

УДК 546/536.4

ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ (ОБЗОР). II. ГОРЕНИЕ

А. С. Рогачёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,
142432 Черноголовка, rogachev@ism.ac.ru

Рассмотрено влияние предварительного механического активирования порошковых составов на закономерности горения — скорость распространения и максимальную температуру. Скорость горения может увеличиваться, уменьшаться или проходить через экстремум при возрастании времени активации. Утверждается, что такое сложное поведение наиболее полно описывает микрорегетерогенная модель горения; рассмотрены также гомогенная и конвективно-кондуктивная модели. Обсуждается вопрос о том, накапливается ли дополнительная энергия в порошковых смесях при механической обработке и почему не наблюдаются сверхадиабатические температуры горения в активированных составах.

Ключевые слова: предварительное механическое активирование, скорость волны горения, температура горения, СВС.

DOI 10.15372/FGV2023.9378

EDN UFVSCU

ВВЕДЕНИЕ

В первой части данного обзора было рассмотрено влияние предварительного механического активирования порошковых составов на их воспламенение [1]. Результаты работ разных авторов однозначно показали увеличение чувствительности горючих составов после механоактивации, которое выражается в снижении температуры зажигания при термическом инициировании или снижении критической энергии удара при ударном инициировании. Это явление объясняется возрастанием скорости экзотермической реакции в активированных составах, которое можно описать простым выражением

$$W_a = F_a W, \quad (1)$$

где W_a — скорость реакции в механически активированной смеси, W — скорость реакции в неактивированной смеси при той же температуре. Коэффициент

$$F_a = \frac{S_a}{S} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \gg 1, \quad (2)$$

названный фактором активирования, учитывает совокупное влияние удельной площади контакта реагентов в активированном составе (S_a) по отношению к площади контакта в том же

составе до активации (S) и уменьшения энергии активации реакции (ΔE) вследствие формирования наноразмерных зародышей продукта. Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Исходя из принципов классической теории распространения пламени, ускорение экзотермической реакции горения (или ее ведущей стадии) должно приводить к увеличению линейной скорости распространения волны горения, которая измеряется почти во всех экспериментальных работах, посвященных горению порошковых составов. Однако в экспериментах до сих пор не удалось установить прямой корреляции между скоростью реакции W и скоростью распространения волны горения u . Также не решен вопрос о влиянии механического активирования на максимальную температуру горения T_c . Из общих соображений ясно, что механоактивация может приводить как к увеличению температуры горения, если часть механической энергии аккумулируется каким-либо образом в структуре реакционной смеси, так и к ее уменьшению, если экзотермическая реакция частично происходит уже на стадии механической обработки и приводит к образованию инертных продуктов реакции. Таким образом, проблема воздействия предварительного механического активирования на закономерности горения, прежде всего на линейную скорость распространения и температуру, заслу-

живает отдельного обсуждения. Этому и посвящена вторая часть обзора.

1. СКОРОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТ

Так как в тепловых теориях распространения пламени утверждается прямая связь между скоростью u и температурой горения T_c , целесообразно представить все полученные к настоящему времени экспериментальные данные в виде диаграммы в координатах температура — скорость. Для более удобного сопоставления данных температура нормируется на адиабатическую температуру T_{ad} (т. е. на температуру горения при 100%-м химическом превращении в отсутствие теплотерь), а скорость горения активированного состава u_a — на скорость горения неактивированного состава u , как сделано на рис. 1. Для такого представления использованы результаты работ, в которых были измерены одновременно скорость и температура горения смесей при разных условиях их активирования. Таких работ относительно немного; чаще всего исследователи ограничиваются определением только скорости горения, тем не менее представленные на рис. 1 данные позволяют сделать определенные выводы.

Как видно из рис. 1, абсолютное большинство экспериментальных точек находится в квадранте II, т. е. в большинстве работ увеличение скорости горения происходит при температуре ниже адиабатической. Гораздо меньше точек соответствуют ситуации, когда скорость горения уменьшается после механоактивации, при том что температура остается ниже адиабатической (квадрант III). Лишь два измерения показали температуру выше адиабатической при росте скорости горения (квадрант I); квадрант IV остается пустым, т. е. данных о том, что скорость может уменьшаться с одновременным увеличением температуры выше адиабатической, в настоящее время нет.

Зависимости скорости горения от продолжительности механического активирования t_a часто проходят через максимум: вначале скорость горения возрастает с увеличением времени активирования, а затем начинает снижаться. В качестве примеров на рис. 2 представлены зависимости для трех очень разных систем, сильно отличающихся как по составу, так и по характеристикам горения. Смесь Si + C с

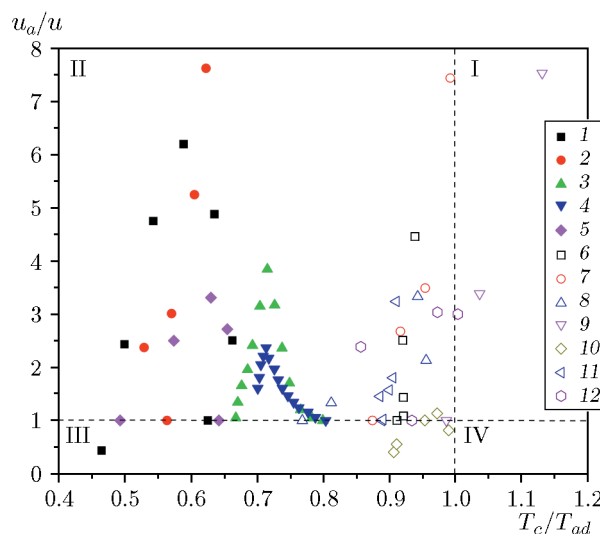


Рис. 1. Скорость и температура горения механически активированных составов, нормированные соответственно на скорость горения неактивированного состава и на адиабатическую температуру горения:

1 — 3Ni + Al [2], 2 — 3Ni + Al [3], 3 — (Ti + 2.1B) + 60 % Cu, активация при 60g [4], 4 — (Ti + 2.1B) + 60 % Cu, активация при 40g [4], 5 — Ti + Ni [3], 6 — Ti + C [5], 7 — Nb + 2Si [6], 8 — Nb + 0.6Si [6], 9 — Ta + 2Si [7], 10 — Ti + 2Si [8], 11 — Ti + 0.6Si [8], 12 — Mo + 2Si [9]

добавкой 3 % NH_4Cl , помещенная в графитовый тигель в среде воздуха, горела чрезвычайно медленно [10]; такой процесс скорее можно назвать тлением (рис. 2,а). Неактивированные смеси или активированные в шаровой мельнице в течение 2 ч не удалось поджечь, горение наблюдалось только после активации в течение 4 ч и более. Как видно из рис. 2,а, скорость горения сначала увеличивается, а затем начинает снижаться с увеличением времени активирования, при этом температура горения изменяется слабо, увеличиваясь от 2013 до 2033 К. Эти значения заметно выше адиабатической температуры реакции Si + C (1873 К), однако процесс горения в рассматриваемом примере происходит на воздухе в две стадии и имеет сложный механизм, с образованием большого количества SiO_2 [10], поэтому рассчитать адиабатическую температуру невозможно. Второй пример представляет традиционный процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с типичной скоростью горения порядка сантиметров в секунду (рис. 2,б). Скорость горения реакционной смеси порошков титана и бора,

