

ТВЕРДОФАЗНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СВС-СИСТЕМАХ II. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафутдинов,
А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, barinova_ap@mail.ru

Исследовано влияние режимов механической активации в планетарной шаровой мельнице составов Ni + 13 мас.% Al и Ni + 45 мас.% Ti на основные параметры СВС-процессов и состав продуктов горения. По результатам экспериментов при повышенных начальных температурах сделан вывод о том, что в результате обратной закалки созданные с помощью механической активации дефекты не успевают отжигаться в зоне прогрева и сохраняются в образце до начала химического взаимодействия в ведущей зоне волны СВС. Проведено *in situ* исследование процесса отжига активированных образцов в просвечивающем электронном микроскопе и на дифрактометре синхротронного излучения. С помощью calorиметрических исследований оценена энергия, запасенная в образцах в результате механической активации.

Ключевые слова: СВС, механическая активация, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] приведены результаты исследования влияния продолжительности предварительной механической активации (в дальнейшем — активация) составов Ni + 13 % Al и Ni + 45 % Ti на скорость, температуру и состав продуктов СВС-процессов при самом энергонапряженном режиме (60g) работы планетарной шаровой мельницы АГО-2. Хорошо известно, что реакционная способность составов, подвергнутых механической активации, зависит как от продолжительности, так и от режимов активации. Поэтому представляет определенный интерес изучение характера изменения основных параметров СВС-процессов в исследованных составах при переходе к более мягким режимам работы мельницы (центробежное ускорение шаров 40g и 20g).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методики экспериментов и исследования образцов после механической активации и СВС описаны в [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН «Разработка принципов мезомеханики поверхности и внутренних границ раздела и конструирования на их основе новых градиентных конструкционных материалов и многослойных тонкопленочных структур для электроники».

На рис. 1 приведены зависимости скорости (U_b) и температуры (T_b) горения от продолжительности активации состава Ni + 13 % Al на второй ступени работы мельницы (40g). Из сравнения этих данных с результатами, приведенными на рис. 1 в [1], следует, что при переходе к менее напряженному режиму работы

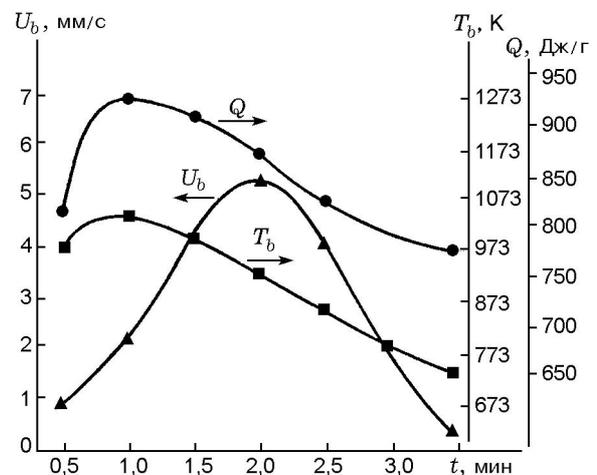


Рис. 1. Зависимости скорости и температуры горения и удельного тепловыделения от времени предварительной механической активации (40g) для состава Ni + 13 % Al

мельницы максимум скорости горения практически не меняет своего положения, хотя его значение снижается более чем в два раза (с 13,5 до 5,3 мм/с). Но если при 60g СВС не инициируется при продолжительности активации более 2,5 мин, то при 40g этот предел горения наблюдается при 3,5 мин, т. е. в этом случае описанное в [1] «отравление» образца продуктами механического сплавления происходит медленнее.

Но самым примечательным на рис. 1 является характер изменения температуры T_b . Максимум T_b соответствует 1 мин активации, в то время как максимум U_b наблюдается при 2 мин. Значения удельного тепловыделения (Q , Дж/г) при отжиге механически активированных образцов, измеренные с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК), хорошо согласуются со значениями T_b .

Результаты аналогичных экспериментов при активации образцов того же состава на первой ступени работы мельницы (при 20g) приведены на рис. 2, а. Здесь различие положений максимумов U_b и T_b еще больше: максимум T_b наблюдается при 3,5 мин активации, а максимум U_b — при 6,5 мин.

