

УДК 546/536.4

## ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ (ОБЗОР). I. ЗАЖИГАНИЕ

А. С. Рогачёв

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

Выполнен критический обзор экспериментальных результатов и теоретических моделей по влиянию механического активирования на зажигание порошковых смесей в процессах безгазового и фильтрационного горения, а также на зажигание составов термитного типа. Показано, что все имеющиеся данные однозначно указывают на повышение чувствительности порошковых составов к термическому инициированию, но в случае ударного инициирования чувствительность увеличивается не всегда. Изменение чувствительности обусловлено совокупным действием двух факторов — улучшением контакта реагентов и снижением энергии активации химической реакции. В обзоре предложено использовать фактор механического активирования, учитывающий изменение площади контакта и энергии активации, для описания чувствительности активированных составов.

Ключевые слова: зажигание, предварительное механическое активирование, СВС, термиты, чувствительность к нагреву и удару.

DOI 10.15372/FGV2023.9324

EDN KDMNBW

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что обработка реакционно-способных порошковых смесей в шаровых планетарных мельницах, вибрационных мельницах и других устройствах с целью механического активирования оказывает существенное влияние на процессы зажигания и горения этих составов. Этот факт подтвержден множеством экспериментальных исследований, результаты которых были собраны и проанализированы в ряде обзоров [1–10] и монографий [11–14]. Однако данные о характере и знаке этого влияния остаются противоречивыми. Например, линейная скорость распространения волны горения и температура горения могут как возрастать, так и уменьшаться вследствие механического активирования горючего состава; наблюдаются также немонотонные зависимости скорости горения от продолжительности активации. Консенсус имеется лишь относительно температуры инициирования горения, которая практически всегда снижается после активирования смеси, но механизм этого явления еще не получил исчерпывающего объяснения.

Задача данной работы состоит в том, чтобы на основе имеющихся в литературе экспериментальных данных, включая самые новые,

выявить наиболее достоверно установленные закономерности влияния механического активирования на параметры зажигания и горения (скорость волны горения  $u$ , температуру инициирования горения  $T_{ign}$ , температуру горения  $T_c$ , энергию активации  $E$ , минимальную энергию зажигания  $q$  и др.), а также выбрать наиболее вероятные объяснения этих закономерностей. Рассмотрены три класса процессов горения: безгазовое горение, горение систем твердое — газ и горение термитных составов. Первые два являются разновидностями самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Термитные смеси также могут использоваться для синтеза материалов и трактоваться как одно из направлений СВС [15], но здесь будут рассмотрены в основном термиты, которые не предназначены для синтеза материалов.

В первой части критического обзора рассмотрено влияние предварительного механического активирования на зажигание порошковых смесей нагревом или ударом. Во второй части рассмотрено влияние механоактивации на линейную скорость волны горения, температуру горения, а также на микроскопические механизмы распространения горения в активированных составах.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ЗАЖИГАНИЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ

Процесс зажигания принято характеризовать тремя основными параметрами: температурой воспламенения, минимальной энергией зажигания и временем задержки зажигания (периодом индукции) [16, 17]. Все они являются не константами смеси, а кинетическими параметрами, зависящими от внешних условий, прежде всего от темпа нагрева реакционного состава. Сравнение этих параметров для активированных и неактивированных составов возможно только при одинаковых условиях испытаний. Наиболее полно исследовано в настоящее время влияние механоактивации на температуру воспламенения  $T_{ign}$ , которая измеряется в условиях линейного (или близкого к линейному) внешнего нагрева, так, как показано на рис. 1. Значение  $T_{ign}$  определяется по точке резкого ускорения саморазогрева (возрастание производной температуры по времени) вследствие тепловыделения экзотермической реакции.

Темп линейного нагрева варьируется в зависимости от методики: для методов самовоспламенения малых образцов [18], электротермографии [19] и электротеплового взрыва [20, 21] он имеет порядок  $10 \div 100$  К/с ( $600 \div 6000$  К/мин), в то время как для метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) типична гораздо меньшая скорость нагрева — в диапазоне  $1 \div 100$  К/мин. Для сравнения данных, полученных при разных скоростях нагрева, удобно использовать безразмерную величину  $T_{ign}/T_{ign}^0$  — отношение температуры инициирования экзотермической