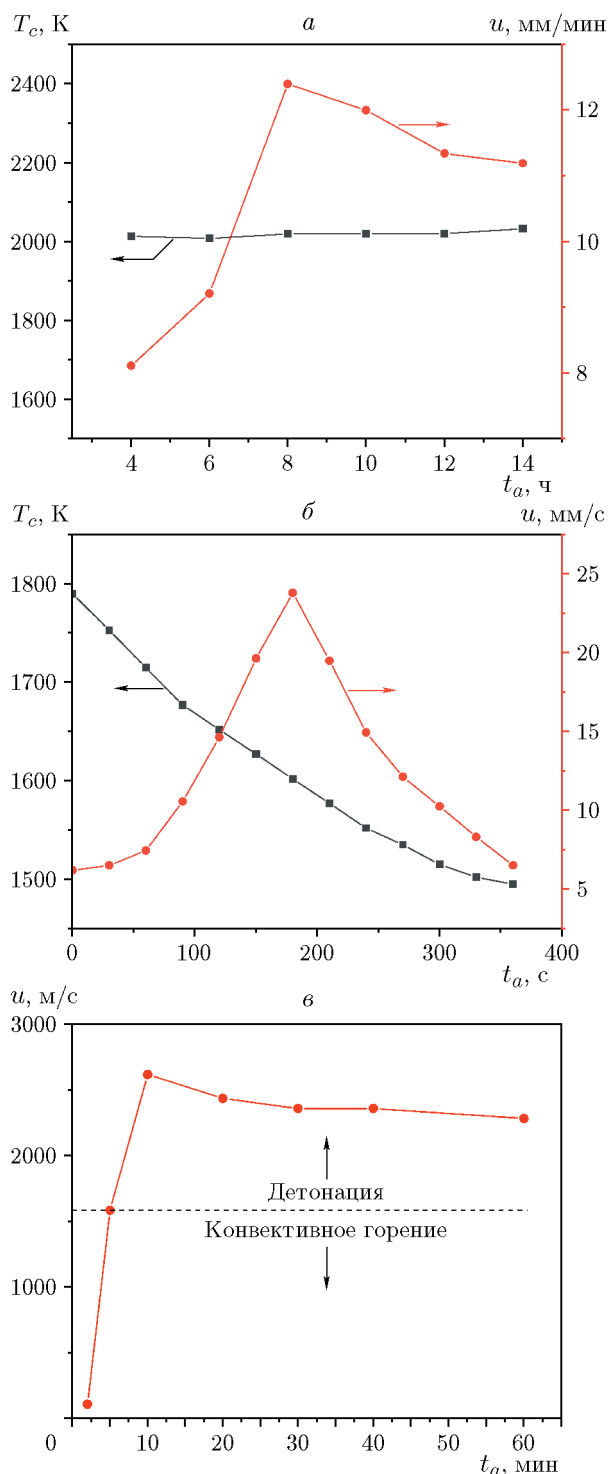


Рис. 2. Зависимости параметров горения от продолжительности механического активирования:

a — $(\text{Si} + \text{C}) + 3\% \text{NH}_4\text{Cl}$ [10], b — $(\text{Ti} + 2.1\text{B}) + 60\% \text{Cu}$ [4], c — $(20\% \text{Al} + 80\% \text{NH}_4\text{ClO}_4) + 3\%$ фторопласта Ф-42, порошки микронных размеров [11]

сильно разбавленной медным порошком, увеличивается в несколько раз после краткосрочного активирования (до 3 мин в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2), а затем также резко падает [4]. При этом температура горения монотонно снижается с увеличением продолжительности активирования. В третьем примере (рис. 2, в) показаны экстремально высокие скорости переходящего в детонацию горения смеси порошков алюминия и перхлората аммония NH_4ClO_4 [11]. Вначале механическое активирование в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL» приводило к тому, что конвективное горение с исходной скоростью фронта реакции $u = 110 \div 120$ м/с ускорилось и переходило в детонацию, которая распространялась со скоростью $D = 2500$ м/с. Но при дальнейшем увеличении времени предварительного активирования наблюдалось некоторое снижение скорости детонационной волны (рис. 2, в). При использовании наноразмерного алюминиевого порошка Alex с размером частиц $150 \div 200$ нм скорость детонации D также уменьшалась с увеличением времени активации: максимальное значение $D = 2960$ м/с было получено уже при минимальном времени активации 1 мин, при дальнейшем увеличении времени скорость снизилась до 2600 м/с и далее не менялась (в пределах ошибки измерения) до максимальной продолжительности активации 30 мин [11].

Кратное увеличение скорости горения после механоактивации наблюдалось для многих составов безгазового горения. Скорость горения состава $\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti}$ возросла в $4 \div 7$ раз после 5-минутного активирования в планетарной мельнице АГО-2, при этом температура горения уменьшилась на $10 \div 15\%$ [12]. Следует заметить, что при горении цилиндрические образцы удлинялись, причем удлинение активированных образцов ($17 \div 23\%$) было больше удлинения неактивированных ($6 \div 12\%$). Увеличение скорости горения в несколько раз зарегистрировано и для системы $\text{Ni}-\text{Al}-\text{SiO}_2$ [13]. Например, скорость горения состава $\text{Ni} + \text{Al} + 10\% \text{SiO}_2$ увеличилась в 13 раз после активации в АГО-2 в течение 5 мин, температура горения при этом снизилась на 3% , т. е. практически не изменилась. Активированные образцы этого состава удлинялись больше, чем неактивированные. Линейная скорость горения состава $\text{Ni} + \text{Al}$ насыпной плотности (в кварцевой трубке) увеличилась в десять раз,

с 0.5 до 5 см/с, после активирования в течение 5 мин в среде воздуха в АГО-2 [14]. Образцы того же состава, спрессованные до пористости $40 \div 50$ %, горели со скоростью 2.5 см/с до активации и 5.5 см/с — после.

Итак, краткосрочное механическое активирование практически всегда приводит к возрастанию линейной скорости горения, а более продолжительное — к ее снижению. Если увеличение скорости ожидаемо и его можно объяснить ускорением реакционного тепловыделения и снижением температуры воспламенения, то причины уменьшения линейной скорости остаются предметом дискуссии. Наиболее очевидным, на первый взгляд, является предположение, что при длительной механической обработке в планетарной мельнице происходит частичное реагирование и образуются инертные продукты, которые разбавляют реакционную смесь. Постепенная «наработка» продукта в процессе активирования в планетарной мельнице наблюдалась для некоторых слабоэкзотермических или труднозажигаемых СВС-составов ($Ti + BN$, $Ti + SiC + C$), что приводило к повышению температуры инициирования, когда продолжительность активирования превышала некоторое критическое значение, однако следов самих продуктов не было обнаружено методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии [15, 16]. Для большинства традиционных безгазовых составов, таких как $Ni + Al$, $Ti + C$ и др., при достижении критического времени активирования происходит быстрая и полная реакция в размольном барабане (см. первую часть данного обзора [1]). До этого времени температура воспламенения продолжает снижаться с увеличением продолжительности размолла, и не удается обнаружить продукты реакции, которые могли бы заметно разбавить горючую смесь. Для системы $Ti-B-Cu$ было высказано предположение, что отсутствие следов продуктов реакции в активированных смесях при рентгенофазовом анализе (РФА) объясняется тем, что продукты представляют собой не отдельные фазы, а пересыщенные твердые растворы титана в меди и меди в титане [4]. Продукты могут также быть рентгеноаморфными вследствие очень малых размеров этих фаз. Наноразмерные включения $NiAl$, $NiAl_3$, Ni_3Al были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в предварительно активированной смеси $Ni +$

Al [17]. Необходимо, однако, отметить, что гипотеза о разбавлении реакционной смеси продуктами частичной реакции, произошедшей на стадии активирования, не согласуется с некоторыми экспериментальными зависимостями. В ряде случаев скорость горения увеличивалась на фоне снижения температуры горения (см., например, рис. 2,б), в других экспериментах скорость снижалась, несмотря на стабильность или рост температуры горения (рис. 2,а).

В работе [18] было высказано предположение, что горение в активированных смесях происходит по эстафетному механизму, при котором скорость движения фронта определяется временем передачи тепла между частицами. Высокоскоростная микровидео съемка волн горения механоактивированного состава $Ni + Al$ подтвердила это предположение [19]. Обработанная в планетарной мельнице смесь состояла из биметаллических частиц размером порядка 100 мкм, в каждой из которых присутствовали перемешанные слои никеля и алюминия. Статистическая обработка видеок кадров показала, что время сгорания такой частицы было в $10 \div 20$ раз короче времени перехода горения через контакт частиц, а скорость распространения фронта горения внутри частицы в десятки раз превышала среднюю макроскопическую скорость горения образцов разной плотности. В этом случае средняя скорость горения определяется не скоростью реакции, а микроструктурой реакционной среды (размер частиц, поры) и тепловыми свойствами контактов между частицами. Изменения этих параметров вследствие механической активации могут приводить как к увеличению, так и к уменьшению средней скорости горения.