При изменении энергонапряженности предварительной активации качественно аналогичные результаты получены и для образцов состава Ni + 45 % Ti. Небольшое несовпадение максимумов U_b и T_b для этой системы видно уже при 60g (см. рис. 2, б в [1]). На рис. 2, б приведены зависимости $U_b(t)$ и $T_b(t)$ для образцов этой системы, полученные на второй ступени работы мельницы (40g). Изменения по сравнению с режимом активации при 60g существенные, хотя и не такие сильные, как для предыдущей системы. И здесь до 3 мин активации скорость горения растет при уменьшающейся температуре горения. Удельное тепловыделение изменяется очень незначительно (от 925 Дж/г при 2 мин активации до 875 Дж/г при 4,5 мин).

При самой низкой энергонапряженности мельницы (20g) горение в этом составе удалось осуществить только после активации в течение 10 и 11 мин ($U_b \approx 1$ мм/с, $T_b = 913$ и 873 К).

Обнаруженное несовпадение максимумов U_b и T_b можно, по-видимому, объяснить действием эстафетного механизма горения, предложенного в [2]. Исходя из этого следует считать, что температура T_b определяется скоро-

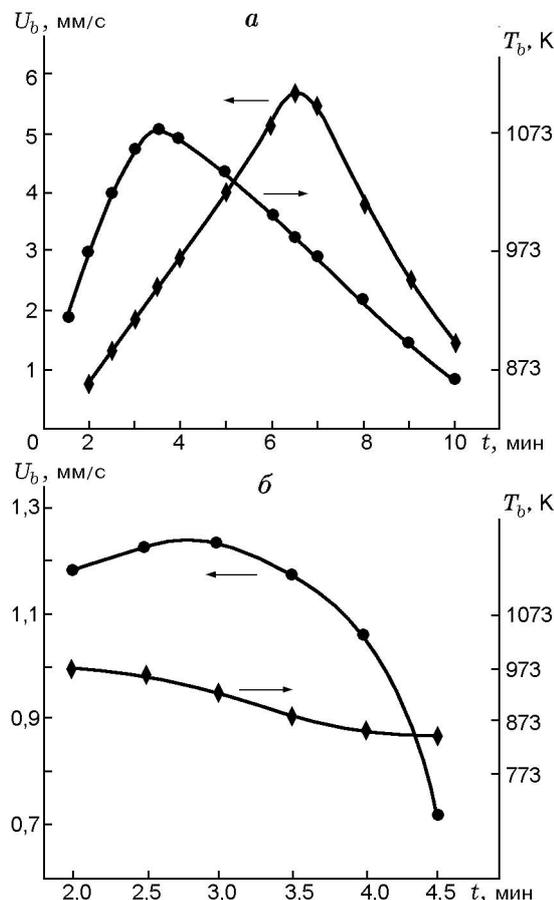


Рис. 2. Зависимости скорости и температуры горения от времени предварительной механической активации для состава Ni + 13 % Al при 20g (а) и состава Ni + 45 % Ti при 40g (б)

стью тепловыделения, обусловленного процессами внутри слоистых композитов, т. е. на втором и третьем уровнях гетерогенности механически активированных образцов [1]. Линейная же скорость горения определяется температуропроводностью от горячего (уже сгоревшего) композита к холодному.

Особенно эффектно этот механизм горения проявляется на образце, состоящем из крупных композитов (1 ÷ 1,5 мм), полученном после рассева активированного состава Ni + 13 % Al по фракциям. Сам композит сгорает очень быстро, потом следует остановка, необходимая для прогрева следующего в направлении распространения фронта горения композита. По достижении температуры инициирования СВС сгорает прогреваемый композит, и

опять следует остановка, и т. д.

Температура инициирования СВС в активированном 2,5 мин (40g) образце состава Ni + 13 % Al составляет всего 533 К. Эту температуру определили как температуру устойчивого поджигания в аргоне образцов при их насыпани на предварительно нагретую до заданной температуры металлическую поверхность. В образцах состава Ni + 45 % Ti после 3,5 мин активации температура устойчивого поджигания, определенная таким же способом, равна 653 К.