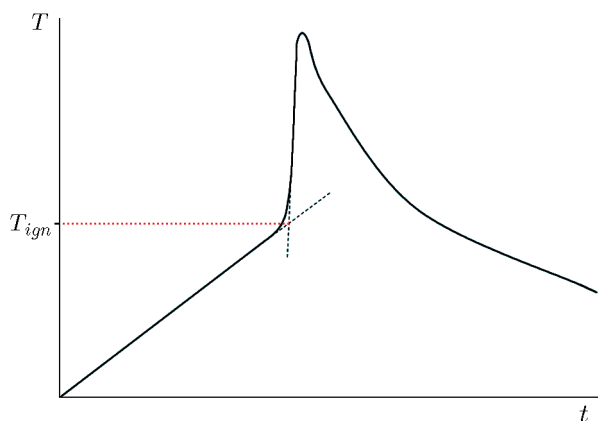


Рис. 1. Определение температуры воспламенения при линейном нагреве

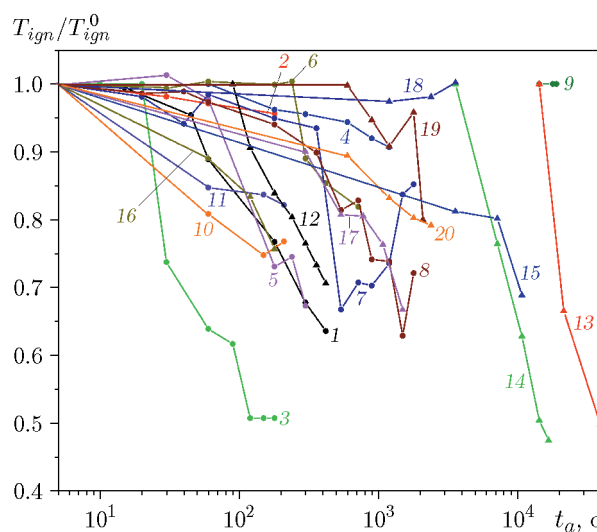


Рис. 2. Температура воспламенения активированного состава, нормированная на температуру воспламенения исходного состава до активирования (или при минимальном времени активирования) в зависимости от времени активирования:

1 — Ni + Al (90g) [22], 2 — Ti + Si [18],  
3 — 3Ni + Al [23], 4 — SiO<sub>2</sub> + Al [24],  
5 — Ti + Ni [18], 6 — Ti + Al [18],  
7 — Ti + SiC + C [18], 8 — Ti + BN [18],  
9 — Mo + 2Si [25], 10 — 2Ti + Co + Al [26],  
11 — Ti + 2Co + Al [26], 12 — Ti + 0.17C [27],  
13 — Ti + C [28, 29], 14 — Ti + 0.43C [28, 29],  
15 — Nb + 3Al [30], 16 — 5Ti + 3Si [31],  
17 — Ni + Al (60g) [22], 18 — Ni + Al (30g) [22],  
19 — Ni + Al (8g) [22], 20 — Ni + Al (в гептане) [32]

ской реакции (самовоспламенения) активированного состава к аналогичной температуре исходного состава до активации. Результаты такого сравнения представлены на рис. 2 по данным работ [6, 14, 18, 22–32]. Как отмечалось во введении, практически все исследования показали уменьшение температуры инициирования горения в результате механоактивации, т. е. возрастание чувствительности в активированных составах. Этот эффект сильно зависит от интенсивности активации, что особенно наглядно было показано для состава Ni—Al [22]. При малых скоростях планетарной мельницы и малых ускорениях (8g) температура  $T_{ign}$  не снижается даже после длительной обработки состава, но по мере увеличения скорости мельницы и ускорения (от 30 до 90g) снижение значения  $T_{ign}$  происходит всё быстрее и становится всё существеннее. Об отсутствии зависимости  $T_{ign}$  от про-

должительности механического активирования  $t_a$  ранее сообщалось для системы Mo—Si [25]. По-видимому, это объясняется тем, что активация проводилась в вибрационной мельнице SPEX 8000, которая менее эффективна при активации горючих составов по сравнению с планетарными высокоэнергетическими мельницами. Исключение из этого правила получено недавно для смесей Ti—C—Al [33]: несмотря на высокоэнергетичную обработку в планетарной мельнице (20 мин при 755 об/мин, 40g) значение  $T_{ign}$  находилось в диапазоне 659 ÷ 672 °C, что характерно для неактивированных составов с алюминием, таких как Ni—Al, Ti—Al и др. [34]. Впрочем, сравнение с температурой зажигания составов Ti—C—Al до активирования в работе [33] не проводилось, поэтому невозможно судить о том, изменилась ли эта величина вследствие механоактивации, или она совпадает с характеристикой неактивированного состава.

Логично ожидать, что температура самовоспламенения, минимальная энергия зажигания и энергия активации горения будут коррелировать между собой, так как все эти величины обозначают некоторый энергетический порог, который необходимо преодолеть горючей смеси перед самовоспламенением. Следовательно, важнейший кинетический параметр, энергия активации реакции горения  $E$ , должен быть непосредственно связан с  $T_{ign}$ : чем ниже значение  $E$ , тем ниже  $T_{ign}$ . Методом электро-теплового взрыва для системы Ti—Si была даже получена линейная зависимость этих величин [31]:

$$T_{ign} = a + bE, \quad (1)$$

где  $a = 815 \pm 10$  K,  $b = 2.04 \pm 0.04$  K · моль/кДж. Эта зависимость хорошо выполняется в диапазонах  $T_{ign} = 1100 \div 1500$  K и  $E = 150 \div 340$  кДж/моль. Весьма низкое значение  $E = 95 \pm 5$  кДж/моль измерено для механоактивированных составов системы Ti—C [28]. Снижение  $E$  на 40 % отмечалось в механоактивированных смесях Mo—Si по сравнению с аналогичными составами без активации [25], несмотря на то, что в этой работе не зафиксировано снижения  $T_{ign}$ . При исследовании электро-теплового взрыва в системе Ni—Al получено уменьшение  $E$  от двух до пяти раз благодаря механоактивации, при этом  $T_{ign}$  снизилась с 960 до 575 K [35, 36]. Динамический рентгено-фазовый анализ показал, что продукт реакции

NiAl начинает образовываться уже при 660 K [36, 37].

Снижение температуры зажигания и времени его задержки вследствие механического активирования отмечалось также для термитных составов. Например, состав Al + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без активации не инициировался вплоть до температуры 1033 K, после активирования в течение 6 мин температура инициирования составила 583 K, после 12 мин — 540 K, а после 15 мин активации стала вновь увеличиваться вследствие того, что реакция частично проходила уже во время механической обработки в планетарной мельнице [38]. Задержка зажигания сокращалась при уменьшении температуры инициирования. Сокращение задержки зажигания после механоактивирования отмечалось также для системы Al—CuO [39].