Изменение скорости очень быстрого горения, а также скорости детонации наноразмерных и механически активированных составов (см., например, рис. 2,в) может найти объяснение на основе особенностей микроструктуры реакционной среды. Еще в ранней работе [20] было высказано предположение, что скорость распространения детонации в конденсированной пористой среде может определяться скоростью движения раскаленных струек газообразных продуктов реакции, которые во множестве образуются на фронте детонации, пробивают и поджигают впереди лежащие слои взрывчатого вещества, которое сгорает в виде мелких капель или частиц в зоне высокой температуры и давления. Такой механизм, на-

званный струйно-пробойным [20], был привлечен для объяснения снижения скорости детонации D при увеличении времени активации смесей алюминия с перхлоратом аммония и фторопластом [11]. Согласно струйно-пробойному механизму процесс образования горячих очагов реакции и высокоскоростных микроструй газообразных продуктов зависит от размера пор в реакционной среде; отклонение от оптимального размера, вызванное механической обработкой, может приводить к снижению скорости детонации. Ведущая роль газовых потоков была показана также для смесей нанопорошков оксидов с наноалюминием, которые получили название нанотермитов (или супертермитов, метастабильных интермолекулярных комплексов и т. п.), которые горят со скоростями порядка километра в секунду без перехода горения в детонацию [21, 22]. Например, при горении нанотермита $\text{MoO}_3\text{—Al}$ в трубке скорость фронта до 900 м/с достигается благодаря переносу расплавленного диспергированного Al и газифицированного MoO_3 сверхзвуковым газовым потоком [21]. Более подробно закономерности и механизмы горения нанотермитов были рассмотрены ранее в нашем обзоре [23]. Важная роль конвективного переноса (как расплавов, так и газов) при СВС следует из обширного экспериментального материала, в рамках конвективно-кондуктивного механизма [24]. Механическая активация, как правило, приводит к более интенсивному примесному газовыделению, что влияет на скорость горения.

Таким образом, зависимости скорости горения порошковых составов от предварительной механоактивации могут быть обоснованы с трех позиций: влияние активации на скорость химического тепловыделения (квазигомогенная модель), влияние на микроструктуру и контакты между частицами (дискретная или микрогетерогенная модель) и влияние на конвективный массо- и теплоперенос (конвективно-кондуктивная модель). Все три подхода обсуждаются ниже.

Относительно экспериментальных данных о температуре горения можно констатировать, что вопрос о передаче механической энергии реакционным смесям остается открытым. Практически все результаты, показывающие увеличение температуры горения после предварительной механической активации реакционной смеси, находятся в квадранте II на рис. 1, т. е. ниже адиабатической температу-

ры горения. Наиболее естественное объяснение этих результатов — ускорение реакции и более полное реагирование вследствие измельчения и увеличения площади контакта реагентов. Когда реакция проходит быстрее, теплотери в окружающую среду менее существенны и максимальная температура горения растет, но не превышает адиабатическое значение. Когда благодаря механоактивации уменьшается недогорание и глубина экзотермического превращения приближается к 100 %, температура горения также растет, но не может превысить адиабатическую температуру. Надежным доказательством того, что энергия предварительного механического активирования в каком-либо виде аккумулируется в реакционной смеси и добавляется к энергии химической реакции, могло бы служить только существенное превышение температуры горения над уровнем адиабатической температуры. Но таких экспериментальных данных пока не получено.

2. О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Согласно классической теории распространения пламени, линейная скорость горения определяется скоростью химического тепловыделения в зоне реакции, которая, в свою очередь, сильно зависит от температуры [25, 26]:

$$u = \sqrt{\frac{2\lambda}{c\rho(T_c - T_0)} \int_{T_0}^{T_c} W dT}. \quad (3)$$

Здесь u — линейная скорость распространения фронта горения, м/с; λ — теплопроводность, Вт/(м·К); c — массовая теплоемкость среды, Дж/(кг·К); ρ — плотность, кг/м³; T_0 — начальная температура. Все параметры относятся к неактивированному составу. Для активированной смеси, используя формулы (1), (2), это выражение можно записать в виде

$$u_a = \sqrt{\frac{2\lambda_a}{c_a\rho_a(T_c^a - T_0)} \int_{T_0}^{T_c^a} W_a dT =}$$

$$= \sqrt{\frac{2\lambda_a}{c_a \rho_a (T_c^a - T_0)} \int_{T_0}^{T_c^a} F_a W dT}, \quad (4)$$

где нижний или верхний индекс a обозначает соответствующие параметры активированного состава. Сравнивая (3) и (4), мы видим, что помимо рассмотренного в первой части данного обзора параметра активации F_a на скорость горения может влиять изменение теплофизических параметров реагирующей смеси; это влияние пока еще не изучено. Наиболее существенным, вероятно, является изменение теплопроводности, так как механическая обработка часто приводит к кардинальному изменению микроструктуры: вместо смеси частиц индивидуальных реагентов образуются более крупные частицы, состоящие из перемешанных слоев реагентов, что приводит к изменению числа контактов между частицами порошковой смеси и теплопередаче через контакт. Теплоемкость не зависит от микроструктуры, а плотность пористых составов определяется давлением прессования и может быть одинаковой для активированных и неактивированных смесей.

Для того чтобы оценить влияние механической активации на скорость распространения пламени с точки зрения гомогенной теории горения, будем считать, что теплофизические параметры λ и $c\rho$, а также температура горения T_c не изменились вследствие механического активирования. Тогда из (1), (3) и (4) следует, что

$$u_a = \sqrt{\frac{\int_{T_0}^{T_c} F_a W dT}{\int_{T_0}^{T_c} W dT}} u. \quad (5)$$

Предполагая, что $W = \text{const} \times \exp(-E/RT)$ и применяя известное преобразование показателя экспоненты Франк-Каменецкого [26, 27], из формулы (5) получаем

$$u_a = \sqrt{F_a} u = \sqrt{\frac{S_a}{S}} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT_c}\right) u. \quad (6)$$

Как было показано в [1], удельная площадь контакта после механоактивации может увеличиваться в десятки раз, а ΔE может достигать десятков килоджоулей на моль. На рис. 3 представлены зависимости скорости горения

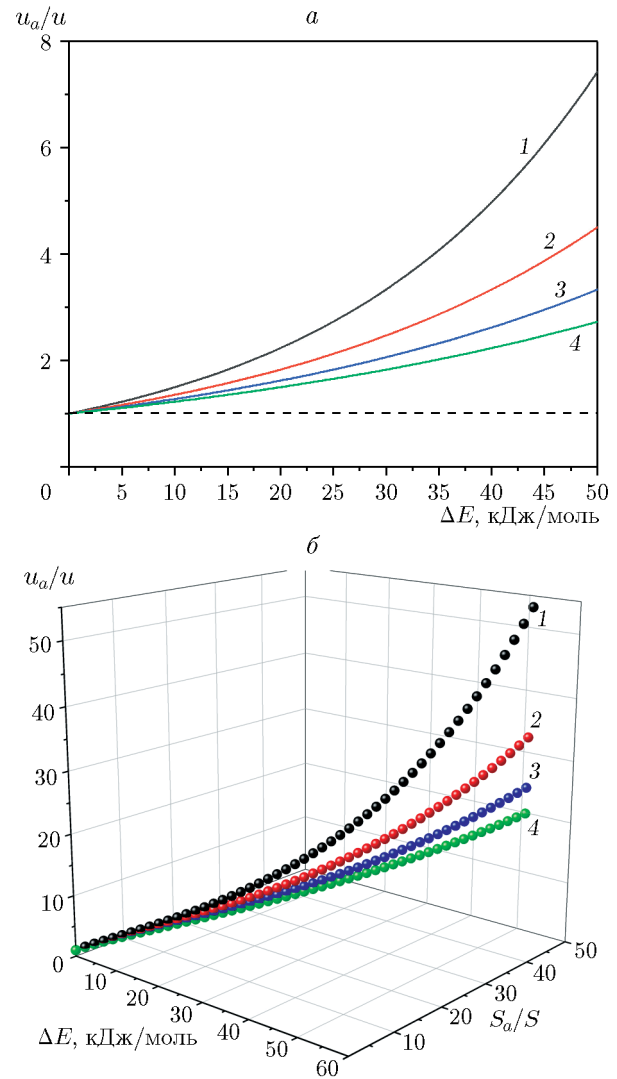


Рис. 3. Зависимости относительной скорости горения от изменения только энергии активации (а) и от изменения энергии активации и площади контакта (б):

1 — $T_c = 1500$ К, 2 — $T_c = 2000$ К, 3 — $T_c = 2500$ К, 4 — $T_c = 3000$ К

от этих параметров, рассчитанные по формуле (6). Видно, что скорость горения вследствие механоактивации может возрастать примерно на порядок и этот эффект наиболее заметен для систем с относительно низкой температурой горения. Это согласуется с теми экспериментальными данными, которые показывают увеличение скорости горения вследствие механоактивации, но никак не объясняет падение скорости горения, которое также наблюдается в экспериментах.