Величина смещения максимумов U_b и T_b при трех используемых режимах предварительной активации, по-видимому, связана с различным фракционным составом образцов и с особенностями внутреннего строения композитов. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Довольно необычные результаты получены для активированных образцов состава Ni + 13 % Al (2,5 мин активации при 40g) после отсева по фракциям. Оказалось, что определенная для каждой фракции пикнометрическая плотность слоистых композитов изменяется от 6,27 г/см³ для фракции < 50 мкм до 6,85 г/см³ для фракции 1,0 ÷ 1,5 мм. Из этих данных следует, что относительная плотность слоистых композитов составляет 0,91 ÷ 0,99 от теоретической для данного состава. Из многочисленных экспериментальных данных известно, что в традиционных порошковых смесях при относительной плотности выше 0,7 ÷ 0,8 в образце невозможно инициировать горение [3, 4]. Объясняется это тем, что при повышении плотности образца увеличивается перенос тепла теплопроводностью из фронта горения в исходную шихту. При относительной плотности выше некоторой критической теплопроводность настолько охлаждает фронт горения, что в образце становится невозможным инициировать СВС. С этой точки зрения слоистые композиты с относительной плотностью, почти равной единице, вообще не должны гореть. Кроме этого известно, что при относительной плотности, близкой к единице, горят (и с очень большой скоростью) пиррофузсы [5] и многослойные образцы, полученные последовательным напылением реагентов, например, слоев Ti и Al [6].

Все эти результаты ставят под сомнение обоснованность существующих представлений о природе процессов, определяющих зависимость скорости горения от относительной

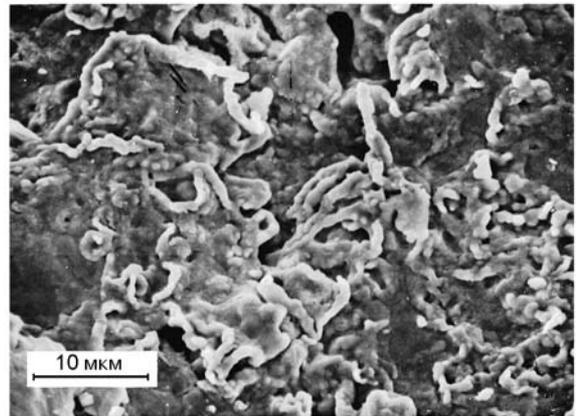


Рис. 3. Микрофотография оплавленных кромок пластинчатых агломератов

плотности СВС-смесей.

По данным рентгенофазового анализа фазовый состав продуктов СВС, образующихся в системе Ni + 13 % Al после активации на второй ступени работы мельницы (40g), во многом подобен составу продуктов после обработки при 60g [1]. В продуктах СВС с предварительной активацией образцов до 1,5 мин включительно присутствуют непрореагировавший никель, Ni₃Al и NiAl. Содержание Ni и NiAl также уменьшается по мере увеличения времени предварительной активации. Начиная с 2 мин предварительной активации и до 3,5 мин включительно, продукты горения строго монофазные и состоят из Ni₃Al.

По данным электронно-микроскопических исследований, начиная с максимального значения скорости горения и до предела горения при 3,5 мин активации (см. рис. 1), в продуктах горения не обнаружено плавления. При меньших временах активации в продуктах СВС иногда удается обнаружить частичное оплавление кромок пластинчатых агломератов, из которых состоят слоистые композиты. Наиболее часто такие участки встречаются в продуктах СВС после 1 мин активации, т. е. при максимальном значении температуры горения. Микрофотография одного из таких участков приведена на рис. 3. Следует подчеркнуть, что сами слоистые композиты не плавятся и сохраняют первоначальную форму, т. е. подплавляются только некоторые отдельные участки на их поверхности.

Результаты измерения температур горе-

ния не позволяют считать, что на этих участках может происходить плавление конечных продуктов горения (Ni , Ni_3Al и NiAl). Однако при существенном недогорании никеля, которое наблюдается при этих режимах предварительной активации, за ведущей зоной волны горения может оставаться и частично не прореагировавший алюминий. Поэтому по достижении в зоне догорания температуры плавления самой легкоплавкой эвтектики в системе $\text{Ni}-\text{Al}$ (913 К) происходит ее плавление, что и проявляется в виде подплавления кромок пластинчатых агломератов. По имеющимся предварительным данным температура в ведущей зоне волны СВС в этом составе после активации составляет $673 \div 723$ К, что приводит к еще одной интересной особенности. В случае заведомой реализации твердофазного режима горения в этой системе СВС можно проводить на воздухе, особенно не беспокоясь о возможном окислении. При такой низкой температуре в ведущей зоне, где и происходит собственно химическое взаимодействие реагентов, скорости окисления и никеля, и алюминия очень незначительны [7]. Когда же температура горения достигает максимальных значений ($873 \div 973$ К), уже нечему окисляться: Ni и Al израсходованы, а Ni_3Al практически не окисляется при этих температурах. Мы провели несколько таких опытов после 2,5 мин активации образцов. Оксидных фаз не обнаружено. Этот результат служит еще одним подтверждением того, что температура в ведущей зоне волны горения очень низка.

