

В макроскопическом приближении построена математическая модель синтеза в механоактивированной системе 3Ni—Al. Установлены различные режимы горения в зависимости от длительности механической активации и времени изотермической выдержки механоактивированной смеси. С использованием экспериментальных данных определены кинетические константы, характеризующие превращение вещества на стадии механической обработки.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, волна горения.

DOI 10.15372/FGV20190112

#### ВВЕДЕНИЕ

Механическая активация (MA) — эффективный способ управления твердофазными реакциями и их стимулирования [1]. Особый интерес представляет разделение процесса на стадию механической обработки, когда происходит активация смеси, и стадию химического превращения — собственно синтез. Такой двухстадийный процесс эффективен в экзотермичных системах для реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2]. Он позволяет расширить номенклатуру синтезируемых в волне горения веществ и снизить требования к исходным компонентам.

На этапе МА исходной смеси могут образовываться продукты — твердые растворы и фазы [3]. В этом случае активированная смесь будет содержать не только исходные компоненты, но и некоторое количество превращенного вещества.

В [4–6] проведены экспериментальные исследования двухстадийного механохимического синтеза интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в режимах теплового взрыва и горения. С использованием результатов экспериментов [4] в работе [7] построена математическая модель и определены кинетические и теплофизические константы, характеризующие механохимический синтез интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в условиях теплового взрыва, проведены численные расчеты динамики процесса. В настоящей работе с использованием результатов [7] в макроскопическом приближении [8] построена и исследована математическая модель механохимического синтеза интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в режиме горения.

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Примем следующие упрощения.

1. Конечный продукт Ni<sub>3</sub>Al образуется в одностадийной необратимой реакции.

2. Плотности исходной смеси и продукта равны, что позволяет не рассматривать движение вещества.

3. Максимальная температура в волне горения предварительно механоактивированной смеси 3Ni + Al меньше температур плавления Ni и фазы Ni<sub>3</sub>Al [5, 6].

4. Синтез интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al осуществляется в приближении адиабатического процесса (без учета теплопотерь в окружающую среду).

В этом случае уравнения теплопроводности и химического превращения имеют вид:

$$[\bar{c} + (1 - c_0)L(1 - \alpha)\delta(T - T_L)]\rho \frac{\partial T}{\partial t} =$$

$$= [Q + (1 - c_0)Le(T - T_L)]\rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} +$$

$$+ \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F(S)f(\alpha)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (2)$$

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 0365-2018-0003).

<sup>©</sup> Лапшин О. В., Смоляков В. К., 2019.

$$\varphi = (1 - c_0)(1 - \alpha)\varphi_{\rm Al} + c_0(1 - \alpha)\varphi_{\rm Ni} + \alpha_0\varphi_{\rm F},$$

$$\varphi_{\rm Al} = \varphi_{\rm Al}^0[1 - e(T - T_L)],$$
(3)

Здесь t — время; x — пространственная координата; T — температура;  $c_{\rm Ni}$ ,  $c_{\rm Al} = c_{\rm Al}^0 + L\delta(T - T_L)$  — теплоемкость Ni и Al (с учетом фазового перехода);  $c_{\rm A1}^0$  — часть теплоемкости Al, не зависящая от фазового перехода;  $T_L, L$  — температура и теплота плавления Al;  $\bar{c} = (1 - c_0)c_{\rm Al}^0 + c_0 c_{\rm Ni}; c_0$  — массовая концентрация Ni в продукте реакции;  $\rho_{Ni}$ ,  $\rho_{Al}$  плотность Ni и Al;  $\rho = c_0 \rho_{\rm Ni} + (1 - c_0) \rho_{\rm Al}$  плотность смеси; Q — тепловой эффект реакции;  $\alpha$  — глубина химического превращения, определенная как массовая доля продукта в реагирующей смеси;  $\lambda = (1 - c_0)\lambda_{\rm Al} + c_0\lambda_{\rm Ni}$  коэффициент теплопроводности смеси, алюминия и никеля;  $\varphi_{\mathrm{Al}}, \, \varphi_{\mathrm{Ni}}, \, \varphi$  — запасенная избыточная энергия в компонентах Ni, Al и в смеси; соотношение  $\varphi_{\mathrm{Al}} = \varphi_{\mathrm{Al}}^0 [1 - e(T - T_L)]$  выражает отсутствие избыточной энергии в расплавленном алюминии;  $f(\alpha)$  — кинетический закон;  $k_0$  — предэкспонент; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; F(S) — величина межфазной поверхности; ная, T(S) — Величина межфазной новерхности,  $\delta(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T \neq T_L, \\ \infty, & T = T_L \end{cases}$  —  $\delta$ -функция Ди-рака;  $e(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T < T_L, \\ 1, & T \ge T_L \end{cases}$  — функция

