

МАКРОКИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ $3\text{Ni} + \text{Al}$ В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В. Ю. Филимонов¹, М. А. Корчагин², Е. В. Смирнов¹, Н. З. Ляхов²

¹Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vufilimonov@rambler.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

Рассмотрены особенности разогрева механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ при проведении синтеза в режиме теплового взрыва. На основе предложенного авторами критерия минимума кривизны зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры определены энергии активации процесса синтеза в указанной системе, установлены температурные интервалы аррениусовской зависимости и участков самоторможения на термограммах. При анализе структуры кинетической функции установлено, что синтез происходит в соответствии с законами гомогенной кинетики при порядке реакции, близком к первому. Рассчитанные значения энергии активации являются аномально низкими по сравнению с традиционным режимом СВС в данной системе.

Ключевые слова: тепловой взрыв, механическая активация, кинетическая функция, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вопросы, связанные с высокотемпературным синтезом в механически активированных системах, привлекают все большее внимание специалистов в области технологического горения. Это связано с тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности высокотемпературного синтеза неорганических материалов [1–3]. Одним из преимуществ проведения синтеза в таких системах является возможность реализации процесса в режиме твердофазного горения, которая появляется благодаря значительному улучшению качества контакта реагентов, разрушению оксидных пленок и формированию высокодефектных кристаллических структур в процессе механической активации (МА). Проведение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в твердофазном режиме исключает формирование структурно-тепловых неоднородностей, связанных с качественным изменением морфологии смеси при плавлении легкоплавкого компонента (эффекты агломерации, зонального обособления и т. д. [4, 5]), которые особенно отчетливо проявляются при относительно небольшом объеме жидкой фазы в смеси. Механически активированная смесь характеризуется сложной иерархией структуры

[1, 6], элементарной основой которой являются наноразмерные зерна, которые формируются из компонентов смеси при МА. На сегодняшний день механизмы формирования соединений в таких системах в процессах высокотемпературного синтеза практически не изучены. В частности, не вполне понятно, в какой степени механизмы фазообразования в этих системах соответствуют традиционным представлениям о гетерогенном характере взаимодействия при реализации СВС в обычных порошковых смесях. Например, авторами работы [6], на основе результатов исследования зависимости скорости и температуры горения от времени предварительной механической активации в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$, было высказано предположение о несоответствии кинетики фазообразования закону Аррениуса. Вместе с тем, подробного исследования макрокинетики разогрева или изучения особенностей структуры температурного профиля стационарного фронта горения при высокотемпературном синтезе в таких системах практически не проводилось.

На ранних этапах развития теории безгазового горения гетерогенных систем для описания кинетики формирования продукта синтеза широко использовались представления о формальных кинетических законах (эти представления нередко используются и сейчас), установленных экспериментально [7]. Появление

персональных компьютеров и развитие численных методов дало возможность более углубленно и детально описывать процессы горения на основе анализа диффузионных процессов в твердых телах с учетом индивидуальных особенностей взаимодействующих систем [8, 9]. Вместе с тем, указанные представления, при всем их многообразии, основываются на моделях разделения реагентов слоем продукта (продуктов) и их диффузии через этот слой. При этом подавляющее большинство технологически значимых систем взаимодействует при наличии жидкой фазы, являющейся химически активным компонентом. При рассмотрении твердофазного взаимодействия в активированных системах такого рода представления вполне обоснованно могут быть поставлены под сомнение. Это связано, прежде всего, с особым состоянием компонентов смеси после предварительной МА, и в данном случае механизм образования новой фазы может быть не связан с микрогетерогенными процессами. Следовательно, изучение формальной кинетики особенностей разогрева в данных системах является актуальной задачей, решение которой, с одной стороны, позволит подойти к количественному описанию законов фазообразования при твердофазном синтезе и, с другой стороны, может дать качественные представления о механизмах формирования фаз.