Последовательность изменения фазового состава продуктов СВС после активации системы $\text{Ni} + 13\% \text{Al}$ при 20g несколько отличается от последовательности после обработки образцов при 40 и 60g. На начальном участке зависимости $U_b(t)$ (см. рис. 2, а) продукты горения также состоят из непрореагировавшего никеля (основная фаза), Ni_3Al и NiAl . По мере увеличения продолжительности активации образцов также наблюдается уменьшение содержания Ni и NiAl в продуктах горения. Линии никеля на рентгенограммах совсем исчезают у образцов, подвергнутых (5 ÷ 6)-минутной активации. При максимальном значении U_b (6,5 мин активации) в продуктах СВС присутствует только Ni_3Al с небольшой примесью NiAl . Из этих результатов, в частности, следует, что содержание непрореагировавшего никеля в продуктах горения уменьшается симбатно скорости горения, а не температуре го-

рения. Начиная с 8 мин активации образцов, в продуктах СВС снова появляется непрореагировавший никель, и его содержание увеличивается вплоть до предела горения. Содержание никеля в продуктах горения на правом пределе устойчивого горения (при 10 мин активации) примерно в два раза меньше, чем на левом пределе (при 2 мин активации). Содержание NiAl в продуктах горения при увеличении продолжительности предварительной активации образцов от 6,5 до 10 мин практически не изменяется, оставаясь на уровне небольшой примеси.

Интересно отметить, что при всех режимах активации в продуктах СВС состава $\text{Ni} + 13\% \text{Al}$ очень редко обнаруживается фаза Ni_2Al_3 , практически всегда присутствующая в продуктах горения обычных порошковых смесей.

Оплавление кромок пластинчатых агломератов на поверхности композитов в продуктах СВС, аналогичное наблюдавшемуся при обработке образцов в режиме 40g, иногда обнаруживается только при 2 и 3 мин активации при 20g. При всех остальных временах предварительной активации реакционной смеси в этом режиме работы мельницы (20g) плавления не обнаружено.

Как отмечалось в [1], фазовый состав продуктов СВС реакционной смеси $\text{Ni} + 45\% \text{Ti}$ незначительно изменяется в зависимости от времени и режимов активации. После механической активации на первой (20g) и второй (40g) ступенях работы мельницы эти продукты всегда состоят из NiTi (основная фаза), Ti_2Ni и Ni_3Ti . От времени активации зависит только относительное содержание этих интерметаллидов, но NiTi всегда остается основной фазой. Плавления не обнаружено ни в одном образце, т. е. при всех режимах и временах предварительной активации реализуется истинно твердофазное горение.

Результаты калориметрических измерений на ДСК могут быть использованы для оценки величины запасенной в результате активации энергии (ΔG). Если из экспериментального значения удельного тепловыделения Q вычесть термохимическую составляющую, т. е. удельную теплоту образования конечного продукта взаимодействия ($Q_{th.ch}$), то полученную разницу и следует, наверное, считать запасенной при активации энергией:

$$\Delta G = Q - Q_{th.ch}.$$

t , мин	Q , Дж/г	ΔG , Дж/г	$\Delta G/Q_{th.ch}$, %
0,5	810	71,7	9,7
1	922	183,7	24,9
1,5	908	169,7	23,0
2	868	129,7	17,6
2,5	828	89,7	12,1
3	792	53,7	7,3
3,5	773	34,7	4,7

Полученные значения для состава Ni + 13 % Al, активированного в течение t минут в мельнице при 40g, представлены в таблице. В последнем столбце приведены значения отношения $\Delta G/Q_{th.ch}$. Поскольку недогоранию никеля, наблюдающемуся в продуктах СВС с предварительной активацией образцов 0,5 ÷ 1,5 мин, соответствует примерно такое же количество непрореагировавшего никеля и в продуктах после калориметрических измерений, то значения ΔG достаточно надежны в качестве оценочной величины.