Хэвисайда. Входящая в  $\bar{c}$  величина  $c_i$  (i = Al, Ni) — средняя теплоемкость компонента, вычисляемая из соотношения

$$c_i = \frac{1}{T_m - T_0} \int_{T_0}^{T_m} c_i(T) dT.$$

Влияние запасенной в реагентах избыточной энергии на энергию активации химической реакции определяется соотношением [8]

$$E = E_0 - \varphi_{\Sigma},$$

 $E_0$  — энергия активации в начальный момент MA,  $\varphi_{\Sigma} = c_0 \varphi_{\rm Ni} + (1 - c_0) \varphi_{\rm Al}^0$  — суммарная избыточная энергия, запасенная в твердых реагентах на стадии MA.

Начальные и граничные условия имеют вид:

$$t = 0; \quad T(x) = T_0, \ \alpha(x) = \alpha_0;$$
 (4)

$$x = 0; \quad T = T_w(t < t_w), \ \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \ (t \ge t_w),$$
  
(5)  
$$x = +\infty; \quad T = T_0.$$

Здесь  $T_0$  — начальная температура смеси;  $T_w$ ,  $t_w$  — температура накаленной стенки и время ее соприкосновения с образцом;  $\alpha_0$  — начальная глубина химического превращения в порошковой смеси после MA.

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Не умаляя общности дальнейшего анализа, дополнительно примем следующие допущения.

5. Синтез интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al контролируется диффузией реагентов через слой продукта, поэтому кинетическая функция имеет вид  $f(\alpha) = 1/\alpha$ .

6. Согласно [9, 10] при МА в смеси никеля с алюминием отдельные частицы реагентов не обнаруживаются уже после 30 с механообработки. В процессе МА они формируют микрокомпозиты — слоистые образования из никеля и алюминия с высокоразвитой межфазной поверхностью. Поэтому полагаем, что в начальный момент времени МА порошковая смесь алюминия с никелем состоит из эквивалентных частиц-механокомпозитов, в которых состав компонентов соответствует стехиометрическому составу смеси.

7. Межфазная реакционная поверхность после MA вычисляется из следующего приближенного соотношения [7]:

$$F(S) = K\mu_{0\rm Ni}\mu_{0\rm Al}t_a^2/2,\tag{6}$$

где K — коэффициент агломерациии сходных частиц реагентов в механокомпозиты;  $\mu_{0\rm Ni}$ ,  $\mu_{0\rm Al}$  — исходная объемная доля реагентов Ni и Al в смеси;  $t_a$  — время предварительной механической активации смеси. Уравнение (6) выполняется только для механоактивированной смеси ( $t_a > 0$ ). В неактивированной смеси вследствие незначительности исходной межфазной поверхности активное химическое взаимодействие начинается после появления расплава.

8. Известно, что в большинстве случаев металлических систем предварительная механическая обработка может сопровождаться механохимическим превращением [11] и, как следствие, образованием интерметаллических фаз в механоактивируемой порошковой смеси [12]. Будем полагать, что в первом приближении скорость химического превращения на стадии МА пропорциональна величине межфазной поверхности:

$$\frac{d\alpha_0}{dt} = m(T)F(S),\tag{7}$$

где m(T) — коэффициент, в общем случае зависящий от температуры в механоактиваторе.

Интегрируя (7) с использованием (6), для изотермического процесса получаем глубину превращения после этапа MA:

$$\alpha_0 = M t_a^3 + B, \tag{8}$$

где  $M = m(T_0) K \mu_{0\rm Ni} \mu_{0\rm Al} / 6$ , B — константа.