Экспериментальные методы определения макрокинетических параметров и структуры эффективной кинетической функции при послойном горении гетерогенных систем были разработаны в [10, 11]. Определение параметров основано на математической обработке термограмм синтеза с использованием методов обратных задач. Однако при этом возникают трудности, связанные с необходимостью анализа теплопроводности смеси во фронте горения. Действительно, передача тепла от продуктов реакции к исходной смеси определяется соответствующим тепловым потоком. Но во фронте горения конденсированная смесь находится в сложном агрегатном состоянии и характеризуется наличием как исходных веществ, так и продуктов синтеза. Кроме того, в смеси происходят макроструктурные изменения. Далее, возникает необходимость расчета первой и второй производных температуры по координате, при этом надо знать точные значения теплоемкости и плотности смеси, скорости фронта и т. д. Таким образом,

метод требует большого количества достоверной информации о теплофизических параметрах смеси и сложной математической обработки термограмм. В известной степени эти сложности отсутствуют при изучении макрокинетики синтеза в режиме теплового взрыва при однородном распределении температуры в объеме смеси. В данном случае функция тепловыделения определяется просто дифференцированием термограммы. Это позволило авторам работы [12] определить энергию активации и температуру воспламенения в системе Ni—Al в режиме теплового взрыва. В исследовании [13] определена энергия активации и установлена стадийность процессов фазообразования в системе Ti—V в режиме электротеплового взрыва. В настоящем исследовании проведено изучение структуры кинетической функции при твердофазном взаимодействии в предварительно активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ на основе анализа термограмм синтеза, реализованного в режиме теплового взрыва. Основной задачей исследований являлось определение энергии активации взаимодействия и эффективной кинетической функции процесса синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для приготовления исходных смесей использовали порошки алюминия марки ПА-4 с размером частиц $5 \div 60$ мкм и карбонильный никель марки ПНК-1Л5 с размером частиц $1 \div 10$ мкм. Механическую активацию исходных реакционных смесей состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [6]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров составляло $40g$. Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами вакуумировали и затем заполняли аргоном до давления 0.3 МПа. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой средой. Время механоактивации варьировалось: 10, 20, 30, 40, 90, 120, 180 с.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки являлся специализированный реактор, предназначенный для проведения синтеза в режиме теплового взрыва [14], внутренний диаметр цилиндрической полости 20 мм (рис. 1). Синтез проводился при пониженном атмосферном давлении

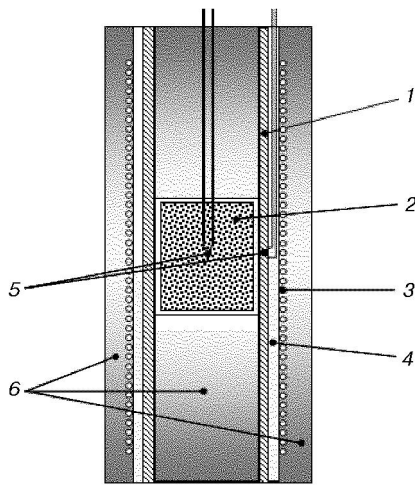


Рис. 1. Схема реактора для проведения синтеза в режиме теплового взрыва:

1 — стальной цилиндр, 2 — порошковая смесь, 3 — нагревательный элемент (нихромовая спираль), 4 — изолирующий слой, 5 — вольфрам-рениевые термопары, 6 — асбестовые прокладки

(0.1 атм). Смесь нагревали нихромовой спиралью. Для контроля температуры и записи термограмм применялись вольфрам-рениевые термопары диаметром 100 мкм, характеризующиеся постоянной времени 0.01 с. Показания термопары записывались на компьютер с использованием аналого-цифрового преобразователя. Для контроля температуры среды, окружающей реакционную полость, проводилась предварительная калибровка: электрическая мощность — установившаяся температура при использовании инертного наполнителя (корунд). Нагрев смеси осуществляли с шагом 50 °С в разных экспериментах до момента ее воспламенения. Установлено, что воспламенение происходит при температуре окружающей среды 200 ÷ 250 °С.