Повышение чувствительности некоторых механоактивированных составов наблюдалось и при инициировании реакции ударом. Было замечено, что механически активированные СВС-составы 80 % (Ti + 2B) + 20 % Al инициируются ударником и ударной волной значительно легче, чем аналогичные составы без активации [40]. Для системы Ni—Al было проведено сравнение теплового и ударного инициирования смесей с разной микроструктурой [41, 42]. Скорость ударника варьировалась в диапазоне 715 ÷ 1070 м/с. Эксперименты показали, что механоактивация данного состава существенно повышает его температурную чувствительность ( $T_{ign}$  снижалась до 493 K), но слабо влияет на чувствительность к удару: инициировать эти смеси не удалось. Высокоскоростная съемка в видимом и инфракрасном диапазоне выявила образование мгновенных очагов экзотермической механохимической реакции при соударении ударника с образцом, но волна горения из этих очагов не распространялась. Для сравнения были приготовлены смеси из нанопорошков Ni (80 ÷ 150 нм) и Al (80 нм), которые воспламенялись при ударе и полностью сгорали, хотя к тепловому зажиганию они были менее чувствительны и имели весьма высокую температуру самовоспламенения  $T_{ign} = 872$  K [42]. В механоактивированной порошковой смеси бора и нитрида титана, помещенной в капсулу сохранения, с помощью ударной волны удалось не только запустить практически мгновенную экзотермическую реакцию (продолжительность 0.1 ÷ 5.0 мкс), но и получить редкую кубическую модификацию

нитрида бора [43]. Аналогичным методом были инициированы реакции  $3B + ZrN \rightarrow BN + TiB_2$ ,  $3B + Cr_2N \rightarrow BN + 2CrB_2$  и  $B + GaN \rightarrow BN + Ga$  [44].

Для термитных составов  $CuO-Al$  обнаружено, что предварительная механоактивация не оказывает заметного влияния на динамику разлета продуктов горения при ударном инициировании [45]. Было высказано предположение, что ударное нагружение приводит к активации химической реакции на поверхности контакта частиц металла и окислителя, превышающее эффект предварительной механоактивации. Это предположение согласуется с моделью ударного инициирования механоактивированных порошковых смесей, которая рассматривает сверхзвуковое распространение волны энерговыделения в таких смесях как разновидность детонации [46].

Данных о влиянии механоактивации на зажигание и горение систем твердое — газ относительно немного. Следует упомянуть раннюю работу [47], в которой было обнаружено возрастание скорости горения и существенное снижение температуры самовоспламенения гибридной системы  $Ti-N_2$  после обработки титанового порошка в шаровой мельнице. Использовалась обычная шаровая мельница, установленная на вальцах, а время обработки достигало 120 ч. Более интенсивная активация порошка  $Ti$  в планетарной мельнице при (960 об/мин) в среде азота привела к инициированию горения непосредственно в мельнице; полное превращение в  $TiN$  было достигнуто после 94 мин размола [48]. Интересные результаты по механоактивации получены для системы  $Si-NH_4Cl-N$  при синтезе нитрида кремния [49] и системы  $Si-Al-O-N$  при синтезе сиалонов [50, 51]. Ранее было установлено, что для полного сгорания кремния в азоте требуются давление азота не менее  $5 \div 10$  МПа, разбавление горючей смеси тонкодисперсным нитридом кремния и существенный подогрев исходного пористого образца [52, 53] (см. также [54, с. 283–291]). Комбинированное механохимическое активирование смеси  $Si + NH_4Cl + Si_3N_4$  в вибрационной мельнице в течение 5 ч позволило синтезировать нитрид кремния путем горения активированной смеси при давлении 2 МПа, разбавлении всего лишь 5 % и без предварительного подогрева [49]. Активирование смеси  $Si-Al-Y_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$  (3 %) продолжительностью до 120 мин в вибрационной мельни-

це дало возможность инициировать волну горения активированной смеси на воздухе и получить  $\alpha$ - $SiAlON$  [50]. Для получения модификации  $\beta$ - $SiAlON$  порошковая смесь  $Si-Al-SiO_2-\beta$ - $SiAlON$  (до 10 %) обрабатывалась в течение 5 ч в шаровой мельнице, которая вращалась вокруг двух осей (типа «пьяной бочки»), после чего горение осуществлялось в газообразном азоте при давлении 1 МПа [51]. Наконец, короткая ( $5 \div 10$  мин) обработка смесей системы  $Ti-C$  в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 с последующим СВС в потоке азота позволили получить карбонитриды титана с варьируемым соотношением азота и углерода в кристаллической решетке [55].

Повышение реакционной способности порошковых смесей вследствие механического активирования открывает возможности для реализации процесса горения только за счет реакций в твердой фазе без плавления или газификации каких-либо компонентов, включая примесные. Для неактивированных составов, как правило, для проведения СВС требуется плавление хотя бы одного компонента или образование эвтектического расплава при температуре ниже адиабатической температуры горения. Исключение составляют лишь две системы,  $Ta-C$  и  $Mo-B$ , температура горения которых ниже температур образования какого-либо расплава, однако было показано, что при горении этих систем важную роль играет газовый транспорт реагентов, возникающий за счет примесного кислорода [56, 57]. Лишь механическая активация, кардинально уменьшающая размер твердых реагентов и снижающая температуру воспламенения, позволила реализовать чисто твердофазное горение в системах  $Ta-C$  [58, 59],  $Si-C$  [59, 60–64] и  $Ni-Al$  [59].

## МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ЗАЖИГАНИЕ

На основании множества экспериментальных результатов разных авторов можно считать доказанным, что чувствительность реакционных порошковых смесей увеличивается благодаря механическому активированию, за исключением случаев, когда активность снижается вследствие частичного или полного реагирования еще на стадии обработки в мельнице. В активированных смесях экзотермическая реакция инициируется при более низких температурах или более мягких ударных воздействиях по сравнению с неактивированными со-

ставами. Скорость реакции в микрогетерогенных системах типа порошковых смесей можно записать в виде хорошо известного закона

$$W = Sk(1 - \eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $S$  — удельная площадь контакта реагентов,  $k$  — константа (предэкспоненциальный множитель),  $E$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $\eta$  — глубина превращения,  $n$  — порядок реакции. Для объяснения влияния механической активации на инициирование порошковых составов обычно рассматривают изменение параметров  $S$  и  $E$ . Обозначив удельную поверхность контакта реагентов в механически активированных составах  $S_a$  и измененную вследствие активирования энергию активации  $E_a$ , запишем скорость реакции в активированном составе:

$$W_a = S_a k(1 - \eta)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

В разработанных до настоящего времени макрокинетических теориях механического активирования измененную вследствие активирования энергию активации принято записывать как [65–71]

$$E_a = E - \Delta E, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  — уменьшение энергии активации вследствие механического размола. Используя (4), перепишем уравнение (3) в виде

$$W_a = S_a k(1 - \eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right). \quad (5)$$

Разделив равенство (5) на равенство (2), получаем выражение, связывающее скорость реакции в механоактивированной и неактивированной смесях при любой заданной температуре  $T$ :

$$W_a = \frac{S_a}{S} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) W = F_a W, \quad (6)$$

где коэффициент  $F_a = \frac{S_a}{S} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$  можно назвать фактором механического активирования. Этот фактор учитывает совокупное влияние изменения удельной площади контакта и энергии активации в результате механоактивации.

Для анализа влияния активирования на температуру зажигания предположим, что зажигание происходит, когда скорость реакции

достигает одного и того же критического значения как в активированной, так и в неактивированной смеси. Обозначая температуру зажигания неактивированной смеси  $T_{ign}$ , температуру зажигания активированной смеси  $T_{ign}^a$  и используя уравнения (2) и (5), можно записать:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_{ign}}\right) S = \exp\left(-\frac{E - \Delta E}{RT_{ign}^a}\right) S_a. \quad (7)$$

Решая уравнение (7) относительно температуры зажигания, получаем формулу для связи температур зажигания активированной и неактивированной смесей:

$$T_{ign}^a = \frac{E - \Delta E}{E + RT_{ign} \ln(S_a/S)} T_{ign}. \quad (8)$$

Уравнение (8) показывает совокупное влияние изменений энергии активации и удельной площади контакта реагентов на температуру зажигания. Роль кинетических ( $\Delta E$ ) и микроструктурных ( $S_a/S$ ) факторов была проанализирована теоретически в разделе 3.1 монографии [11]. Однако в настоящее время нам неизвестны экспериментальные работы, в которых изучалось бы совокупное влияние этих факторов; как видно из приведенного выше обзора, экспериментально исследовалось влияние либо поверхности контакта, либо энергии активации. Поэтому проведем анализ влияния этих факторов по отдельности.

Увеличение удельной поверхности контакта реагентов  $S$  — очевидное следствие механического размола, подтвержденное множеством экспериментальных результатов как для хрупких реагентов, так и для пластичных, а также их комбинаций. Хрупкие компоненты в процессе механоактивации дробятся, пластичные деформируются. Если система состоит из двух пластичных металлов, благодаря интенсивной деформации и холодной сварке в ней образуются сравнительно крупные частицы со сложной микроструктурой, состоящие из чередующихся слоев. Соответствующие микроструктуры широко представлены в оригинальных работах и обсуждены в обзорах, поэтому не будем здесь повторяться. Но при всем обилии представленных в литературе фотографий микроструктур количественные данные об удельной площади контакта реагентов и ее связи с температурой воспламенения практически отсутствуют. Лишь для системы Ni—Al можно най-

