

ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ (ОБЗОР)

А. С. Рогачёв¹, А. С. Мукасьян²¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
rogachev@ism.ac.ru²Факультет химической и биомолекулярной инженерии, Университет Нотр-Дам, Нотр-Дам 46556, США

Представлен анализ современного состояния научных исследований в области горения гетерогенных наноструктурных систем. Рассмотрены четыре класса реакционных сред: нанотермиты, золь-гели, механоактивированные нанокomпозиты и многослойные нанопленки. На основе обобщения литературных данных обсуждаются возможные механизмы горения в таких системах, а также перспективы их практического применения.

Ключевые слова: горение, наноструктурные системы, супертермиты, золь-гель, горение растворов, механическое активирование, многослойные реакционные нанопленки.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области горения в течение последнего десятилетия привели к появлению новых классов горючих систем, которые объединяет использование наноразмерных реагентов (горючего и окислителя) и связанная с этим их необычно высокая реакционная способность по сравнению с составами с микронным масштабом гетерогенности. В настоящем обзоре рассмотрены четыре класса таких систем: (i) реакционные смеси нанопорошков металлов и оксидов металлов, так называемые нанотермитные составы; (ii) системы типа золь-гель; (iii) нанокomпозиты, полученные механическим активированием порошковых смесей; (iv) многослойные реакционные нанопленки. Исследования в каждом из этих направлений ведутся практически независимо друг от друга, и «перекрестные» ссылки на смежное направление встречаются довольно редко. Между тем сопоставление особенностей горения этих систем позволяет выявить общие закономерности и механизмы, присущие взаимодействию в наноструктурных горючих средах, что является одной из целей данного обзора. Кроме того, эти системы слабо освещены в отечественной научной литературе — большинство публикаций появилось в зарубежных изданиях. Поэтому другая цель нашей работы состоит в том, чтобы привлечь внимание широкого круга российских ученых к данной тематике. Мы намеренно не включили в обзор горение нанопорош-

ковых частиц в газообразных окислителях и их использование в качестве добавки к ракетным топливам и порохам, так как по этим темам уже имеется обширная литература, в том числе монографии [1, 2].

Несмотря на сравнительно короткий срок исследований, рассматриваемые высокоэнергетические наносистемы находят разнообразные применения. Это разработка нового поколения энергоемких материалов (нанотермиты, механически активированные составы), синтез нанопорошков, включая широкий спектр катализаторов (системы золь-гель), получение нанокристаллических материалов с заранее оптимизированной микроструктурой (механически активированные смеси) и специальные виды сварки/пайки микроэлектронных компонентов и других изделий (многослойные реакционные нанопленки). Следовательно, обзор этих новых направлений представляет также и практический интерес.

ПОРОШКОВЫЕ НАНОСИСТЕМЫ

Развитие технологий производства различных нанопорошков, в том числе металлов и их оксидов, открыло возможности приготовления реакционных гетерогенных составов с наноструктурными реагентами. Хотя спектр доступных нанопорошков сейчас достаточно велик (алюминий, бор, углерод, кремний, никель, многие оксиды), обзор работ показывает, что в основном исследовались термитные наносистемы, получившие название нанотермиты или супертермиты. Эти системы представляют собой высокоэкзотермические смеси нано-

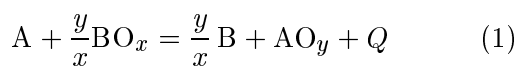
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00890, 10-03-00217).