Для выполнения металлографического анализа применялся электронный микроскоп JSM-T20 (JEOL), для анализа фазового состава продукта — рентгеновский дифрактометр ДРОН-6.

Для выполнения математических операций над полученными зависимостями температуры от времени (дифференцирование, интегрирование, логарифмирование и т. п.) проводилось их сглаживание с применением функции `saps` из Spline Toolbox пакета Matlab (кубические сглаживающие сплайны).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований проводилось изучение микроструктуры смесей, предварительно активированных в течение различного времени. Установлено, что структурные изменения в смеси прекращаются с началом интенсивной пластической деформации компонентов в процессе их смешивания. Именно, начиная со 120 с механической активации формируются плотные механокомпози́ты пластинчатой формы, в которых создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений, а реагенты диспергированы до нанометровых размеров (рис. 2, а). При меньших временах предварительной МА формируются «рыхлые» заготовки будущих механокомпози́тов, когда еще не происходит полного смешения компонентов и их можно наблюдать отдельно (рис. 2, б, время МА 40 с). По данным рентгенофазового анализа при всех временах предварительной МА доминирующей фазой продукта теплового взрыва является соединение Ni_3Al . При временах активации 10 ÷ 40 с, помимо рефлексов этого интерметаллида, на рентгенограммах иногда присутствуют слабые по интенсивности линии Ni_2Al_3 . Начиная со 120 с механоактивации на рентгенограммах наблюдались лишь линии соединения Ni_3Al . По данным электронно-микроскопического анализа изменения микроструктуры образцов, как и следов плавления, в этом случае не обнаружено. Исходя из изложенного в работе анализировались термограммы синтеза смесей, подверженных предварительной МА в течение 180 с, которые гарантированно дают монофазный продукт в процессе синтеза.

На рис. 3 приведен характерный участок разогрева смеси на термограмме синтеза в режиме теплового взрыва.

На термограмме отсутствуют какие-либо характерные точки или участки, определяющие различного рода структурно-фазовые превращения в смеси (точки перегиба, плато, изломы и т. п. [10]), поэтому можно предположить, что процесс синтеза является одностадийным. На первом этапе анализа термограмм рассматривалась зависимость логарифма скорости разогрева от обратной температуры. При этом необходимо иметь в виду следующее. Определение линейного участка на указанной зависимости корректно лишь в том

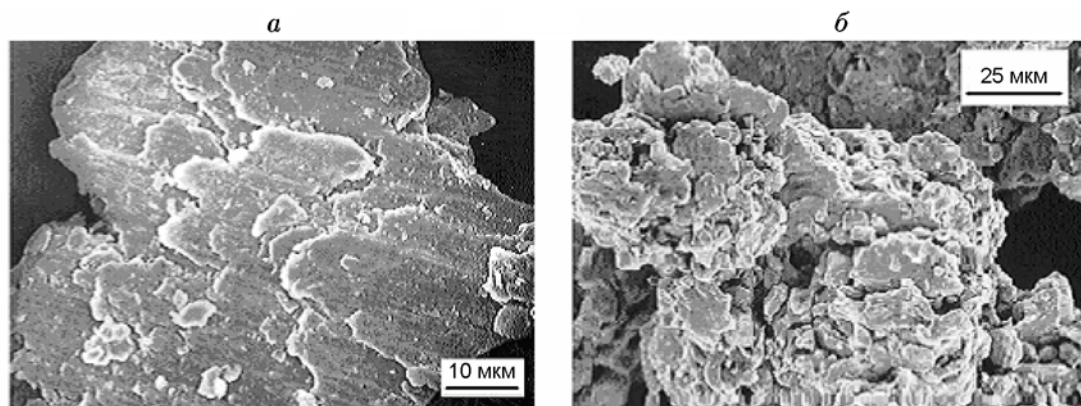


Рис. 2. Фотографии компонентов смеси после механоактивационной обработки в течение 120 (а) и 40 с (б)