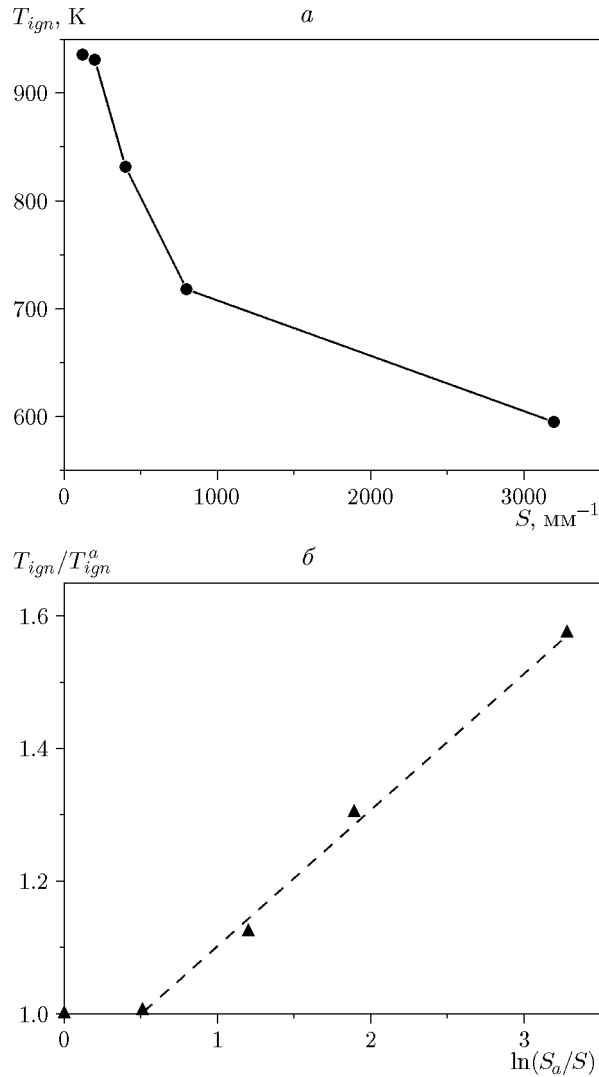


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения активированного состава Ni + Al от удельной поверхности контакта реагентов (а) и представление этих данных в координатах  $T_{ign}/T_{ign}^a - \ln(S_a/S)$  (б)

ти зависимости  $S_a$  (измеренные по шлифам методами стереологии) и  $T_{ign}^a$  (измеренные методом нагрева малых образцов) от времени активирования в планетарной мельнице АГО-2 [14, 18, 22]. На основании этих данных мы построили формальную зависимость температуры самовоспламенения от удельной площади контакта реагентов ( $\text{мм}^2/\text{мм}^3$ ), представленную на рис. 3,а. Может ли эта зависимость объяснить снижение  $T_{ign}$  при активации только увеличением площади контакта? Рассмотрим предельный случай  $\Delta E = 0$ , т. е. энергия активации не изменяется при размоле, а уменьшение темпе-

ратуры зажигания происходит исключительно благодаря увеличению площади контакта реагентов. В этом случае уравнение (8) приобретает упрощенный вид:

$$T_{ign}^a = \frac{1}{1 + (RT_{ign}/E) \ln(S_a/S)} T_{ign}, \quad (9)$$

а строя график в координатах  $T_{ign}/T_{ign}^a - \ln(S_a/S)$ , мы должны получить линейную зависимость:

$$\frac{T_{ign}}{T_{ign}^a} = 1 + \frac{RT_{ign}}{E} \ln\left(\frac{S_a}{S}\right). \quad (10)$$

Из графика в соответствующих координатах, представленного на рис. 3,б, видно, что зависимость действительно близка к линейной:

$$\frac{T_{ign}}{T_{ign}^a} = A + B \ln\left(\frac{S_a}{S}\right), \quad (11)$$

где  $A = 0.9 \pm 0.02$  и  $B = 0.208 \pm 0.009$ . В принципе, согласие между экспериментом (11) и теорией (10) вполне удовлетворительное, однако оценка энергии активации по графику на рис. 3,б дает весьма низкое значение  $E \approx RT_{ign}/0.208 \approx 37.4$  кДж/моль. Сравнение теоретических моделей с экспериментом осложняется тем, что существующие модели не учитывают изменение качества контактной поверхности реагентов. При механоактивации вследствие трения и деформации реагентов происходит не только увеличение поверхности контакта, но и механическая очистка этой поверхности от загрязнений, оксидных пленок, адсорбированных газов. Влияние этого фактора пока не поддается формально-математическому описанию.

Уменьшение энергии активации вследствие проведения механоактивирования также имеет ряд экспериментальных подтверждений, о которых было сказано выше. При этом нам известна только одна прямая экспериментальная зависимость  $T_{ign}(E)$  [31], представленная формулой (1) для системы Ti—Si. Рассмотрим второй предельный случай, предполагая, что снижение температуры зажигания вследствие механоактивации вызвано только уменьшением энергии активации, а площадь контакта реагентов не изменяется. Уравнение (8) принимает в этом случае форму простой линейной зависимости:

$$T_{ign}^a = \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right) T_{ign} =$$

$$= \frac{E_a}{E} T_{ign} = \frac{T_{ign}}{E} E_a. \quad (12)$$

Формула (12) качественно согласуется с экспериментально установленной зависимостью (1), так как в обоих случаях температура зажигания линейно зависит от энергии активации. Количественное сравнение в настоящее время вряд ли возможно из-за недостатка экспериментальных данных и приближенного характера уравнения (12). Открытым также остается вопрос о природе уменьшения энергии  $E$  вследствие механической активации. В разных работах высказываются разные мнения. Предполагается, в частности, что  $\Delta E$  соответствует избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов, которые накапливаются в процессе механического активирования [70], а также что эта величина обусловлена механическими деформациями и микронапряжениями [71]. Наибольшее экспериментальное обоснование пока имеет гипотеза о том, что в результате механоактивации образуются активные центры, в которых для начала реакции требуется пониженная энергия активации [7, 22, 72]. Реакции в твердом теле проходят две стадии — образование зародыша продукта и его рост; каждая из стадий обладает своей энергией активации. Если в процессе активации образуется некоторое количество зародышей продукта, т. е. частично происходит первая стадия реакции, то для инициирования второй стадии в активированных составах требуется уже меньшая энергия. Было высказано предположение, что энергия активации реакции в активных центрах (зародышах) равна  $E^* < E$ , и показано, что при этом осредненная величина  $E_a$  для активированного состава равна [22]

$$E_a = E - RT \ln \left\{ 1 + x \left[ \exp \left( \frac{E - E^*}{RT} \right) \right] - 1 \right\}, \quad (13)$$