Пренебрегая релаксацией избыточной энергии в реагентах на стадии MA, а также различием ее значений в Ni и Al, запишем следующее соотношение:

$$\varphi_{\rm Al} = \varphi_{\rm Ni} = \varphi_0 = I t_a, \tag{9}$$

где *I* — константа скорости накопления избыточной энергии в реагентах. Скорость накопления избыточной энергии в сформировавшемся на стадии МА продукте в пренебрежении ее релаксацией можно представить в виде [8]

$$\frac{d\varphi_f}{dt} = I - \frac{\varphi_f}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}, \ t \leqslant t_a.$$

Следует принимать во внимание, что в общем случае между стадиями активации и синтеза существует временной интервал, величина которого — дополнительный параметр управления двухстадийным синтезом. Поэтому в экспериментальной практике необходимо строго фиксировать интервал времени между окончанием первого и началом второго этапа, так как в этот период происходит нормализация структуры (возврат). Во время выдержки механоактивированной порошковой смеси имеет место релаксация избыточной энергии, а также возможно дополнительное химическое превращение. В [13] приведено соотношение для оценки величины избыточной энергии к началу этапа синтеза:

$$\varphi_0^* = \varphi_0 - \Delta \varphi, \tag{10}$$

где  $\Delta \varphi = \varphi_0 \bigg\{ 1 - \frac{RT_0 \exp(-G\tau)}{RT_0 + \varphi_0 [1 - \exp(-G\tau)]} \bigg\},$  $G = g \exp(-U/RT_0), U$  — энергия активации релаксации избыточной энергии, g — предэкспоненциальный множитель,  $\tau$  — время выдержки механоактивированной смеси при температуре  $T_0$ .

Глубину химического превращения к началу синтеза будем определять по формуле

$$\alpha_0^* = \alpha_0 + \Delta \alpha. \tag{11}$$

Интегрируя (2) в пренебрежении торможением продуктами реакции, в конечном итоге запишем

$$\Delta \alpha \approx F(S)k_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{E_0 - \varphi}{RT_0}\right) dt$$

Без учета поправок (10), (11) вклад запасенной избыточной энергии в общий тепловой эффект реакции, а также глубина химического преврацения к началу этапа синтеза будут иметь смысл верхней и нижней оценок соответственно.

Интегрируя (1), с учетом (9) для максимальной температуры  $T_m$  в волне горения получаем соотношение

$$T_m \approx T_0 + (1 - \alpha_0) \left(\frac{Q}{\bar{c}} + \frac{I}{\bar{c}} t_a\right).$$
(12)

Формула (12) записана без учета вклада теплоты от отжига структурных несовершенств в продукте ( $\varphi_f/\bar{c}$ ) в общий тепловой эффект реакции синтеза. Этой величиной можно пренебречь в случае  $\varphi_f/\bar{c} < \alpha_0 I t_a$ .

Значения исходных параметров для расчетов [7, 14, 15]:  $c_{\rm Ni} = 440 \ \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K}), c_{\rm Al}^0 = 903 \ \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K}), \bar{c} = 695.8 \ \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K}), \lambda_{\rm Ni} = 90.9 \ \text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{K} \cdot \text{c}), \lambda_{\rm Al} = 237 \ \text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{K} \cdot \text{c}), \lambda = 109.84 \ \text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{K} \cdot \text{c}), \rho_{\rm Ni} = 8900 \ \text{кг}/\text{M}^3, \rho_{\rm Al} = 2700 \ \text{кг}/\text{M}^3, T_L = 933.5 \ \text{K}, Q = 7.6 \cdot 10^5 \ \text{Дж}/\text{кr}, L = 3.9 \cdot 10^5 \ \text{Дж}/\text{кr}, I = 539 \ \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{c}), Kk_0 = 2.4 \cdot 10^{-2} \ \text{c}^{-3}, E_0 = 52593 \ \text{Дж}/\text{моль}, \mu_{0\rm Al} = 0.33, \mu_{0\rm Ni} = 0.67, c_0 = 0.87, T_0 = 300 \ \text{K}. \ \text{Отметим},$ что полученное в [7] значение энергии активации  $E_0$  меньше определенного в случае химического взаимодействия в неактивированных составах. Основная причина этого — очищение в условиях МА поверхности порошков от примесных пленок и образование микрокомпозитов, имеющих чистую межфазную поверхность. Определенные в [7] на основании экспериментальных