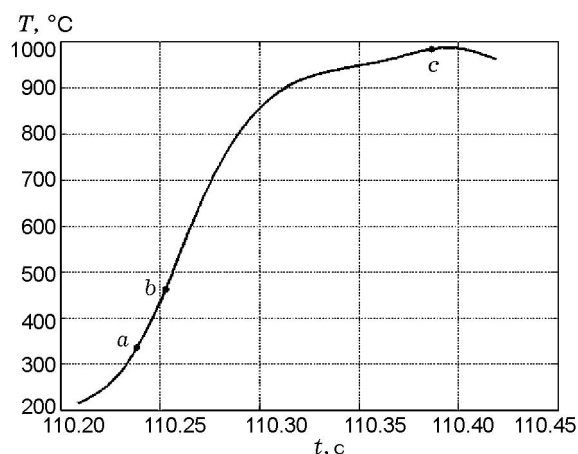


Рис. 3. Характерный участок саморазогрева на термограмме синтеза соединения Ni_3Al при времени предварительной механической активации смеси 180 с

случае, если в системе не протекают параллельные реакции с сопоставимыми тепловыми эффектами. В такой ситуации линейного участка может не наблюдаться. Как правило, в системах, далеких от вырождения, когда относительно небольшое выгорание компонентов приводит к существенному разогреву системы (высокие энергии активации и тепловые эффекты [15]), линейный участок достаточно продолжителен и четко выражен [12]. В противном случае линейный участок может быть выражен слабо и в сравнительно небольшом интервале температур. Тогда влияние выгорания сказывается уже на ранних этапах процесса разогрева и линейный участок на зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры может не наблюдаться визуально. Это нередко приводит к ошибочным утверждениям о несоответствии кинетики реакции закону Аррениуса. Таким образом, возникает необходимость разработки корректной методики выделения участка (участков), соответствующего закону Аррениуса на термограммах.

Вообще, для анализа макрокинетических закономерностей теплового взрыва в сосредоточенной системе используют уравнения теплового баланса и кинетики реакции:

$$\frac{dT}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta) - \frac{\alpha S}{cm}(T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta)$$

при начальных условиях

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \eta = \eta_0.$$

Здесь T — температура реагирующей смеси, η — глубина превращения, t — время, k_0 , k_1 — предэкспоненциальные множители, E — энергия активации, $f(\eta)$ — кинетическая функция, α — эффективный коэффициент теплоотдачи, c , m — удельная теплоемкость и масса смеси соответственно, T_0 — начальная температура смеси.

Однако для определения эффективной энергии активации традиционно используют участок развитой стадии реакции, когда критические условия воспламенения выполнены и скорость тепловыделения значительно превосходит скорость теплоотвода, при этом разогрев

можно считать практически адиабатическим. Тогда в соответствии с [16] можно записать систему уравнений, которая описывает адиабатический участок разогрева на термограмме:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta), \\ \frac{d\eta}{dt} &= k_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta). \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно, что наличие линейного участка на зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры, во-первых, свидетельствует в пользу того, что разогрев системы действительно происходит в соответствии с законом Аррениуса, во-вторых, подтверждает тот факт, что теплоотвод пренебрежимо мал по сравнению с тепловыделением, в противном случае линейный участок просто бы не наблюдался (теплоотвод искажал бы его).