Для сравнения приведем удельные теплоты плавления Ni, Al и Ni₃Al: 299,78; 400,27 [8] и 172,06 Дж/г [9] соответственно. Из полученных данных следует, что при активации в течение 1 и 1,5 мин даже величины запасенной энергии сопоставимы с удельной теплотой плавления конечного продукта. Если бы вся определенная на ДСК теплота выделилась так же быстро, как при жидкофазном взаимодействии, то продукт несомненно был бы расплавлен. Но, как было показано в [1], тепловыделение в образцах после активации происходит в несколько растянутых по температуре стадий. Это приводит к снижению скорости тепловыделения и в сочетании с большими теплопотерями от каждого отдельного композита, в которых происходит это тепловыделение, обуславливает аномально низкие значения температуры горения и твердофазный режим горения.

Зависимости скорости и температуры горения от начальной температуры (T_0) определялись на образцах состава Ni + 13 % Al после 2,5 мин предварительной активации (40g) (т. е. когда заведомо реализуется истинно твердофазное горение, а продукты СВС состоят только из Ni₃Al) и на образцах состава Ni + 45 % Ti после 3,5 мин обработки (40g). Скорость нагрева образцов в аргоне 10 град/мин.

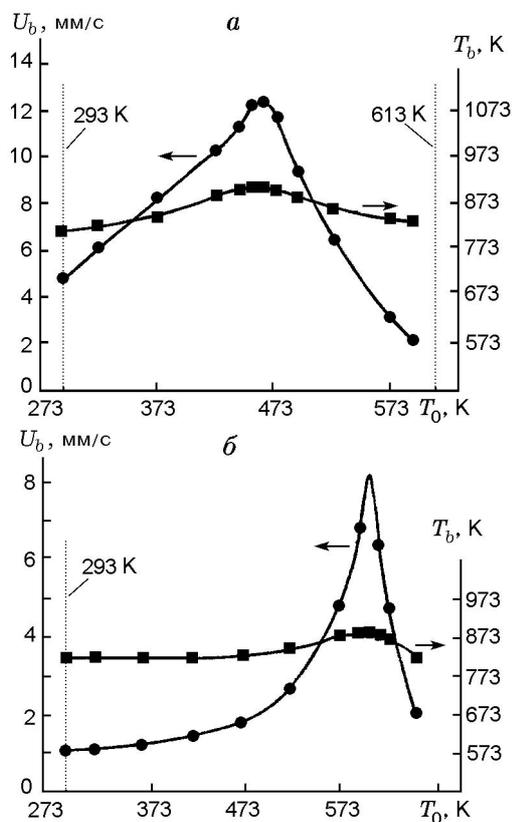


Рис. 4. Зависимости скорости и температуры горения состава Ni + 13 % Al (а — 2,5 мин активации при 40g) и состава Ni + 45 % Ti (б — 3,5 мин активации при 40g) от начальной температуры

Как следует из рис. 4, а, где приведены результаты для первого состава, с повышением начальной температуры до 463 К наблюдается рост скорости горения, а затем происходит ее резкое снижение. В образце, нагретом до температуры выше 593 К, горение не инициируется.

Напомним, что при СВС традиционных порошковых смесей примерно такого же состава (13,28 % Al) повышение начальной температуры заканчивается тепловым взрывом (при $T_0 \approx 913$ К). Скорость горения до этого момента постоянно растет, температура горения сначала тоже растет, а затем остается постоянной, что связано с плавлением конечного продукта [9].

Для второго состава получены аналогичные результаты (рис. 4, б). Скорость горения растет до значения $T_0 \approx 603$ К, а затем еще более резко снижается. СВС не удается иници-

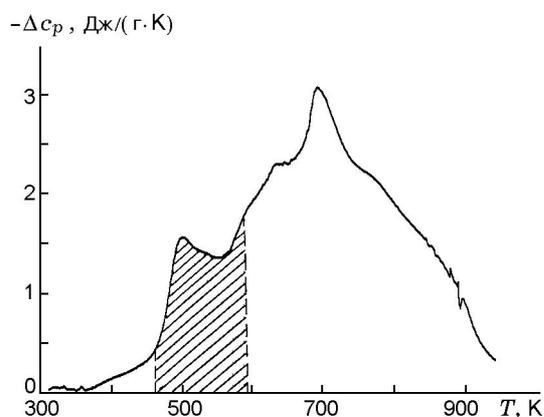


Рис. 5. Кривая ДСК для состава Ni + 13 % Al после 2,5 мин механической активации при 40g

ировать при $T_0 \geq 673$ К.