где  $x$  — доля активных центров в смеси. Существование наноразмерных зародышей в активированном составе было прямо доказано для системы Ni—Al с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [22], однако методов экспериментального измерения  $E^*$  пока не предложено. Заметим, что теоретические представления о роли энергии активации и удельной поверхности контакта реагентов были рассмотрены более детально в обзорной статье [72] и монографии [70].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен критический обзор экспериментальных результатов и теоретических моделей по влиянию механического активирования на зажигание порошковых смесей для безгазового и фильтрационного горения, а также составов термитного типа. Показано, что все имеющиеся в литературе данные однозначно указывают на повышение чувствительности к термическому иницированию, которая выражается в существенном (на сотни градусов) снижении температуры воспламенения. Повышение чувствительности к механическому воздействию (зажигание ударом) было зафиксировано для некоторых систем, но в других случаях изменение чувствительности к удару не фиксировалось. Вероятно, эти результаты зависят как от интенсивности и продолжительности предварительной механоактивации, так и от параметров ударного зажигания. Требуются дальнейшие исследования для определения критических параметров ударного иницирования активированных составов.

Изменение чувствительности обусловлено совокупным, а возможно, и синергетическим действием двух факторов: улучшения контакта реагентов и снижения энергии активации химической реакции. Анализ влияния каждого из этих факторов в отдельности показывает неплохое качественное и полуколичественное согласие с отдельными экспериментальными данными, но недостаточен для создания полной модели влияния механоактивации на зажигание порошковых составов. В обзоре предложено использовать фактор механического активирования, учитывающий изменение площади контакта и энергии активации, для описания чувствительности активированных составов.

## 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. **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.
2. **Bernard F., Gaffet E.** Mechanical alloying in the SHS research // *Int. J. Self-Propag. High Temp. Synth.* — 2001. — V. 10, N 2. — P. 109–132.
3. **Takacs L.** Self-sustaining reactions induced by ball milling // *Prog. Mater. Sci.* — 2002. — V. 47, N 4. — P. 355–414. — DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00002-0.
4. **Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N.** Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // *KONA Powder Particle J.* — 2002. — V. 20. — P. 144–158.
5. **Dreizin E. L.** Metal-based reactive nanomaterials // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2009. — V. 35, N 2. — P. 141–167. — DOI: 10.1016/j.pecs.2008.09.001.
6. **Рогачёв А. С., Мукасян А. С.** Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 3–30. — EDN: MRMKMV.
7. **Streletskii A. N., Sivak M. V., Dolgoborodov A. Yu.** Nature of high reactivity of metal/solid oxidizer nanocomposites prepared by mechanoactivation: a review // *J. Mater. Sci.* — 2017. — V. 52. — P. 11810–11825. — DOI: 10.1007/s10853-017-1277-1.
8. **Dreizin E. L., Schoenitz M.** Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // *J. Mater. Sci.* — 2017. — V. 52. — P. 11789–11809. — DOI: 10.1007/s10853-017-0912-1.
9. **Лапшин О. В., Болдырева Е. В., Болдырев В. В.** Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) // *Журн. неорг. химии.* — 2021. — Т. 66, № 3. — С. 402–424. — DOI: 10.31857/S0044457X21030119. — EDN: MSTTZN.
10. **Dudina D. V., Bokhonov B. B.** Materials development using high-energy ball milling: a review dedicated to the memory of M. A. Korchagin // *J. Compos. Sci.* — 2022. — V. 6, N 7. — 188. — DOI: 10.3390/jcs6070188.
11. **Аввакумов Е. Г.** Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
12. **Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф.** Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. — Новосибирск: Параллель, 2008.
13. **Ермилов А. Г., Богатырева Е. В.** Предварительная механоактивация. — М.: Изд. дом МИСиС, 2012.
14. **Mukasyan A. S., Rogachev A. S.** Combustion behavior of nanocomposite energetic materials // *Energetic Nanomaterials. Synthesis, Characterization, Application* / V. E. Zarko, A. A. Gromov (Eds). — Elsevier, 2016. — Ch. 8. — P. 163–192.
15. **Merzhanov A. G.** Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of research and findings // *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials* / Z. Munir, J. B. Holt (Eds). — New York: VCH, 1990. — P. 1–53.
16. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
17. **Алымов М. И., Рубцов Н. М., Сеплярский Б. С.** Волны горения в конденсированных средах: инициирование, критические явления, размерные эффекты. — М.: РАН, 2020.
18. **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.
19. **Nepapushev A. A., Kirakosyan K. G., Moskovskikh D. O., Kharatyan S. L., Rogachev A. S., Mukasyan A. S.** Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni–Al system: An electrothermographic study // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2015. — V. 24, N 1. — P. 21–28. — DOI: 10.3103/S1061386215010082.
20. **Князик В. А., Штейнберг А. С.** Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла // *Докл. АН.* — 1993. — Т. 328, № 5. — С. 580–584.
21. **Lin Y.-C., Shteinberg A. S., McGinn P. J., Mukasyan A. S.** Kinetics of reaction in Ti–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by electro-thermal explosion method // *Int. J. Therm. Sci.* — 2014. — V. 84. — P. 369–378. — DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.008.
22. **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.
23. **Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З.** Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53. — EDN: LNHMWZ.