данных [4] величины I и  $Kk_0$  были рассчитаны для планетарной шаровой мельницы мощностью W = 40g. Полагая, что константы механоактивации K и I зависят от мощности мельницы линейным образом [8], в дальнейшем параметры I и  $Kk_0$  для механоактиватора произвольной мощности W (при условии одинаковой массы порошковой загрузки) будем оценивать по следующим формулам:

$$I(W) = I(40)\frac{W}{40}, \ Kk_0(W) = Kk_0(40)\frac{W}{40}.$$
 (13)

Параметры M и B вычислялись на основе данных экспериментов [5, 6] методом наименьших квадратов в координатах прямой  $(t_a^3, \alpha_0)$ по формуле (8), в которой начальное превращение вещества находили с использованием экспериментальных результатов из соотношения

$$\alpha_0 = 1 - \frac{\bar{c}(T_m - T_0)}{Q + It_a}$$

На рис. 1 в координатах  $(t_a^3, \alpha_0)$  представлены результаты обработки методом наименыших квадратов экспериментальных данных [5, 6] соответственно при W = 40g и 60g с использованием уравнения прямой (8). Установлено, что в диапазоне времени механоактивации  $30 \div 210$  с зависимость  $\alpha_0(t_a)$  хорошо аппроксимируется уравнением (8). Значение параметра M находили по тангенсу угла наклона прямой с осью



Рис. 1. Определение параметров M и B по результатам обработки экспериментальных данных механохимического синтеза смеси 3Ni + Al из работ [5] (линия 1) и [6] (линия 2) при мощности мельницы соответственно 40g (квадраты, 1) и 60g (треугольники, 2)

абсцисс, величину *B* вычисляли в точке пересечения прямой с осью ординат. Примечательно, что полученные значения *M* и *B* при разных мощностях мельницы отличаются незначительно:  $M = 0.006 \text{ мин}^{-3}$ , B = 0.404 в случае W = 40g,  $M = 0.0068 \text{ мин}^{-3}$ , B = 0.44 при W = 60g.

### ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Система уравнений (1)-(3) с дополнительными соотношениями (6)-(9), (7), начальными и граничными условиями (4), (5) решалась с использованием неявной разностной схемы методом прогонки.

Изменение площади межфазной поверхности в порошковой смеси  $k_0F(S)$ , доли запасенной избыточной энергии в реагентах  $\varphi_0$  и количества превращенного вещества  $\alpha_0$  в исходной порошковой смеси 3Ni + Al в зависимости от времени предварительной МА иллюстрирует рис. 2. Видно, что с ростом времени механообработки вследствие измельчения и агломерации компонентов в механокомпозиты, создания высокодефектной структуры в них, а также фазообразования в результате химического превращения все три параметра увеличиваются.

Влияние времени механоактивации на температуру  $T_m$  и скорость горения *u* без учета и с учетом химического превращения на этапе MA в механоактиваторе мощностью W = 40g и 60g демонстрирует рис. 3.



Рис. 2. Зависимости параметра  $k_0 F(S)$ , запасенной избыточной энергии  $\varphi_0$  и начальной глубины превращения  $\alpha_0$  в порошковой смеси 3Ni + Al от времени MA при W = 40g



Рис. 3. Зависимости максимальной температуры синтеза (a) и скорости горения (b) от времени механической активации без учета (кривые 1, 2) и с учетом (кривые 1', 2') химического превращения на этапе МА при мощности мельницы 40g (1, 1') и 60g (2, 2')

Существенное отличие теоретически рассчитанной скорости горения  $(0.025 \div 0.12 \text{ см/c})$ от найденной экспериментально  $(0.1 \div 1.4 \text{ см/c}$ [5, 6]) можно объяснить двумя причинами. Первая — это погрешность определения методом обратной задачи параметров  $Kk_0$  и I, заметно влияющая на вычисление скорости u. В [7] эти параметры находили методом спрямления экспериментальных данных в логарифмических координатах. В таком случае при использовании  $Kk_0$  и I в прямых расчетах погрешность вычисления характеристик механосинтеза может возрасти экспоненциально. К тому же в настоящей работе в случае W = 60g применялось аппроксимационное приближение (13).

Второй причиной несовпадения теоретической и экспериментальной скоростей горения может быть отличие характеристик применяемых в экспериментах [4] и [5, 6] веществ и их физико-химического состояния: параметры механоактивации  $Kk_0$  и I находили с использованием результатов экспериментов [4], а численные расчеты сравнивали с данными экспериментов [5, 6].