Таким образом, получился довольно странный, на первый взгляд, результат: при твердофазном взаимодействии реагентов горение в образце осуществить можно, а тепловой взрыв — нет. (При электронно-микроскопическом исследовании образцов обоих составов плавления продуктов СВС не обнаружено ни при одном значении T_0 .)

Попытаемся разобраться в причинах этого необычного явления на примере первого состава. На рис. 5 приведена кривая тепловыделения, полученная на ДСК при нагреве данного образца. Из сопоставления этого рисунка с рис. 4, а следует, что пока T_0 не достигнет начала резкого подъема первого экзотермического пика, скорость горения растет. А когда начинается отжиг (заштрихованная область на кривой ДСК), наблюдается резкое снижение скорости и на правой границе этой области СВС инициировать не удается.

Представляет интерес выяснить природу процессов, отвечающих этому участку тепловыделения. В металлофизике давно установлена природа процессов при отжиге наклепанных металлов [10]. Например, на кривой тепловыделения деформированного до 37 % никеля наблюдаются два экзотермических пика при температуре 523 и 883 К, соединенных почти горизонтальным участком. В результате комплексного исследования различными методами было установлено, что первый пик обусловлен отжигом вакансий, причем большая часть вакансий не исчезает на дислокациях, а собирается

в скопления. Второй пик обусловлен исчезновением дислокаций во время возврата и рекристаллизации и ростом размеров зерна при рекристаллизации. Почти горизонтальный участок между пиками связан с перераспределением дислокаций и непрерывным исчезновением скоплений вакансий и дефектов упаковки.

Вид кривой тепловыделения и особенно положение экзотермических пиков зависят от чистоты металла и степени деформации. При деформации 70 % и более чистом никеле (99,96 %) максимум первого пика смещается к значению температуры 403 К, а второго пика — к 593 К [10, 11].

Очевидно, что в случае СВС образцов ситуация сложнее, поскольку образцы содержат смесь двух металлов, каждый из которых имеет свое значение энергии образования дефектов. Например, энергия образования вакансий в никеле более чем в два раза выше, чем в алюминии (165 и 73,3 кДж/моль соответственно). Кроме того, условия деформации реагентов при активации в планетарной мельнице имеют свою специфику [12, 13]. Гораздо выше и степень деформации. Поэтому были проведены эксперименты по отжигу исследуемых активированных образцов в колонне электронного микроскопа непосредственно во время наблюдения (*in situ*) и на дифрактометре синхротронного излучения. Нагрев образца в электронном микроскопе осуществлялся с помощью специальной высокотемпературной приставки, а на дифрактометре — с помощью обычной высокотемпературной камеры рентгеновских дифрактометров.

В результате электронно-микроскопического изучения установлено, что при медленном повышении температуры от комнатной до 473 К четко выраженных изменений не наблюдается. При более высокой температуре в некоторых участках образца начинаются зарождение и рост отдельных зерен. На рис. 6 показан такой участок образца после отжига при температуре 523 К. Как правило, на картинах микродифракции от подобных участков наблюдаются только дифракционные кольца Ni и Al, состоящие из отдельных рефлексов. Ближе к центру электронограммы иногда наблюдаются отдельные слабые рефлексы. К какой-либо фазе их отнести не удалось. В нескольких случаях одновременно с началом роста зерен (а иногда и раньше) наблюдалось образование мелких округлых пятен диаметром 5 ÷ 10 нм. В метал-