Исходя из рис. 3 термограмму формально можно разбить на два характерных участка. Участок *ab* соответствует аррениусовской кинетике разогрева. Участок *bc* (в точке *c* температура максимальна) определяется влиянием выгорания компонентов. Для того чтобы корректно определить энергию активации (в представлении гладкой и непрерывной зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры) и разделить указанные стадии, авторы предлагают использовать критерий, который заключается в определении минимума кривизны указанной плоской кривой. Это дает возможность однозначно определить точку, где следует провести касательную для определения энергии активации по ее наклону. Критерий минимума кривизны обусловлен тем, что чисто аррениусовская зависимость на термограмме (нулевая кривизна) не существует по причине конечного значения полноты превращения при любых температурах. Указанный критерий дает более точную количественную информацию о наличии участка (участков) аррениусовской зависимости на термограмме. Заметим, что визуально определить такой участок на термограмме, представленной в координатах логарифма скорости разогрева от обратной температуры, не всегда возможно. Классически, кривизна плоской кривой $y(x)$ определяется выражением

$$k = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{3/2}}. \quad (3)$$

В нашем случае $y = \ln(dT/dt)$, $x = 1/T$. Во избежание недоразумений, связанных с различием размерностей величин y и x (y — величина безразмерная, x — $[K^{-1}]$), в знаменателе (3) стоит безразмерная величина, под x более корректно понимать безразмерную величину $x = \Delta T/T$, где $\Delta T = 1$ К. Это соответствует следующему тождественному преобразованию закона Аррениуса: $\ln(dT/dt) = -E_0 r/RT$, где $r = E/E_0$. Поскольку E_0 выбирается произвольно, пусть $E_0/R = \Delta T = 1$ К. Тогда $(\ln dT/dt)/x = -r$. При наличии линейного участка безразмерная величина r определяется графически. Следовательно, $E = rE_0 = rR\Delta T$. Рассчитанная в этих переменных кривизна (3) является величиной безразмерной. Следует понимать, что величина кривизны не имеет физического смысла, а определяется лишь как геометрическая характеристика плоской кривой. Таким образом, минимум кривизны является своего рода центром, который указывает точку максимального соответствия термограммы аррениусовской зависимости. Однако возникает вопрос об определении температурного (временного) интервала указанного соответствия. В качестве критерия согласия можно использовать величину наперед заданного отклонения аппроксимирующей прямой от кривой зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры, например 1 %. Это позволит однозначно выделить соответствующие интервалы температуры. Если полученный интервал, по крайней мере, значительно превосходит погрешность измерительного метода, можно говорить о корректности определения исследуемого участка. В противном случае прямую можно рассматривать лишь как касательную. На рис. 4 приведены результаты численной обработки термограммы, представленной на рис. 3. Точки *a* и *b* «начала» и «окончания» участка, соответствующего закону Аррениуса, выбирали из тех соображений, что отклонение линейной аппроксимации участка 3 и кривой зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры 1 не должно превышать 1 %.

Наличие квазилинейного участка на рис. 4,б соответствует значению $f(\eta) \approx 1$ в (2), когда выгоранием компонентов можно пренебречь. Соответствующая энергия активации составляет $E = 9.5$ кДж/моль, предэкспонент $k_0 = 5.08 \cdot 10^4$ К/с. Анализ шести термограмм показал, что зависимости

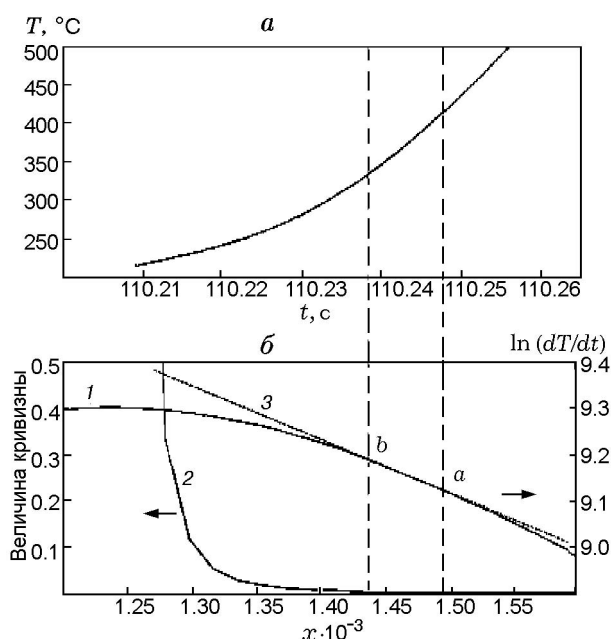


Рис. 4. Результаты обработки термограммы, представленной на рис. 3:

a — участок термограммы, *б* — результаты обработки термограммы; 1 — зависимость логарифма скорости разогрева от величины $x = \Delta T/T$, где $\Delta T = 1^\circ\text{C}$; 2 — кривизна соответствующей кривой; 3 — аппроксимирующая прямая