Представленные на рис. 3 расчеты показывают, что с ростом времени предварительной МА происходит увеличение как температуры, так и скорости горения. Причем с продлением МА стационарный режим горения, вследствие снижения величины активационного барьера за счет запасенной в реагентах избыточной энергии, вырождается (предел горения выделен направленным вверх штриховым отрезком). В этом случае инициирование реакции осуществляется в приближении объемного режима синтеза, за счет прогрева широкой области реагирующего образца.

Отметим, что с повышением мощности механоактиватора наблюдается некоторое увеличение температуры синтеза, а вырождение режима горения наступает при меньших значениях  $t_a$ . Учет в математической модели химического превращения во время МА уменьшает температуру и скорость горения смеси, что обусловлено снижением ее калорийности.

Еще одним параметром, с помощью которого можно регулировать процесс механохимического синтеза, является период выдержки auмежду окончанием предварительной механоактивации смеси реагентов и началом инициирования в ней экзотермической реакции. Оценим влияние длительности выдержки механоактивированной смеси при начальной температуре на параметры горения. Будем считать, что в период «отдыха» происходит релаксация части избыточной энергии в компонентах. В этом случае величина избыточной энергии в механоактивированной смеси, после частичной нормализации ее структуры, к моменту инициирования в ней синтеза будет определяться соотношением (10). Так как входящие в (10) константы U и g неизвестны, будем полагать, что в некоторые моменты изотермической выдержки  $(\tau_1 = 0, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$  запасенная избыточная энергия в реакционной смеси к началу ее синтеза составляет  $\varphi_0^* = \varphi_0, \ \varphi_0^* = \varphi_0/2, \ \varphi_0^* = \varphi_0/3$  и  $\varphi_0^* \approx 0$  соответственно.

На рис. 4 представлены зависимости  $T_m$  и u от длительности МА при различных временах изотермической выдержки механоактиви-



Рис. 4. Зависимости максимальной температуры синтеза (a) и скорости горения (б) от времени механической активации без учета и с учетом образования продуктов на этапе MA при W = 60g и различных временах изотермической выдержки механоактивированной смеси:

$$\begin{array}{l} 1-\tau = \tau_1 = 0 \; (\varphi_0^* = \varphi_0), \; 2-\tau = \tau_2 \; (\varphi_0^* = \varphi_0/2), \\ 3-\tau = \tau_3 \; (\varphi_0^* = \varphi_0/3), \; 4-\tau = \tau_4 \; (\varphi_0^* \approx 0) \end{array}$$

рованной смеси:  $\tau = \tau_1 = 0$  ( $\varphi_0^* = \varphi_0$ ),  $\tau = \tau_2$ ( $\varphi_0^* = \varphi_0/2$ ),  $\tau = \tau_3$  ( $\varphi_0^* = \varphi_0/3$ ),  $\tau = \tau_4$ ( $\varphi_0^* \approx 0$ ). Как показывает рисунок, без учета времени выдержки механоактивированной смеси длительность МА растет с увеличением скорости горения (линия 1). Относительно небольшой временной интервал «отдыха» смеси между этапами МА и последующего синтеза неоднозначно влияет на параметры горения: происходит увеличение скорости горения с ростом  $t_a$ , а на кривой  $T_m(t_a)$  присутствует слабо выраженный максимум, обусловленный конкуренцией процессов накопления избыточной энергии и «отравления» реакционной смеси продуктами химической реакции на этапе МА (кривая 2).

При более длительном периоде «отдыха» механоактивированной смеси и нормализации ее структуры (кривые 3 и 4 на рис. 4) функция  $T_m(t_a)$  является убывающей, а зависимость  $u(t_a)$  носит немонотонный характер — имеется максимум, наличие которого можно объяснить следующими причинами. Вначале продолжительность МА способствует образованию более высокодефектной структуры в компонентах и развитой межфазной поверхности, повышает реакционную способность смеси, увеличивая тем самым скорость горения. На более поздних этапах МА превалирующим фактором, определяющим синтез интерметаллида, становится его пассивация продуктами химического превращения, образовавшимися в результате предварительной механообработки порошковой смеси. В этом случае скорость горения снижается.