Заметим, что в системах безгазового ти-

па с конденсированными продуктами реакции скорость горения может зависеть не от максимальной температуры горения T_c , а от так называемой ведущей температуры $T^* < T_c$ [28, 29]. Эта температура соответствует максимальной скорости химического тепловыделения в волне горения и может быть заметно меньше T_c , если при температурах выше T^* реакция сильно тормозится образовавшимися конденсированными продуктами. Гипотетически можно представить ситуацию, когда механическое активирование приводит к смещению максимума тепловыделения в более низкотемпературную область и, как следствие, к снижению ведущей температуры и скорости горения. Однако экспериментальные данные, которые могли бы подтвердить или опровергнуть данное предположение, в настоящее время отсутствуют.

Второй подход к объяснению зависимости скорости горения от механического активирования основан на микрогетерогенной модели горения, которую называют также дискретной моделью [30, 31]. Реакционная среда представляется как совокупность микроскопических реакционных ячеек, причем выравнивание температуры внутри ячейки происходит намного быстрее, чем передача тепла от одной ячейки к другой. Такое представление хорошо описывает микроструктуру пористых порошковых смесей, в которых частицы металлических реагентов обладают высокой теплопроводностью, но имеют с соседними частицами лишь точечные контакты, через которые тепло передается медленно. Составы, прошедшие предварительную механическую обработку в шаровых мельницах, еще лучше соответствуют такой модели, так как они, как правило, состоят из композитных частиц, в которых все реагенты перемешаны на субмикронном уровне. Каждая такая частица представляет собой реакционную ячейку, которая сгорает «внутри себя» очень быстро за время t_R , а передача горения следующей ячейке занимает гораздо более длительное время t_T [19, 32]. Среднюю скорость горения одномерной цепочки таких ячеек, каждая из которых имеет линейный размер L , можно представить как

$$u = \frac{L}{t_R + t_T} = \frac{L}{L/v + t_T} = \frac{v}{1 + vt_T/L} = \frac{v}{1 + t_T/t_R}, \quad (7)$$

где v — скорость распространения фронта горения внутри реакционной ячейки (композитной частицы). Три последних выражения в формуле (7) применимы только в том случае, когда ячейка зажигается локально в точке контакта с уже сгоревшей ячейкой и по ней распространяется волна горения. Это происходит не всегда. Если теплопроводность ячейки большая, а коэффициент теплообмена со сгоревшей ячейкой и размер ячейки малы (т. е. число Био много меньше единицы), то ячейка сгорит в режиме теплового взрыва. Экспериментально подтверждены оба режима, причем распространение фронта горения внутри ячейки наблюдается для сравнительно крупных композитных частиц с $L \simeq 1$ мм [19, 32, 33]. На рис. 4 показаны кадры высокоскоростной видеосъемки, на которых видно движение фронта горения внутри относительно крупной композитной частицы Ni/Al [34]. Ранее было экспериментально показано, что скорость движения фронта внутри реакционной ячейки на 1–2 порядка выше средней скорости сгорания образца [19, 23, 31, 33].

Исходя из формулы (7) может сложиться ошибочное представление, что с увеличением L средняя скорость горения u увеличивается и приближается к значению скорости горения внутри ячейки v . Действительно, если частицы более крупные, то на единицу длины образца приходится меньше контактов между частицами, следовательно, и задержек фронта будет меньше. Но при увеличении размера реакционных ячеек время задержки зажигания ячейки t_T сильно возрастает. Если контакты между частицами «точечные», т. е. размер контактной площадки намного меньше размера частицы L , то кондуктивный перенос тепла из одной частицы в другую определяется свойствами контактной площадки, которые слабо зависят от размера частиц. Тогда время, необходимое для прогрева частицы до ее зажигания, пропорционально массе частицы, т. е. пропорционально кубу ее размера:

$$t_T = bL^3, \quad (8)$$

где b — константа, с/см^3 . Подставляя (8) в (7), получаем

$$u = \frac{v}{1 + bvL^2}, \quad (9)$$

т. е. при прочих равных условиях средняя скорость горения уменьшается при укрупнении реакционных ячеек.

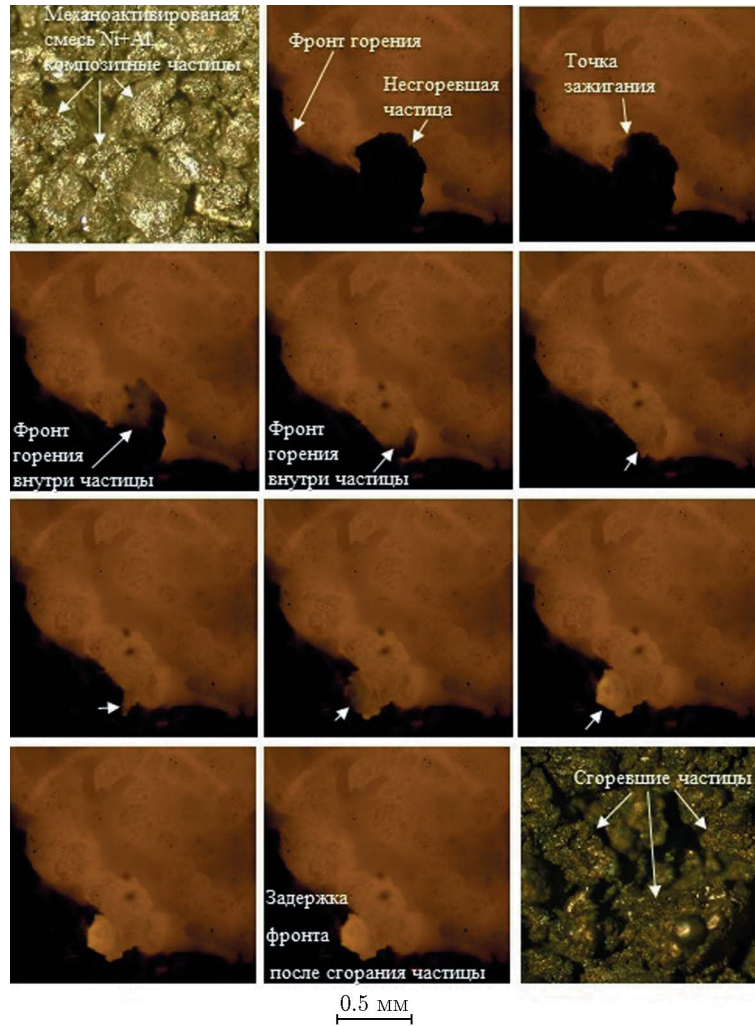


Рис. 4. Скоростная видеосъемка горения механоактивированного состава Ni + Al (интервал между кадрами 0.25 мс (4000 кадр/с) [34])

В системах с пластичными металлами при увеличении времени обработки в шаровой мельнице происходит укрупнение композитных частиц вследствие холодной сварки, что и приводит, на наш взгляд, к наблюдаемому в экспериментах уменьшению средней скорости горения.