кривизны от обратной температуры имели аналогичный характер и отличались только протяженностью участка линейной зависимости. Значение энергии активации оказалось равным $E = 9.5 \pm 2$ кДж/моль. Для сравнения следует заметить, что энергия активации при синтезе в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$ в режиме традиционного СВС (без предварительной механической активации) по данным работы [17] составляет $E = 330$ кДж/моль.

Для проверки корректности метода обратной задачи первая из зависимостей (2) интегрировалась при найденных значениях предэкспонента и энергии активации в пренебрежении выгоранием компонентов. Интегрирование проводилось от значений температуры и времени в точке *a* (см. рис. 3, 4). Результаты интегрирования представлены на рис. 5. Из сопоставления расчетной и экспериментальной термограмм можно сделать вывод, что выгоранием компонентов можно пренебречь (с точностью до 1 %-го отклонения аппроксимирующей прямой от зависимости логарифма скорости разогрева от обратной температуры) до

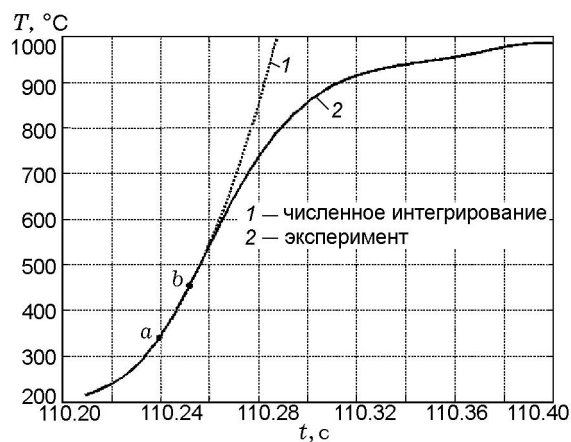


Рис. 5. Результат интегрирования зависимости (1) при $E = 9.5$ кДж/моль, $k_0 = 5.56 \cdot 10^3$ К/с при $f(\eta) = 1$

температуры в точке *b*, которая очень близка к температуре точки перегиба термограммы, но не совпадает с ней. При более высоких температурах начинает сказываться влияние выгорания.

На дальнейшем этапе исследований проводилось изучение структуры кинетической функции. Поиск зависимости $f(\eta)$ осуществлялся в классе функций [11]

$$f(\eta) = \frac{k'_0 \exp(-m\eta)}{\eta^\alpha} (1 - \eta)^n \quad (4)$$

для трех случаев: 1) $\alpha \neq 0$, $m = n = 0$ (степенной закон); 2) $m \neq 0$, $\alpha = n = 0$ (экспоненциальный закон); 3) $n \neq 0$, $\alpha = m = 0$ (закон гомогенной кинетики). В первых двух случаях кинетическая функция определяется диффузионным торможением через слой продуктов, в последнем случае выгорание определяется законом гомогенной кинетики реакции порядка n .

При рассмотрении выражения (4) анализ проводился от момента достижения системой температуры, равной температуре в точке *b*. Тогда в предположении полного выгорания компонентов смеси при достижении системой максимальной температуры глубину превращения можно представить в виде

$$\eta = \frac{T - T_b}{T_{\max} - T_b}, \quad (5)$$

где T_{\max} — максимальная температура в точке *c* (см. рис. 3). Во втором и третьем случаях в точке *b* можно положить $\eta = 0$. При рассмотрении степенного закона торможения кинети-