Отметим также, что с увеличением времени выдержки  $\tau$  переход от стационарного режима горения к вырожденному осуществляется в более позднее время МА (кривые 1 и 2 на рис. 4). Однако в случае практически полной нормализации структуры смеси ( $\tau = \tau_4$ ) по мере увеличения времени МА горение затухает (кривая 4). Полученные результаты удовлетворительно соответствуют данным экспериментов [5, 6].

На рис. 5 представлены типичные структуры волны синтеза интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al без учета и с учетом химического превращения на стадии MA при W = 40g и  $t_a = 105$  с. Видно, что в результате химической реакции происходит интенсивный рост температуры (линия 1) и глубины химического превращения (2) на фоне уменьшения запасенной ранее избыточной энергии (3).

Без учета в математической модели химического превращения на стадии МА влияние фазового перехода на динамику химического превращения проявляется в резком уменьшении избыточной энергии при температуре  $T_L$ . На термограмме в точке фазового перехода характерный перегиб, связанный с плавлением алюминия, практически незаметен, повидимому, в силу малости параметра  $(1 - c_0)L/Q = 0.067 \ll 1$ .

При учете химического превращения на этапе MA ( $\delta$ ) тепловой эффект реакции и максимальная температура синтеза уменьшаются. Последнее способствует переводу реакции горе-



тельной МА.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макроскопическом приближении разработана математическая модель волнового синтеза в механически активированной системе 3Ni—Al. Используемый для анализа механохимических процессов макроскопический подход позволяет определить все искомые физикохимические характеристики и параметры модели [8].

Показано, что без учета химического превращения на этапе предварительной МА с ростом времени механической активации увеличиваются температура и скорость горения. Синтез интерметаллида проходит в присутствии жидкой фазы.

Химическое превращение на этапе МА снижает максимальную температуру синтеза, уменьшает скорость горения и переводит химическое взаимодействие в твердофазный режим.

Численные расчеты на качественном уровне коррелируют с результатами экспериментов [5, 6].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бутягин Ю. П. Проблемы и перспективы развития механохимии твердых веществ // Успехи химии. — 1994. — Т. 63, № 12. — С. 1031–1043.
- 2. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
- 3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е. Г. Авакумова. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
- 4. Корчагин М. А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. — 2015. – T. 51, № 5. — C. 77–86.
- 5. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. І. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — C. 51–59.
- 6. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения механически активированных

Рис. 5. Структура волны горения без учета (a) и с учетом ( $\phi$ ) образования продуктов на этапе МА:

1 — температура, 2 — глубина химического превращения, 3 — избыточная энергия при W = 40gи  $t_a = 105 \text{ c}$ 

ния в твердофазный режим (ниже температуры плавления алюминия).

Полученный результат подтверждает возможность проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в предварительно механоактивированной смеси 3Ni + Al в режиме истинно твердофазного горения, ранее экспериментально установленного в [5, 6]. Отметим, что при тепловом взрыве в механоактивированных составах 3Ni + Al истинно твердофазный режим синтеза интерметаллида реализовать не удается, о чем свидетельствуют результаты экспериментов [4] и расчетов [7]: в этом случае химическое превращение осуществляется с участием жидкой фазы. Наряду с принципиальными отличиями, данные режимы (послойное горение и тепловой взрыв) имеют общую закономерность, обуслов-

α



a

СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.

- Лапшин О. В., Смоляков В. К. Моделирование теплового взрыва предварительно активированной смеси 3Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 64–69.
- 8. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: ИОА СО РАН, 2011.
- Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
- Korchagin M. A., Filimonov V. Yu., Smirnov E. V., Lyakhov N. Z. Thermal explosion in mechanoactivated 3Ni + Al mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — V. 18, N 2. — P. 133–136.

- Механохимический синтез в неорганической химии: сб. науч. тр. /под ред. Е. Г. Авакумова. — Новосибирск: Наука, 1991.
- Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Начальные стадии механического сплавления в металлических системах с легкоплавким компонентом // Докл. АН. — 2002. — Т. 385, № 6. — С. 774–776.
- Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Динамика неизотермического механохимического синтеза в гетерогенных системах // Теор. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 1–10.
- Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
- Смитлз К. Дж. Металлы: справочник. М.: Металлургия, 1980.

Поступила в редакцию 24/X 2017 г., в окончательном варианте — 6/III 2018 г.