Таблица 1

Некоторые характеристики нанотермитных систем

Система	ϕ	Размер частиц металла, нм	Размер частиц оксида	Источник
Al—MoO ₃	0.5 ÷ 4.5	17, 25, 30, 40, 53, 76, 100, 108, 160, 200	10 мкм (пластины толщиной 10 нм)	[5, 6]
	1.2	50, 80, 120	10 мкм ÷ 10 нм	[7]
	1 ÷ 1.45	44, 80, 120	1 мкм ÷ 20 нм	[8]
	1	44	15.5 нм	[9]
	1.2 ÷ 1.4	30, 45, 140, 170	ВЕТ = 66 м ² /г	[10]
	0.65 ÷ 1.6	80	200 ÷ 30 нм	[11]
Al—WO ₃	1 ÷ 1.5	80	100 ÷ 20 нм	[12]
Al—Bi ₂ O ₃	1 ÷ 1.5	80	25 ÷ 2 мкм (нити)	[13]
	1	40, 100	40, 108, 321, 416 нм	[12]
Al—CuO	1 ÷ 1.5	80	100 ÷ 20 нм	[12]
Al—Fe ₂ O ₃	0.9 ÷ 4	52	ВЕТ = 50 ÷ 300 м ² /г	[14]

порошков металла-восстановителя (А) и оксида (ВO_x), реагирующие с выделением большого количества тепла (Q) согласно классической брутто-реакции восстановления:



с образованием более устойчивого оксида (AO_y) и металла (В). В общей практике алюминий и магний — наиболее распространенные металлы-восстановители, но для супертермитов использовался в основном наноалюминий. Последние достижения в производстве наноалюминия изложены в недавних монографиях [2, 3].

Несмотря на доступность нанопорошков, для приготовления из них реакционных смесей необходимо преодолеть несколько специфических проблем, среди которых трудность однородного смешения тонкодисперсных компонентов, старение (пассивация) нанопорошков при хранении и аномально высокая чувствительность наногетерогенных составов к зажиганию и самовоспламенению. При этом оптимальные приемы хранения и обращения с нанопорошками металлов важны не только с точки зрения техники безопасности, но и с позиции достоверности и надежности получаемых научных данных [4]. Порошки металлов с высокой удельной поверхностью подвержены быстрому окислению в кислородосодержащей среде, что приводит к изменению их реакционной способности (старению). Поэтому исполь-

зование одних и тех же исходных нанопорошков, но содержащихся и смешивающихся в разных условиях, как правило, приводит к разным результатам по характеристикам зажигания и горения таких систем. Данные по химическим составам и размерам частиц реагентов некоторых исследованных супертермитных систем [5–14] суммированы в табл. 1. Наиболее широкий спектр наночастиц металла использовался в экспериментах с системой Al—MoO₃. Параметр ϕ , определяющий состав исходных смесей, представляет собой отношение: $\phi = (m_{\Gamma}/m_{\text{ок}})^{\text{эксп}} / (m_{\Gamma}/m_{\text{ок}})^{\text{стех}}$, где $(m_{\Gamma}/m_{\text{ок}})^{\text{стех}}$ — стехиометрическое отношение масс горючего и окислителя, а $(m_{\Gamma}/m_{\text{ок}})^{\text{эксп}}$ — отношение масс реагентов, использованное в экспериментах.

Как правило, в опубликованных работах измеряли параметры инициирования (время задержки и температуру зажигания) и горения (скорость распространения и профили температуры) в этих системах. Скорость горения определялась в трех различных вариантах: (а) для свободно стоящих прессованных образцов; (б) для насыпных смесей на открытой плоскости или в открытом по всей длине канале; (в) для насыпных смесей в трубках, открытых с одного конца. Процесс зажигания и горения чаще всего регистрировался фотодатчиками или высокоскоростной видеокамерой (типа Phantom). На рис. 1, а представлены обобщенные данные [8–10, 12, 14] по скоростям горения U нанотермитов в закрытых каналах или трубках при плотности, близкой к насыпной. Вид-