Приведенные выше рассуждения и формулы (7)–(9) дают упрощенное объяснение эффекту снижения скорости в рамках микрогетерогенной модели. Более точная формула получена аппроксимацией результатов компьютерного моделирования [35]:

$$u = \frac{10\alpha s L}{c\rho V} \exp\left(-3.9 \frac{c(T_{ign} - T_0)}{Q}\right). \quad (10)$$

Здесь α — коэффициент теплообмена на контакте, s — площадь контакта, V — объем ре-

акционной ячейки, T_{ign} — температура самовоспламенения ячейки, Q — тепловой эффект на единицу массы ячейки. Полагая, что s не зависит от размера ячейки, а $V = \pi L^3/6$ (шарообразные ячейки диаметром L), можно переписать (10) в виде

$$u = \frac{60\alpha s}{c\rho\pi L^2} \exp\left(-3.9 \frac{c(T_{ign} - T_0)}{Q}\right) \approx \frac{60\alpha s}{c\rho\pi L^2} \exp\left(-3.9 \frac{T_{ign} - T_0}{T_c - T_0}\right). \quad (11)$$

Для активированного состава соответственно

$$u_a \approx \frac{60\alpha s}{c\rho\pi L_a^2} \exp\left(-3.9 \frac{T_{ign}^a - T_0}{T_c - T_0}\right), \quad (12)$$

где L_a — размер реакционных ячеек после активации, T_{ign}^a — температура воспламенения активированного состава (для простоты мы пренебрегли изменениями формы частиц и свойств межчастичных контактов). Разделив (12) на (11), получаем

$$u_a = \left(\frac{L}{L_a}\right)^2 \exp\left(3.9 \frac{T_{ign} - T_{ign}^a}{T_c - T_0}\right) u. \quad (13)$$

Если после механоактивации размер композитных частиц увеличивается, а температура воспламенения уменьшается, то скорость горения будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, какой из двух сомножителей в правой части этого уравнения преобладает. Если более сильное влияние оказывает отношение квадратов размеров, то скорость уменьшится, если больше влияет экспонента — увеличится. На разных этапах активирования главный сомножитель может меняться, что приведет к сложной зависимости с одним или более экстремумами. Применим выражение (13) для хорошо изученной системы Ni—Al.

Экспериментально определенные в работах [17, 36] зависимости температуры воспламенения от продолжительности активирования порошков приведены на рис. 5, а. Температура горения состава Ni + Al равна 1911 K, состава 3Ni + Al — 1566 K [37]. Сложнее обстоит дело с зависимостью размера частиц от времени активирования, так как данных о форме такой зависимости в литературе нет. Имеются данные о распределении по размерам частиц порошковой смеси Ni + Al до и после активирования [38, 39]. Согласно этим данным распределения частиц по размерам имеют довольно сложный вид, с двумя и более максимумами. После 5 ÷ 8 мин обработки в планетарной мельнице размер частиц Ni/Al достигает 100 ÷ 400 мкм в зависимости от режима обработки. Для приблизительных оценок используем простую линейную зависимость $L_a(t_a)$, представленную прямой 4 на рис. 5, а. Подставляя данные из рис. 5, а в формулу (13), получаем расчетные зависимости относительной скорости горения от времени активирования, показанные на рис. 5, б. Эти кривые весьма похожи на соответствующие зависимости, определенные в экспериментах.

Третий подход к объяснению зависимости скорости горения от механического активирования базируется на конвективно-кондуктивной модели горения [24]. Идея этой

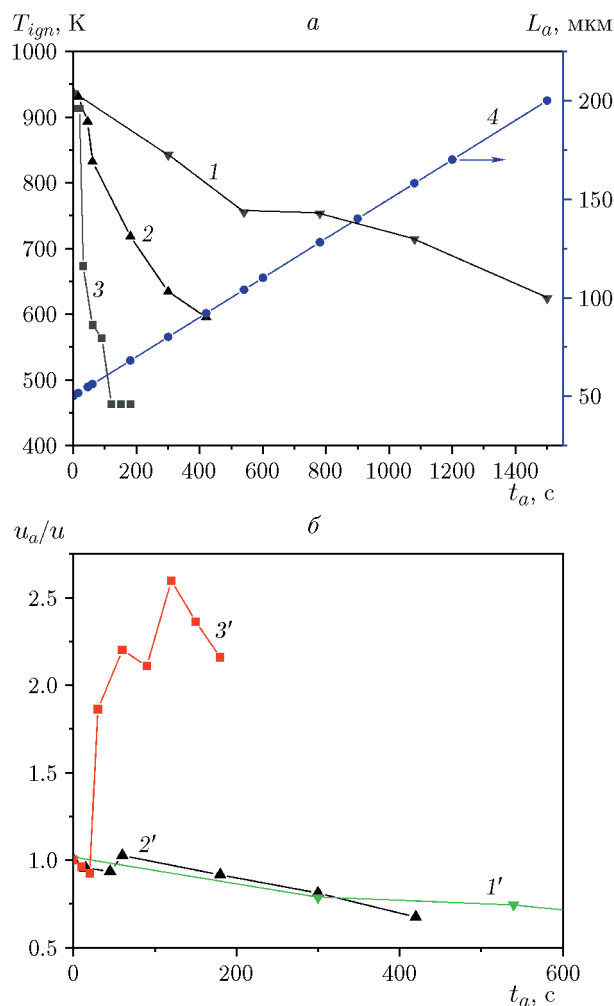


Рис. 5. Зависимость температуры самовоспламенения (а) и рассчитанная по формуле (13) зависимость относительной скорости горения (б) от времени активирования:

а: кривая 1 — Ni + Al, активация при 60g [17], 2 — Ni + Al, активация при 90g [17], 3 — 3Ni + Al [36], 4 — упрощенная зависимость размера частиц от времени активирования; б: 1' — Ni + Al, активация при 60g, 2' — Ni + Al, активация при 90g, 3' — 3Ni + Al

модели состоит в том, что предполагается формирование во фронте волны горения газонепроницаемого слоя расплава, который движется вместе с фронтом и влияет на скорость горения. Даже в так называемых безгазовых составах (Ni + Al, Ti + C и т. п.) имеются газифицирующиеся примеси, а также газ в порах образца, поэтому при прохождении волны горения давление газов в порах резко возрастает относительно внешнего давления. Согласно конвективно-кондуктивной модели возника-

ет также разность давлений газа по обе стороны упомянутого выше слоя расплава, которая действует на этот слой как на мембрану. Если давление выше перед слоем расплава (в исходной смеси), распространение волны горения тормозится; если давление выше за слоем расплава (в продукте), горение ускоряется. Скорость горения равна сумме двух составляющих: кондуктивной u_{cond} , экспоненциально зависящей от T_c , и конвективной u_{conv} , определяемой разностью давлений перед расплавом и за его слоем [24]:

$$\begin{aligned} u &= u_{cond} + u_{conv} = \\ &= u_{cond} + k(p_{gc} - p_{in}), \end{aligned} \quad (14)$$

где k — коэффициент пропорциональности, p_{gc} — давление газа за фронтом реакции, p_{in} — давление газа перед фронтом реакции. В настоящее время, к сожалению, отсутствуют результаты прямого измерения u_{cond} , k , p_{gc} и p_{in} , поэтому все эти величины являются произвольно задаваемыми параметрами. Естественно, что наличие четырех произвольных параметров позволяет объяснить любые закономерности горения, что и делается в работах, использующих данную модель для объяснения влияния механоактивации на скорость горения [12–14, 40–42]. Некоторое подтверждение этой модели дали результаты по увеличению скорости горения при спутной продувке газом (инертным или реакционным) порошковых и гранулированных смесей [43, 44]. Заметим, что структура гранулированных смесей напоминает структуру смесей механоактивированных, так как при обкатке порошков в планетарных мельницах образуются своего рода гранулы — композитные частицы. С другой стороны, постулаты конвективно-кондуктивной модели не согласуются с некоторыми экспериментальными результатами. В волне горения безгазовых составов действительно повышается давление примесных газов и давление газа, находящегося в порах образца, что приводит к удлинению [45], а иногда и к растрескиванию образцов с переходом горения в пульсирующий режим [46], но величина этого давления намного меньше, чем требуется для управления движением расплава в микроскопических каналах реакционной смеси или продукта. Дилатометрические измерения показали, что было достаточно давления $0.25 \div 0.3$ МПа (груз около 3 кг для

диаметра образца 12 мм), чтобы полностью подавить удлинение состава $Ti + C$, даже если он находился в кварцевой трубке и выход газа был затруднен [47]. Для свободно стоящих цилиндрических образцов, из которых газы выходили через боковую поверхность, требовалось на порядок меньшее давление [48]. Сравним эти результаты с оценками капиллярного давления расплавленного металла в порах образца по хорошо известной простой формуле

$$p_{cap} = 2\sigma/r,$$

где p_{cap} — давление силы смачивания, создаваемое жидкостью с поверхностным натяжением σ в капилляре радиуса r . Например, в смеси $Ti + C$ самые мелкие поры соразмерны частицам неплавящегося реагента — углерода (сажи), т. е. $r \approx 0.1$ мкм = 10^{-7} м; поверхностное натяжение жидкого титана при 2000 К равно 1.46 Н/м [49]. Следовательно, капиллярное давление расплава титана в мелких порах достигает примерно 30 МПа. Этого более чем достаточно, чтобы уравновесить давление примесных газов, и это на 2–3 порядка больше экспериментально измеренного дилатометрами давления в этой системе.