ческую функцию следует рассматривать в виде

$$f(T) = \frac{k'_0}{\left[1 + \frac{T_m - T}{T_b - T_m}(1 - \eta_0)\right]^\alpha}. \quad (6)$$

Здесь, в отличие от (5),

$$\eta = 1 + \frac{T_m - T}{T_b - T_m}(1 - \eta_0).$$

Для проведения корреляционного анализа в рассмотрение введена функция

$$\Phi(T) = \frac{dT}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

которой ставились в соответствие значения $T - T_b$. При анализе кинетических зависимостей (4) необходимо определить показатели n , α , m и η_0 . Значение предэкспонента k'_0 также предполагалось неизвестным. На каждом шаге изменения параметров составлялась норма невязки ρ (корень из суммы квадратов отклонения от экспериментальной кривой). Для поиска оптимальных значений параметров использовался метод доверительных подпространств (основан на методе внутренних отражений Ньютона). Перебор показателей α , m , n проводился в интервале значений $0.1 \div 10$ с шагом 0.01, предэкспонента k'_0 — в интервале значений $10^3 \div 10^6$ с шагом 500. Для проведения анализа применялась функция lsqcurvefit из Optimization Toolbox пакета Matlab.

Результаты расчетов приведены в таблице. Здесь k_0/k'_0 — отношение предэкспонента k_0 , полученного из анализа участка термограммы, соответствующего закону Аррениуса, к предэкспоненту k'_0 , полученному независимо в процессе решения задачи подбора данных (4).

На рис. 6 представлена экспериментальная кривая $\Phi(T)$, определяющая структуру кинетической функции, и соответствующие аппроксимирующие зависимости. Из рассмотрения таблицы и рис. 6 совершенно очевидно, что лучше всего экспериментально определенная кинетическая функция $\Phi(T)$ аппроксимируется функцией, описывающей гомогенную кинетику фазообразования. При этом рассчитанный показатель степени соответствует значению $n = 1.05$. Следует заметить, что соответствующее значение предэкспонента весьма близко к значению, полученному из анализа участка кривой,

Сравнительные характеристики для различных кинетических законов

Кинетическая функция	k_0/k'_0	Относительная норма невязки
1. Степенной закон	4.7	9.1
2. Экспоненциальный закон	1.48	6.7
3. Гомогенный закон	0.9	1

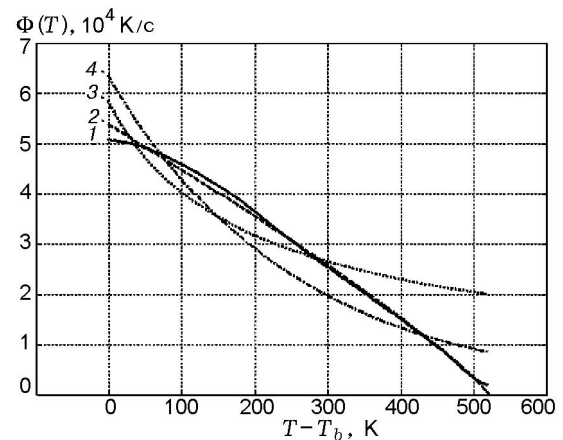


Рис. 6. Экспериментальная зависимость (7) (кривая 1) и соответствующие аппроксимирующие функции:

2 — гомогенная кинетика; 3 — степенной закон; 4 — экспоненциальный закон

который соответствует закону Аррениуса (см. таблицу).

Для проверки корректности и устойчивости полученных результатов было выполнено численное интегрирование (2) с использованием функции гомогенной кинетики фазообразования. Интегрирование проводилось на участке ac термограммы (см. рис. 3). Очевидно (рис. 7), что рассчитанная при заданных значениях параметров зависимость температуры от времени вполне удовлетворительно соответствует экспериментальной термограмме.

В заключение необходимо заметить следующее. По результатам обработки шести термограмм установлено, что во всех случаях наиболее точной аппроксимацией кинетической функции является ее представление в виде закона, соответствующего гомогенной кинетике фазообразования. На основании результатов обработки экспериментальных данных степень порядка реакции соответствует значению $n = 0.9 \pm 0.15$.