24. Корчагин М. А., Аввакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б. Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях  $\text{SiO}_2\text{—Al}$  // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 21–27. — EDN: SYTRZB.
25. Takacs L., Soika V., Baláz P. The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures // *Solid State Ionics*. — 2001. — V. 141–142. — P. 641–647. — DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00791-3.
26. Вадченко С. Г., Бусурина М. Л., Суворова Е. В., Мухина Н. И., Ковалев И. Д., Сычев А. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механоактивированных смесей в системе  $\text{Co—Ti—Al}$  // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 58–64. — DOI: 10.15372/FGV20210106. — EDN: HRLQED.
27. Габдрашова Ш. Е., Буркашева Г. Б., Токтагул С. Е., Корчагин М. А., Тулепов М. И. Тепловой взрыв в механически активированных смесях титана с углеродными нанотрубками // Горение и плазмохимия. — 2020. — Т. 18, № 4. — С. 190–199. — EDN: HPVUCZ.
28. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z. A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of  $\text{TiC}$  // *J. Mater. Sci.* — 2004. — V. 39. — P. 5227–5230. — DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039215.28545.2f.
29. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review // *J. Mater. Sci.* — 2012. — V. 47. — P. 68–92. — DOI: 10.1007/s10853-011-5926-5.
30. Neto R. M. L., da Rocha C. J. Effect of the high-energy ball milling on the combustion synthesis of  $\text{NbAl}_3$  // *Key Eng. Mater.* — 2001. — V. 189–191. — P. 567–572. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.567.
31. Neparushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the  $\text{Ti—Si}$  system // *Intermetallics*. — 2018. — V. 93. — P. 366–370. — DOI: 10.1016/j.intermet.2017.10.022.
32. Shuck C. E., Pauls J. M., Mukasyan A. S. Ni/Al energetic nanocomposites and the solid flame phenomenon // *J. Phys. Chem. C*. — 2016. — V. 120, N 47. — P. 27066–27078. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09754.
33. Барановский А. В., Прибытков Г. А., Коржова В. В. Безгазовое горение реакционных смесей  $\text{Ti—C—Al}$  в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2023. — Т. 59, № 1. — С. 71–76. — DOI: 10.15372/FGV20230107. — OVJLLH.
34. Итин В. И., Найборошенко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
35. Shteinberg A. S., Lin Y.-C., Son S. F., Mukasyan A. S. Kinetics of high-temperature reaction in  $\text{Ni—Al}$  system: influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A*. — 2010. — V. 114, N 20. — P. 6111–6116. — DOI: 10.1021/jp1018586.
36. Mukasyan A. S., Khina B. B., Reeves R. V., Son S. F. Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chem. Eng. J.* — 2011. — V. 174, N 2–3. — P. 677–686. — DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.028.
37. Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovallev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the  $\text{Al—Ni}$  system: Influence of mechanical activation // *Physica B: Condens. Matter*. — 2010. — V. 405, N 2. — P. 778–784. — DOI: 10.1016/j.physb.2009.10.001.
38. Стрелецкий А. Н., Воробьева Г. А., Колбанев И. В., Леонов А. В., Кириленко В. Г., Гришин Л. И., Долгобородов А. Ю. Механохимия  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 2. Механическая активация и термические реакции в энергонасыщенной системе  $\text{Al} + \text{Bi}_2\text{O}_3$  // Коллоид. журн. — 2019. — Т. 81, № 5. — С. 625–633. — DOI: 10.1134/S002329121905015X. — EDN: BDWBSB.
39. Ananov S. Yu., Grishin L. I., Yankovsky B. D., Kirilenko V. G., Dolgoborodov A. Yu. Effect of mechanical activation on combustion characteristics of  $\text{Al—CuO}$  powder mixture // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2021. — V. 1787. — P. 012016. — DOI: 10.1088/1742-6596/1787/1/012016.
40. Сайков И. В., Первухин Л. Б., Рогачёв А. С., Первухина О. Л., Григорян А. Э. Особенности инициирования СВС ударно-волновым воздействием // Ползуновский вестн. — 2009. — № 4. — С. 185–190.
41. Reeves R. V., Mukasyan A. S., Son S. F. Thermal and impact reaction initiation in  $\text{Ni/Al}$  heterogeneous reactive systems // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — V. 114, N 35. — P. 14772–14780. — DOI: 10.1021/jp104686z.
42. Reeves R. V., Mukasyan A. S., Son S. F. Transition from impact-induced thermal runaway to prompt mechanochemical explosion in nanoscaled  $\text{Ni/Al}$  reactive systems // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2013. — V. 38, N 5. — P. 611–621. — DOI: 10.1002/prep.201200193.
43. Beason M. T., Pauls J. M., Gunduz I. E., Rouvimov S., Manukyan K. V., Matouš K., Son S. F., Mukasyan A. Shock-induced reaction synthesis of cubic boron nitride // *Appl. Phys. Lett.* — 2018. — V. 112, N 17. — P. 171903. — DOI: 10.1063/1.5017836.