Тот факт, что порошковые частицы более легкоплавких реагентов плавятся и превращаются в капли расплава, который растекается в окрестности частицы под действием сил поверхностного натяжения, не вызывает сомнений. Но формирование сплошного газонепроницаемого слоя расплава, который движется вместе с фронтом горения, не нашло пока убедительных подтверждений. Нет ответа на вопрос, куда исчезает движущийся вместе с фронтом горения слой металлического расплава, когда горение достигает края образца. Поверхность, на которую вышла волна горения, должна быть металлизирована или, по крайней мере, обогащена металлическим реагентом, но такие данные неизвестны. Не удалось пока и зарегистрировать слой расплава в процессе горения с помощью микровидео- или фотосъемки. Хотелось бы надеяться, что ответы на эти вопросы будут получены в ближайшем будущем.

Можно констатировать, что в настоящее время микрогетерогенная модель дает наиболее адекватное объяснение зависимости скорости горения от предварительного механического активирования.

3. О ВЛИЯНИИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ

Представление о том, что обработанные в шаровых мельницах порошки аккумулируют в своей структуре дополнительную энергию, полученную при механическом воздействии, имеет глубокие корни. Еще «отец» механохимии Мэттью Кэри Ли в конце XIX в. выдвинул предположение, что механическая энергия может превращаться в химическую и сохраняться в веществе [50]. Эта идея получила развитие и конкретизацию в 80–90-х годах XX в. [51–53]. Было рассмотрено накопление энергии за счет образования центров хемосорбции и парамагнитных дефектов, полиморфных превращений, накопления упругих напряжений, увеличения удельной поверхности межфазных и межзеренных границ, аморфизации структуры и формирования пересыщенных твердых растворов. Подробный разбор этих вопросов представлен в обзоре [54]. Здесь мы остановимся только на влиянии механической активации на температуру горения.

Ключевым вопросом является соотношение «накопленной» в реакционной среде энергии и тепловыделения химической реакции. Как показано выше (см. рис. 1), в настоящее время нет надежных экспериментальных данных о превышении адиабатической температуры горения, рассчитанной только с учетом энергии химической реакции. Но есть ли принципиальная возможность в процессе механической обработки аккумулировать в твердых реагентах дополнительную энергию, сопоставимую с химической? Если энергия накапливается дефектами кристаллической структуры (включая границы между кристаллитами), то максимально она будет накапливаться в структуре, состоящей из одних дефектов, т. е. твердое вещество перейдет в аморфное состояние. Чистые металлы, аморфизуясь при длительном размоле, аккумулируют энергию до нескольких килоджоулей на моль [55]. Длительный размол интерметаллида Ni_3Al позволил накопить до 22 кДж/моль, которые при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обработанного порошка проявились в виде двух экзотермических пиков (413 К и 593 К) [56]. В течение первых 15 ч размола количество аккумулированной энергии возрастало почти линейно со временем, а затем оставалось на постоянном уровне вплоть до 50 ч обработки в шаровой мельнице.

Тепловыделение экзотермической реакции горения при синтезе из элементов традиционных СВС-продуктов типа NiAl или TiC составляет $100 \div 200$ кДж/моль. Следовательно, механическое активирование теоретически может добавить к химическому теплу еще $10 \div 20$ %, что, несомненно, должно сказаться на температуре горения. Эта величина близка к теплоте девитрификации, т. е. переходу аморфного металлического сплава (так называемого металлического стекла) в кристаллическое состояние. Сравнительно недавно было показано, что одной лишь теплоты девитрификации достаточно, чтобы по лентам из аморфных сплавов CuAl , $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ и др. распространялась волна взрывной кристаллизации [57, 58]. Перепад температур во фронте этой волны ($150 \div 200$ К) на порядок меньше перепада температур в волне безгазового горения, но эта волна имеет другие характерные особенности, которые позволяют сравнить ее с волнами горения: уникальность и постоянство скорости распространения, независимость этой скорости от метода инициирования, наличие автоколебательных режимов [59, 60]. Почему же в механоактивированных порошковых составах не было замечено превышения температурой горения адиабатического значения? Вероятное объяснение этого в том, что обработка в планетарных шаровых мельницах в течение десятков часов, которая необходима для аккумулирования заметной дополнительной энергии, неприменима для реакционных составов. Как было показано в первой части данного обзора, самовоспламенение высокоэкзотермических порошковых составов происходит значительно раньше, иногда через $5 \div 7$ мин размола, с образованием инертных продуктов реакции уже в размольном барабане. Заметное количество дополнительной энергии удалось аккумулировать в низкокалорийных составах $3\text{Ni} + \text{Al}$, $\text{Ti} + 0.17\text{C}$, $\text{Nb} + \text{Al}$, $3\text{Ti} + \text{Al}$ [61], $\text{TiNi} + 1.1\text{C}$ и $\text{Ni}_3\text{Al} + 1.2\text{Si}$ [62], а также $\text{W} + \text{C}$ [63], которые реагировали в режиме теплового взрыва. В работах [61, 62] утверждается, что всего за 3 мин обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 при ускорении $40g$ смесь $3\text{Ni} + \text{Al}$ аккумулирует 19.67 кДж/моль, т. е. почти 13 % от энтальпии образования продукта химического взаимодействия в данном составе. Такой вывод сделан на основании результатов ДСК в калориметре NETZSCH DSC 204F1 Phoenix, получен-

ных при нагреве со скоростью 10 К/мин, которые показали наличие экзотермического пика в диапазоне $450 \div 560$ К. Так как образование первого продукта реакции (NiAl_3) наблюдалось после отжига в печи при температуре 600 К, был сделан вывод, что полученный в калориметре низкотемпературный пик имеет не химическую природу, а обусловлен отжигом дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации при механической активации, т. е. «эта часть тепловыделения в первом приближении и является запасенной при механоактивации энергией» [61]. Однако необходимо заметить, что данная энергия никак не проявляет себя в режиме теплового взрыва: максимальная температура, достигаемая при тепловом взрыве, уменьшается с увеличением времени активации. Как отмечает сам автор [61], «несмотря на аккумуляцию образцов во время механоактивации части подводимой механической энергии, пока не найдены составы, в которых экспериментальные значения T_{max} теплового взрыва превышали бы значения адиабатической температуры реакции». Такие условия не найдены и сейчас. Это заставляет рассмотреть два альтернативных объяснения наблюдаемых эффектов. Первый — накопление дополнительной энергии, которая выделяется при небольшом нагреве вследствие отжига дефектов и микронапряжений, как предложено в [61]. Второй — снижение энергии активации вследствие образования зародышей продуктов, рассмотренное в первой части данного обзора. Оба предположения объясняют снижение температуры воспламенения, но первое предполагает при этом рост тепловыделения и максимальной температуры, а второе — снижение максимальной температуры горения или теплового взрыва. В обоих случаях триггером горения или теплового взрыва в активированных составах являются твердофазные низкотемпературные процессы — отжиг дефектов или твердофазная реакция в активных центрах. Примечательные результаты были получены при исследовании теплового взрыва смеси W—C: всего лишь после 4 мин обработки этой смеси в мельнице АГО-2 была получена максимальная температура теплового взрыва 1623 К [63], что почти в два раза больше адиабатической температуры горения, теоретически возможной для этого состава (943 К). После 5 мин механоактивации максимальная температура составляла

1613 ± 15 К, а продуктом реакции был однофазный WC. На основании этой экспериментально измеренной температуры была сделана оценка теплоты реакции, которая оказалась на 40.15 кДж/моль больше, чем теплота реакции $W + C = WC$. Однако с выводом о том, что эту энергию можно считать запасенной образом в результате 5 мин механоактивации, трудно согласиться. Как показано в той же работе [63], тепловой взрыв начинался при температуре $T_{ign} = 1223$ К, следовательно, эту температуру следует брать в качестве начальной при расчете адиабатической температуры (пренебрегая выгоранием на стадии нагрева). Термодинамический расчет с начальной температурой 1223 К дает значение адиабатической температуры 1601 К, которое хорошо согласуется с измеренными в [63] величинами без предположения о накопленной дополнительной энергии. Тем не менее вопрос остается открытым, так как нет объяснения тому факту, что тепловой взрыв не происходил при времени активации менее 4 мин. Можно предположить, что для неактивированных или слабо активированных составов W—C температура начала теплового взрыва превышала максимальную температуру индукционного нагрева смеси 1673 К, которая была достигнута в работе [63]. Действительно, как отмечалось в первой части нашего обзора [1], в неактивированных смесях температура воспламенения часто близка к температуре плавления металлического реагента, которая для вольфрама чрезвычайно высока (3695 К). Окончательный ответ могут дать дополнительные экспериментальные исследования этой системы.