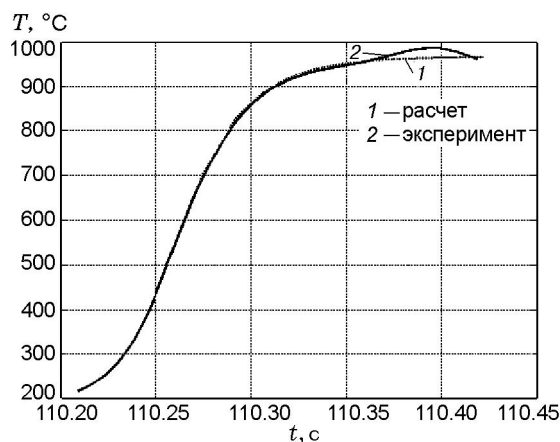


Рис. 7. Результат численного интегрирования (1) при значениях параметров кинетической функции $k_0 = 5.08 \cdot 10^4$ К/с, $n = 1.05$ ($m = 0$, $\alpha = 0$) (2), $E = 9.5$ кДж/моль

ВЫВОДЫ

• В предварительно механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ монофазный продукт состава Ni_3Al образуется с началом формирования структурно-устойчивых образований — плоских механокомпозиатов, которые не изменяют форму начиная со 120 с предварительной механической активации и характеризуются завершением процессов пластической деформации.

• На основе предложенного авторами критерия минимума кривизны термограммы, представленной в координатах «логарифм скорости разогрева — обратная температура», по результатам шести экспериментов рассчитана эффективная энергия активации твердофазного синтеза, которая оказалась аномально низкой ($E = 9.2 \pm 2$ кДж/моль) по сравнению с традиционным СВС в рассмотренной системе (340 кДж/моль). Определен участок термограммы, соответствующий разогреву по закону Аррениуса.

• В результате численной обработки экспериментальных данных установлено, что кинетическая функция наиболее адекватно описывается в представлении закона, соответствующего гомогенной кинетике фазообразования при значении степени порядка реакции, близком к единице ($n = 0.9 \pm 0.15$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина-

ва А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса горения и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.

2. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
3. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., et al. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
4. Кадушников Р. М., Алиевский Д. М., Алиевский В. М., Бекетов А. Р. Компьютерное моделирование эволюции микроструктуры полидисперсных материалов при спекании // Порошковая металлургия. — 1991. — № 5. — С. 5–10.
5. Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем / под ред. И. М. Васенина. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2006.
6. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных 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.
7. Итин В. И., Найборошенко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989.
8. Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 63–73.
9. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б. Математическая модель процессов фазообразования в бинарной порошковой смеси $\text{Ti}-\text{Al}$ в режиме неадиабатического теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 52–57.
10. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 250, № 4. — С. 880–884.
11. Zenin A. A. Thermal structure of solid flames // Pure Appl. Chem. — 1990. — V. 62, N 5. — P. 889–897.
12. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 67–74.

13. **Попов К. В., Князик В. А., Штейнберг А. С.** Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 82–86.
14. **Filimonov V. Y., Evstigneev V. V., Afanas'ev A. V., Loginova M. V.** Thermal explosion Ti + 3Al mixture. Mechanism of phase formation // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 101–105.
15. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 3-е изд. — М.: Наука, 1987.
16. **Starink M. J.** The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods // Thermochim. Acta. — 2003. — V. 404. — P. 163–176.
17. **Письменская Е. Б., Рогачев А. С., Пономарев В. И.** Механизм синтеза интерметаллических соединений в режиме теплового взрыва // Материалы Междунар. симпоз. по физике горения и взрыва. — Черногоровка, 2000. — Т. 3. — С. 150–152.

*Поступила в редакцию 8/VII 2009 г.,
в окончательном варианте — 3/XII 2009 г.*