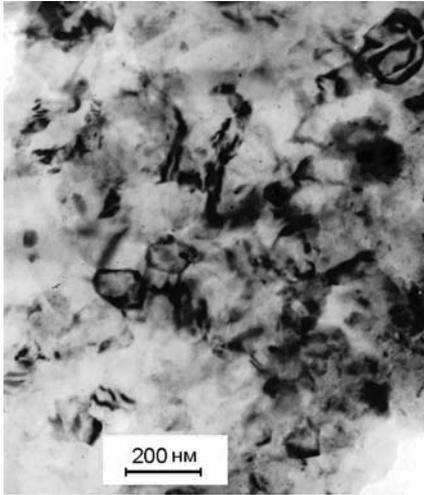


Рис. 6. Микрофотография продуктов отжига образца состава Ni + 13 % Al (2,5 мин активации при 40g) при $T = 523$ К в колонне электронного микроскопа

лофизике считается, что так выглядят скопления вакансий [14, 15].

При дальнейшем повышении температуры отжига происходят постепенное зарождение и рост зерен уже интерметаллидов. Массовое и практически повсеместное образование интерметаллидов заканчивается при $T = 673$ К. Причем всегда наблюдается одновременное присутствие нескольких фаз. Многофазность продуктов может быть обусловлена не только диффузионными затруднениями при таких низких температурах отжига, но и неоднородной дефектностью реагентов после активации.

На рис. 7 приведена зависимость ширины дифракционной линии (111) никеля от температуры нагрева образца состава Ni + 13 % Al (2,5 мин активации при 40g), построенная по данным, полученным на дифрактометре синхротронного излучения. Скорость нагрева образца 10 град/мин. Резкое уменьшение ширины линии начинается при $T \approx 443$ К и продолжается до $T \approx 513$ К. Этот результат хорошо согласуется с данными ДСК (см. рис. 5): сужение линии начинается при температуре начала крутого подъема на кривой тепловыделения у первого экзотермического пика и заканчивается в его максимуме. Известно, что физическое уширение линий с ростом температуры отжига наклепанных металлов достигает почти нулевого значения уже при возврате, еще до начала рекристаллизации [16]. При возврате

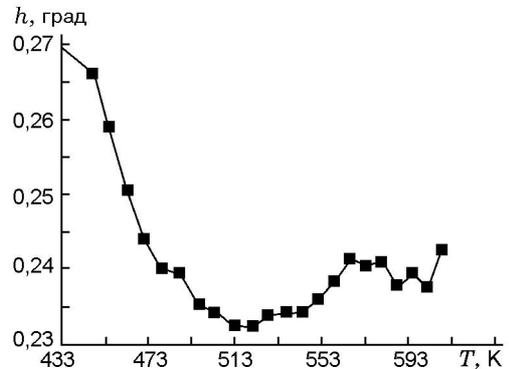


Рис. 7. Изменение ширины (h) дифракционной линии (111) Ni в образце состава Ni + 13 % Al, активированном 2,5 мин при 40g, в зависимости от температуры отжига

происходят почти полное устранение точечных дефектов, перераспределение дислокаций, сопровождающееся уменьшением их суммарной упругой энергии, частичная аннигиляция дислокаций разных знаков [17].

Увеличение ширины линии на рентгенограммах при $T > 543$ К связано с началом образования кубической модификации интерметаллида Ni₃Al, у которого в этом интервале углов имеется отражение от плоскостей типа (111) с $d = 2,074$ Å.

Таким образом, на основании полученных результатов и известных литературных данных, можно считать, что начальные стадии тепловыделения в активированных образцах обусловлены теми же процессами, что и в наклепанных металлах, т. е. отжигом вакансий, перераспределением и исчезновением дислокаций во время возврата и полигонизации и ростом размера зерна реагентов при рекристаллизации. Все эти процессы имеют нехимическую природу.

Образование продуктов химического взаимодействия начинается при более высоких температурах вблизи правой границы заштрихованной области на рис. 5 (570 ÷ 593 К). Массовое образование интерметаллидов наблюдается при температуре 673 К.

Дальнейшее тепловыделение, фиксируемое на кривой ДСК, по-видимому, связано с дореагированием никеля и алюминия и взаимодействием между интерметаллидами. По данным рентгенофазового анализа в продуктах взаимодействия этого образца после нагрева в кало-

риметре до 900 К присутствует только Ni_3Al с небольшой примесью никеля.