44. Chapman W. W., Örneк M., Pauls J. M., Zhukovskiy M., Son S. F., Mukasyan A. S. Shock-induced reactions in metal nitride – Boron nanostructured composites // Scripta Mater. — 2020. — V. 189. — P. 58–62. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.07.063.
45. Ананьев С. Ю., Долгобородов А. Ю., Янковский Б. Д. Динамика разлета продуктов горения механоактивированной смеси алюминия с оксидом меди // Горение и взрыв. — 2017. — Т. 10, № 4. — С. 81–85. — EDN: YNHSWM.
46. Рашковский С. А., Долгобородов А. Ю. Механизм инициирования частиц при распространении горения и детонации в низкоплотных механоактивированных порошковых смесях // Горение и взрыв. — 2015. — Т. 8, № 2. — С. 226–233. — EDN: VQZWUF.
47. Воюев С. И., Маслов В. М., Полетаев С. В., Розенбанд В. И., Черненко Е. В., Шмурак С. З., Барзыкин В. В. Механоактивация воспламенения и горения порошка титана // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 3. — С. 18–22.
48. Gotor F. J., Alcalá M. D., Real C., Criado J. M. Combustion synthesis of TiN induced by high-energy ball milling of Ti under nitrogen atmosphere // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17, N 7. — P. 1655–1663. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0244.
49. Chen Y.-X., Li J.-T., Du J.-S. Cost effective combustion synthesis of silicon nitride // Mater. Res. Bull. — 2008. — V. 43, N 6. — P. 1598–1606. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.06.051.
50. Liu G., Chen K., Zhou H., Li J., Pereira C., Ferreira J. M. F. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of  $\alpha$ -SiAlON in air // Mater. Res. Bull. — 2007. — V. 42, N 6. — P. 989–995. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.09.024.
51. Yi X., Suzuki S., Liu X., Guo R., Akiyama T. Combustion synthesis of  $\beta$ -SiAlON using 3D ball milling // Mater. Sci. Forum. — 2017. — V. 898. — P. 1717–1723. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.898.1717.
52. Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 45–52.
53. Mukasyan A. S., Borovinskaya I. P. Structure formation of SHS nitrides // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1992. — V. 1, N 1. — P. 55–63.
54. Рогачёв А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. — М.: Физматлит, 2012.
55. Korchagin M. A., Dudina D. V., Gavrilov A. I., Bokhonov B. B., Bulina N. V., Panin A. V., Lyakhov N. Z. Combustion of titanium — carbon black high-energy ball-milled mixtures in nitrogen: formation of titanium carbonitrides at atmospheric pressure // Materials. — 2020. — V. 13, N 8. — 1810. — DOI: 10.3390/ma13081810.
56. Мержанов А. Г., Рогачёв А. С., Мукасян А. С., Хусид Б. М., Боровинская И. П., Хина Б. Б. О роли газофазного переноса при горении системы тантал — углерод // Инж.-физ. журн. — 1990. — Т. 59, № 1. — С. 5–13.
57. Каширенинов О. Е., Юранов И. А., Фомин А. А. Активная газовая фаза в волне горения СВС-систем Мо — В и Та — С // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 4. — С. 93–102.
58. Shuck C. E., Manukyan K. V., Rouvimov S., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Solid-flame: Experimental validation // Combust. Flame. — 2016. — V. 163. — P. 487–493. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.10.025.
59. Mukasyan A. S., Shuck C. E., Pauls J. M., Manukyan Kh. V., Moskovskikh D. O., Rogachev A. S. The solid flame phenomenon: A novel perspective // Adv. Eng. Mater. — 2018. — V. 20, N 8. — 1701065. — DOI: 10.1002/adem.201701065.
60. Yang Y., Yang K., Lin Z.-M., Li J.-T. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC // Mater. Lett. — 2007. — V. 61, N 3. — P. 671–676. — DOI: 10.1016/j.matlet.2006.05.032.
61. Mukasyan A. S., Lin Y.-C., Rogachev A. S., Moskovskikh D. O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements // J. Am. Ceram. Soc. — 2013. — V. 96, N 1. — P. 111–117. — DOI: 10.1111/jace.12107.
62. Московских Д. О., Мукасян А. С., Рогачёв А. С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Докл. АН. — 2013. — Т. 449, № 2. — С. 176–179. — DOI: 10.7868/S086956521308015X. — EDN: PVXDRF.
63. Moskovskikh D. O., Lin Y.-C., Rogachev A. S., McGinn P. J., Mukasyan A. S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — V. 35, N 2. — P. 477–486. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.014.
64. Moskovskikh D. O., Song Y., Rouvimov S., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Silicon carbide ceramics: Mechanical activation, combustion and spark plasma sintering // Ceram. Int. — 2016. — V. 42, N 11. — P. 12686–12693. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.018.
65. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М. Макрокинетика механосинтеза в системе «твёрдое — газ». I. Математическое моделирование // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 78–91.

66. Smolyakov V. K., Lapshin O. V., Boldyrev V. V. Macroscopic theory of mechanochemical synthesis in heterogeneous systems // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2007. — V. 16, N 1. — P. 1–11. — DOI: 10.3103/S1061386207010013.
67. Smolyakov V. K., Lapshin O. V., Boldyrev V. V. Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems: macroscopic kinetics // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2008. — V. 17, N 1. — P. 20–29. — DOI: 10.3103/S1061386208010020.
68. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Математическая модель механохимического синтеза в макроскопическом приближении // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 1. — С. 57–62. — EDN: IBXBPB.
69. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Динамика неизотермического механохимического синтеза в гетерогенных системах // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 198–207. — EDN: IJKNDV.
70. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2011.
71. Штейнберг А. С. Теория критических условий механохимического взрыва // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 7. — С. 86–90. — EDN: MSQTGN.
72. Рогачёв 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.

*Поступила в редакцию 15.03.2023.*

*После доработки 07.04.2023.*

*Принята к публикации 24.05.2023.*

---