Если механическая энергия накапливается в дефектах атомно-кристаллической и микроструктуры реагентов, она должна быть заметна и при активации отдельных элементарных порошков. Такие данные были получены для элементарных порошков никеля [64] и алюминия [65]. Установлена прямая связь между размерами кристаллитов, которые уменьшаются вследствие механической обработки порошков в шаровых мельницах, и количеством накопленной порошком энергии. Порошок Ni с размером кристаллитов 20 нм аккумулирует 1.0 кДж/моль; эта величина возрастает до 5.1 кДж/моль при размере кристаллитов 12 ± 3 нм после 40 ч обработки в мельнице, а при дальнейшем увеличении времени обработки количество запасенной энергии резко

падает [64]. Похожее поведение зафиксировано для порошка алюминия: запасенная энтальпия сначала увеличивалась и достигала максимума $630 \text{ Дж/г} = 23 \text{ кДж/моль}$ при размере кристаллитов 24 нм (10 ч размол), а затем резко падала [65]. Абсолютное значение запасенной энтальпии 23 кДж/моль вызывает сомнения, так как оно в два раза превосходит удельную теплоту плавления алюминия (215% от теплоты плавления). Это противоречит данным других работ. В обзоре [64] приводятся следующие максимальные значения запасенной энтальпии: для Al — $43 \pm 7 \%$ от теплоты плавления, для Ni — $25 \pm 4 \%$, для других металлов (Ir , Rh , Pd , Cu) — $11 \div 39 \%$ относительно теплоты плавления соответствующего металла. Возможность аккумулировать в структуре твердого тела энергию, превышающую теплоту плавления, и при этом не расплавить его, на наш взгляд, требует тщательной проверки. Таким образом, в настоящее время нет окончательного ответа на вопрос о максимально возможной дополнительной энергии, сохраняемой в реакционной смеси после механической активации, и о влиянии этой энергии на температуру горения. Эта интересная и непростая проблема требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В состоящем из двух частей обзоре рассмотрены экспериментальные данные о влиянии предварительного механического активирования на температуру воспламенения, скорость и максимальную температуру горения порошковых составов, а также предложенные для их объяснения теоретические модели. Основное внимание уделено СВС-составам. Анализ имеющихся на сегодняшний день данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Механическое активирование приводит к существенному снижению температуры воспламенения. Это объясняется формированием активных точек — зародышей зерен продуктов горения, что приводит к снижению энергии активации реакции. Твердотельная реакция начинается в активных точках при температуре много ниже температур плавления реагентов и служит триггером для инициирования основной экзотермической реакции горения.

2. Экспериментальные зависимости скорости горения от времени активирования носят сложный характер. Скорость может увеличиваться, уменьшаться, проходить через макси-

мум или минимум в зависимости от состава, режимов активирования, пористости и других параметров. Общепризнанного объяснения этим зависимостям пока не получено. Лучше всего они описываются в рамках микрогетерогенной модели, согласно которой средняя скорость горения зависит от условий теплопередачи на контактах между частицами. Согласно классической гомогенной модели скорость распространения волны горения определяется скоростью химического тепловыделения и должна увеличиваться по мере активирования состава. Кондуктивно-конвективная модель позволяет качественно объяснить как увеличение, так и уменьшение скорости горения, но содержит параметры, которые трудно или невозможно определить из независимых экспериментов.

3. Интенсивная механическая обработка в планетарных мельницах позволяет аккумулировать в порошковых смесях дополнительную энергию порядка нескольких процентов от энтальпии химической реакции. Для слабокалорийных смесей есть данные о накоплении 20% энергии от химической реакции, которые нуждаются в проверке. Наблюдаемые при низких температурах экзотермические процессы могут быть объяснены как отжигом дефектов структуры, в которых накапливается механическая энергия, так и твердотельной реакцией в активных точках (см. § 1).

Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования требуются для решения очерченных в данном обзоре проблем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Институту структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН (номер госрегистрации 1021071612847-0-1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С. Зажигание и горение механически активированных порошковых составов (Обзор). I. Зажигание // Физика горения и взрыва. — 2024. — Т. 60, № 5. — С. 3–13. — DOI: 10.15372/FGV2023.9324. — EDN: KDMNBW.

2. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78. — EDN: IBYTPH.
3. Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
4. Корчагин М. А., Дудина Д. В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71. — EDN: OIHGPJ.
5. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z. A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // J. Mater. Sci. — 2004. — V. 39. — P. 5227–5230. — DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039215.28545.2f.
6. Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U., Doppiu S., Cocco G. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb–Si system // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17, N 8. — P. 1992–1999. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0295.
7. Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U., Doppiu S., Cocco G., Munir Z. A. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta–Si system // J. Alloys Compd. — 2004. — V. 385, N 1-2. — P. 269–275. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.142.
8. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Cocco G., Monagheddu M., Bertolino N., Munir Z. A. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti–Si system // J. Mater. Res. — 2001. — V. 16, N 4. — P. 1074–1082. — DOI: 10.1557/JMR.2001.0149.
9. Gras Ch., Vrel D., Gaffet E., Bernard F. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo–Si system // J. Alloys Compd. — 2001. — V. 314, N 1-2. — P. 240–250. — DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01221-4.
10. Yang Y., Lin Z.-M., Li J.-T. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — V. 29, N 1. — P. 175–180. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.013.
11. Шевченко А. А., Долгобородов А. Ю., Кириленко В. Г., Бражников М. А. Скорость детонации механоактивированных смесей перхлората аммония с алюминием // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 103–113. — DOI: 10.15372/FGV20170410. — EDN: ZBNFFP.
12. Кочетов Н. А. Влияние содержания титана и механической активации на горение в системе Ni–Al–Ti // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 6. — С. 32–41. — DOI: 10.15372/FGV20210604. — EDN: LSSMLL.
13. Кочетов Н. А., Сычев А. Е. Влияние содержания SiO₂ и механической активации на горение системы Ni–Al–SiO₂ // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 32–39. — DOI: 10.15372/FGV20200502. — EDN: AUPAAP.
14. Сеплярский Б. С., Кочетов Н. А., Кочетков Р. А. Влияние механической активации на скорость горения прессованных образцов и образцов насыпной плотности из смеси Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 59–64. — DOI: 10.15372/FGV20160308. — EDN: VZYKFJ.
15. Shkodich N. F., Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Sachkova N. V., Neder R. B., Magerl A. Effect of mechanical activation on ignition and combustion of Ti–BN and Ti–SiC–C blends // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — V. 20, N 3. — P. 191–199. — DOI: 10.3103/S1061386211030113.
16. Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N. V., Boyarchenko O. D. Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2013. — V. 22, N 4. — P. 210–216. — DOI: 10.3103/S1061386213040067.
17. Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A. A., Mukasyan A. S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // J. Alloys Compd. — 2013. — V. 577. — P. 600–605. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.114.
18. 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. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59. — EDN: OJMHAR.
19. Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Гринчук П. С., Рабинович О. С., Сачкова Н. В., Бернар Ф. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Часть I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70. — EDN: NXZVUR.
20. Апин А. Я. О детонации и взрывном горении взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. — 1945. — Т. 50. — С. 285–288.
21. Bockmomm B. S., Pantoya M. L., Son S. F., Asay B. W., Mang J. T. Combustion velocities