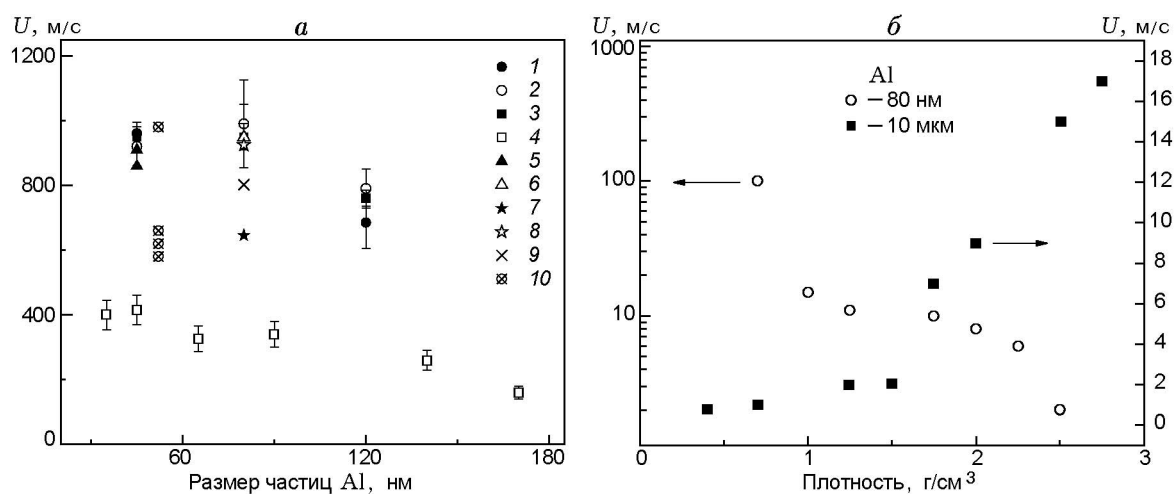


Рис. 1. Обобщенные данные по скоростям горения наносистем Al— Me_2O_3 в закрытых каналах или трубках при малых относительных плотностях смеси (а) и зависимость скорости горения термита MoO_3/Al от плотности реакционной среды для нано- и микрогетерогенных смесей [5] (б):

1–3 — MoO_3/Al [8], 4 — MoO_3/Al [10], 5 — MoO_3/Al [9], 6 — MoO_3/Al [12], 7 — $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [12], 8 — WO_3/Al [12], 9 — CuO/Al [12], 10 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [14]

но, что, хотя данные охватывают очень широкий спектр значений — от нескольких сот метров до километра в секунду, эти величины значительно превышают средние значения скорости горения гетерогенных систем с частицами микронного размера. Чтобы понять эти результаты, необходимо рассмотреть более детально особенности экспериментов по горению нанотермитных составов.

Процессы горения в наносистеме алюминий — оксид молибдена изучались во многих работах [5–12]. Одно из первых исследований по иницированию и горению гетерогенных нанотермитов MoO_3 —Al проводилось с прессованными цилиндрическими образцами (диаметр 6 мм, длина 3 мм) и выявило многие особенности и трудности исследования таких объектов [5]. Были использованы частицы оксида молибдена (MoO_3) размером ≈ 10 мкм и толщиной 10 нм, имеющие пластинчатую морфологию, и широкий спектр сферических порошков алюминия (Technanogy, Irvin, CA, USA) со средними размерами частиц от 15 нм до 20 мкм (см. табл. 1). Проблема однородного перемешивания нанопорошков решалась 30-минутным мокрым ультразвуковым смешением в растворе гексана. При этом авторы отмечают, что, по-видимому, им не удалось добиться желаемой однородности для всех составов. Оказалось, что смеси порошков с на-

ноалюминием имеют значительно более низкую уплотняемость и при холодном прессовании данных составов достигнута относительная плотность образцов лишь 38 % от теоретической, что близко к насыпной плотности микронных смесей. Последнее обстоятельство затрудняет прямое сравнение результатов для нано- и микрогетерогенных составов. Еще одна особенность связана с сильным влиянием оксидных пленок на свойства наночастиц металлов. Доля активного металлического алюминия убывает с 97.5 % для частиц размером 20 мкм до 44 % для частиц размером 30 нм. Этот эффект не только затрудняет точное определение количества металлического алюминия в исходном составе, но за счет понижения адиабатической температуры горения может привести к смене механизма реакции. Кроме того, принимая во внимание высокую пористость образцов, проведение экспериментов по зажиганию и горению термитных систем следует проводить в инертной среде, а не в воздухе, как это практиковалось в работах [5–8, 10–13]. Конкурирующие реакции твердых реагентов между собой и с окружающими газами (кислород, азот) затрудняют интерпретацию результатов. Тем не менее, для спрессованных образцов измеренные скорости горения не превышали 10 м/с, что на один-два порядка ниже, чем показанные на рис. 1, а.