Хорошо известно, что неравновесные дефекты в твердом теле существенно повышают его реакционную способность. Но подавляющую часть этих дефектов невозможно сохранить при повышенных температурах, например, при спекании или высокотемпературном взаимодействии компонентов смесевых систем. Дефекты отжигаются до начала заметного массопереноса. Так как отжиг дефектов — это диффузионно-контролируемый процесс, то они успевают отжигаться только при медленном повышении температуры образца. Скорость повышения температуры в волне СВС исследованных в работе образцов составляет $\approx 3000 \div 6000$ град/с. Поэтому при твердофазном горении дефекты не успевают отжигаться и сохраняются в образце до начала собственно химического взаимодействия реагентов в ведущей зоне. Действительно, если бы волна горения не захватывала основную часть неравновесных дефектов, а их отжиг происходил бы в зоне прогрева, то и горения не было бы. Именно об этом и свидетельствуют результаты экспериментов по определению зависимостей $U_b(T_0)$ (см. рис. 4).

Из приведенных выше результатов по определению температуры поджигания механически активированных составов предварительно нагретой металлической поверхностью следует, что даже при намного меньших скоростях нагрева, реализующихся в этих условиях, дефекты не успевают отжигаться и образец загорается.

Таким образом, все полученные результаты свидетельствуют, что при твердофазном горении наблюдается эффект обратной закалки неравновесных дефектов, созданных в образцах в результате механической активации, и в этом заключается еще одна особенность СВС активированных составов. Отсюда следует, что собственно химическое взаимодействие реагентов в ведущей зоне волны твердофазного горения происходит в особых условиях, когда атомы в решетках реагентов находятся в возбужденном, подвижном состоянии, обусловленном отжигом большого числа неравновесных дефектов, запасенных во время активации и при подвижных границах зерен реагентов. Возникновение в данных условиях аномально интенсивных потоков дефектов и обуславливает чрезвычайно большие скорости массопере-

носа в реагентах даже при сравнительно невысоких температурах в ведущей зоне волны горения, их высокую химическую активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе результаты показывают, что основные закономерности и характер горения образцов после предварительной механической активации существенно отличаются от закономерностей СВС в традиционных порошковых смесях. В частности, в аррениусовских координатах ни одна из полученных зависимостей скорости горения от температуры не ложится на прямую. Безусловно, это связано с хорошо известным в механохимии явлением слабой зависимости скорости реакции твердых тел от температуры в предварительно активированных смесях. Во всяком случае, эта зависимость не подчиняется закону Аррениуса [12]. Поэтому определение кажущейся энергии активации по зависимости скорости распространения фронта СВС от температуры теряет всякий смысл, так как повышение температуры приводит к отжигу неравновесных дефектов, созданных в результате предварительной активации, и, следовательно, к снижению скорости горения.

Полученные результаты свидетельствуют, что эти неравновесные дефекты имеют определяющее значение для реализации процесса СВС в исследованных составах. Их отжиг приводит к невозможности инициирования горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–59.
2. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С., Рогачев А. С. и др. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$) // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 6. С. 68–81.
3. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1998.
4. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini V. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. N 3. P. 277–365.

5. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С., Братчиков А. Д.** Исследование горения композиционных металлических систем // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 69–72.
6. **Grigoryan E. N., Elistratov N. G., Kovalev D. Yu., et al.** Some feature of gasless combustion and product structure formation in the nano-scale multilayered intermetallic films // Book of Abstract of the VI Intern. Symp. on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Haifa, Izrael, 2002. P. 50.
7. **Химическая энциклопедия** / Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Большая Сов. энцикл., 1992.
8. **Физические величины: Справочник** / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
9. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высоко-температурный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
10. **Мак Лин Д.** Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1965.
11. **Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Loretto M. H., West G. W.** The influence of impurities on the annealing of nickel after cold work / Acta Metallurgica. 1960. V. 8. P. 797–803.
12. **Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Жирнов Е. Н.** Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988.
13. **Болдырев В. В.** Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 5–32.
14. **Электронная микроскопия и прочность кристаллов** / Под ред. Д. А. Петрова. М.: Металлургия, 1968.
15. **Электронная микроскопия тонких кристаллов** / Л. Хирш, А. Хови, З. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. М.: Мир, 1968.
16. **Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия** / А. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев М.: Металлургия, 1982.
17. **Гуляев А. П.** Металловедение. М.: Металлургия, 1986.

Поступила в редакцию 25/III 2002 г.