- and propagation mechanisms of metastable interstitial composites // *J. Appl. Phys.* — 2005. — V. 98, N 6. — 064903. — DOI: 10.1063/1.2058175.
22. Asay B. W., Son S. F., Busse J. R., Oswald D. M. Ignition characteristics of metastable intermolecular composites // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2004. — V. 29, N 4. — P. 216–219. — DOI: 10.1002/prep.200400049.
 23. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 3–30. — EDN: MRMKMV.
 24. Алымов М. И., Рубцов Н. М., Сеплярский Б. С. Волны горения в конденсированных средах: иницирование, критические явления, размерные эффекты. — М.: РАН, 2020. — Гл. 3. Горение конденсированных веществ. Кондуктивно-конвективный механизм. — С. 139–207.
 25. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // *Журн. физ. химии.* — 1938. — Т. 12, № 1. — С. 100–105.
 26. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. А., Махвиладзе Д. В., Либрович А. Б. Математическая теория горения. — М.: Изд-во АН СССР, 1980.
 27. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
 28. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // *Докл. АН СССР.* — 1972. — Т. 204, № 5. — С. 1139–1142.
 29. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // *Физика горения и взрыва.* — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 202–212.
 30. Рогачев А. С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 38–47. — EDN: OJMNHT.
 31. Рогачёв А. С., Мукасян А. С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 66–76. — EDN: TJHZIB.
 32. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. — М.: Физматлит, 2012.
 33. Рогачев А. С., Вадченко С. Г., Кочетов Н. А., Рогачев С. А., Умаров Л. М. О зависимости скорости горения СВС-составов от микроструктуры среды // *Горение и плазмохимия.* — 2016. — Т. 14, № 4. — С. 294–301. — EDN: ZDBBFV.
 34. Рогачев С. А. Математическое моделирование горения структурно неоднородных сред при фильтрационном подводе активных газов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Черноголовка, 2013.
 35. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах // *Докл. АН.* — 1999. — Т. 365, № 6. — С. 788–791.
 36. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53. — EDN: LHMHWZ.
 37. Итин В. И., Найборошенко Ю. С. Высоко-температурный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
 38. Shkodich N. F., Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Sachkova N. V., Chassagnon R. Reactivity of mechanoactivated Ni–Al blends // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2012. — V. 21, N 2. — P. 104–109. — DOI: 10.3103/S1061386212020100.
 39. Kochetov N. A., Vadchenko S. G. Mechanically activated SHS of NiAl: effect of Ni morphology and mechanoactivation conditions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2012. — V. 21, N 1. — P. 55–58. — DOI: 10.3103/S1061386212010086.
 40. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Влияние начальной температуры и механической активации на режим и закономерности синтеза в системе $\text{Ti} + \text{Al}$ // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 3. — С. 69–77. — DOI: 10.15372/FGV20200307. — EDN: IWKJCL.
 41. Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С. Влияние примесных газов на горение механически активированной смеси $\text{Ni} + \text{Al}$ // *Хим. физика.* — 2022. — Т. 41, № 1. — С. 42–47. — DOI: 10.31857/S0207401X22010071. — EDN: ZQOZNA.
 42. Kochetov N. A., Seplyarskii B. S. Combustion of Ti–Al mixtures: Influence of preheating, mechanical activation, and burning mode // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2020. — V. 29, N 1. — P. 26–30. — DOI: 10.3103/S1061386220010057.
 43. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $\text{Ti} + x\text{C}$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа // *Хим. физика.* — 2017. — Т. 36, № 9. — С. 21–31. — DOI: 10.7868/S0207401X17090126. — EDN: ZFQYZT.
 44. Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И. Исследование механизмов увеличения скорости горения разбавленных гранулированных смесей $\text{Ti} + \text{C}$ при варьировании величины спутного потока газа //

- Хим. физика. — 2020. — Т. 39, № 1. — С. 31–38. — DOI: 10.31857/S0207401X20010136. — EDN: ZOZMRI.
45. **Камынина О. К., Рогачев А. С., Умаров Л. М.** Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 69–73. — EDN: ONUNYF.
46. **Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A.** Mechanisms of pulsating combustion during synthesis of advanced materials // *AIChE J.* — 1999. — V. 45, N 12. — P. 2580–2585. — DOI: 10.1002/aic.690451214.
47. **Вадченко С. Г., Мержанов А. Г., Мукасян А. С., Сычев А. Е.** Влияние одноосного нагружения на макрокинетику горения безгазовых систем // Докл. АН. — 1994. — Т. 337, № 5. — С. 618–621.
48. **Камынина О. К., Рогачев А. С., Сычев А. Е., Умаров Л. М.** Механизм и динамика формирования пористого продукта в волне СВС // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2003. — № 6. — С. 69–74.
49. **Физические величины: справочник / И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов (ред.).** — М.: Энергоатомиздат, 1991.
50. **Takacs L. M.** Carey Lea, the father of mechanochemistry // *Bull. Hist. Chem.* — 2003. — V. 28, N 1. — P. 26–34.
51. **Бутягин П. Ю.** Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах // *Успехи химии.* — 1984. — Т. 53, № 11. — С. 1769–1789.
52. **Butyagin P. Yu., Pavlichev I. K.** Determination of energy yield of mechanochemical reactions // *Reactivity Solids.* — 1986. — V. 1, N 4. — P. 361–372. — DOI:10.1016/0168-7336(86)80027-4.
53. **Бутягин П. Ю.** Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* — 1994. — Т. 63, № 12. — С. 1031–1043.
54. **Рогачев А. С.** Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // *Успехи химии.* — 2019. — Т. 88, № 9. — С. 875–900. — DOI: 10.1070/RCR4884. — EDN: OFLDZU.
55. **Koch C. C.** Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities // *Nanostruct. Mater.* — 1997. — V. 9, N 13. — P. 13–22. — DOI: 10.1016/S0965-9773(97)00014-7.
56. **Koch C. C.** Amorphization by mechanical alloying // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1990. — V. 117–118, Pt 2. — P. 670–678. — DOI: 10.1016/0022-3093(90)90620-2.
57. **Рогачев А. С., Вадченко С. Г., Шукин А. С., Ковалев Д. Ю., Аронин А. С.** Самораспространяющиеся волны кристаллизации в аморфном сплаве TiCu // Письма в ЖЭТФ. — 2016. — Т. 104, № 9–10. — С. 740–744. — EDN: XACCHP.
58. **Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Shchukin A. S.** SHS reaction and explosive crystallization in thin films: resemblance and distinction // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2017. — V. 26, N 1. — P. 44–48. — DOI: 10.3103/S1061386217010095.
59. **Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Aronin A. S., Rouvimov S., Nepapushev A. A., Kovalev I. D., Baras F., Politano O., Rogachev S. A., Mukasyan A. S.** Self-propagating waves of crystallization in metallic glasses // *Appl. Phys. Lett.* — 2017. — V. 111, N 9. — 093105. — DOI: 10.1063/1.4985261.
60. **Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Aronin A. S., Shchukin A. S., Kovalev D. Yu., Nepapushev A. A., Rouvimov S., Mukasyan A. S.** Self-sustained exothermal waves in amorphous and nanocrystalline films: A comparative study // *J. Alloys Compd.* — 2018. — V. 749. — P. 44–51. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.255.
61. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86. — DOI: 10.15372/FGV20150509. — EDN: UMUIJF.
62. **Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Дудина Д. В., Бохонов Б. Б., Булина Н. В.** Эффект Хедвала при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в механически активированных составах // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 6. — С. 8–19. — DOI: 10.15372/FGV20210602. — EDN: WAOFBA.
63. **Корчагин М. А., Булина Н. В.** Сверхадиабатический режим теплового взрыва в механически активированной смеси вольфрама с сажей // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 112–121. — DOI: 10.15372/FGV20160213. — EDN: VVYHUV.
64. **Eckert J., Holzer J. C., Krill C. E., III, Johnson W. L.** Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition // *J. Mater. Res.* — 1992. — V. 7, N 7. — P. 1751–1761. — DOI: 10.1557/JMR.1992.1751.
65. **Bonetti E., Valdre G.** Anelastic and thermal properties of nanostructured aluminium prepared by mechanical attrition // *Philos. Mag. B.* — 1993. — V. 68, N 6. — P. 967–977. — DOI: 10.1080/13642819308217954.

Поступила в редакцию 15.08.2023.

После доработки 11.09.2023.

Принята к публикации 11.10.2023.