Значительно более длинные образцы, около 10 см (диаметр 3 мм), были использованы для выявления зависимости скорости горения от дисперсности частиц металла (порошки Al: 45, 80, 120 нм) в работе [8]. Во всех экспериментах порошки насыпной плотности (относительная плотность $5 \div 10\%$ от теоретической) помещались в длинные акриловые трубки и поджигались с закрытого конца, при этом второй конец трубки оставался открытым. Оценка скорости горения проводилась на основе покадрового анализа высокоскоростной видеосъемки процесса, а также измерения изменения давления газа вдоль трубы после инициирования реакции. Получены исключительно высокие скорости — в диапазоне $600 \div 1000$ м/с, которые в сотни раз выше тех, что приведены для этих же составов в работах [5, 6]. И хотя такие значения скорости открывают широкий простор для построения гипотез относительно механизмов горения, прежде всего надо проанализировать условия эксперимента и убедиться в адекватности полученных результатов.

Во-первых, авторы отмечают, что вся реагирующая среда «выдувалась» из акриловой трубки и не было возможности проанализировать состав продуктов и морфологию после горения. Второе, при данной постановке эксперимента высокие измеренные давления (до 100 атм) газа (неизвестной природы: газификация реагентов или десорбция примесных газов?) во фронте действительно указывают на возможность выдувания насыпного порошка из канала. Что измеряли авторы: скорость волны горения в гетерогенной системе «алюминий — оксид молибдена» или скорость истечения нагретого газа из трубы после инициирования реакции, — остается неясным. Если последнее, что вероятнее всего, то нельзя делать выводов по поводу механизма реакции в системе. Авторы [8], понимая роль газофазной составляющей в наблюдаемом процессе, предлагают конвективный механизм горения, связанный с переносом газовым потоком расплавленного Al и газифицированного MoO₃ в зону непрореагировавших продуктов.

Этот механизм, по существу, согласуется с ранее опубликованным выводом, сделанным на основе анализа модельных экспериментов [9]. Отметим оригинальные, так называемые «барьерные» эксперименты с сапфировыми дисками (толщина 0.4 мм, диаметр 4.4 мм), помещенными на пути распространения волны

горения, а также данные по измерению профиля волны давления и результаты, полученные при горении в вакууме. Во всех этих опытах использовались насыпные смеси нанопорошков Al (44 нм) и MoO₃ (15 нм), засыпанные в длинные акриловые трубки. Показано, что прозрачные для радиационного теплопереноса диски вызывают остановку фронта волны горения. В то же время фронт проскакивал через инертные насыпные пробки из оксидных порошков (толщиной в несколько миллиметров). Результаты измерения давления на открытом конце трубки показали, что основной рост давления наблюдается перед светящимся фронтом, на расстоянии ≈ 7 мм от него, при этом давление поднималось до максимума (≈ 250 атм) за время $10 \div 12$ мкс, а скорость светящегося фронта составляла ≈ 900 м/с. На основании этих измерений авторы оценили ширину зоны «зажигания» (термин авторов — по-видимому, имеется в виду суммарная толщина зон прогрева и горения) в 10 мм. Если это так, то грубая оценка характерного времени реакции дает величину порядка 1 мкс.

Горение в еще более тонких микроканалах (внутренний диаметр 0.48, 1.01 и 1.85 мм) было исследовано в работе [11]. Последовательные кадры процесса показаны на рис. 2, а. Как и в работе [8], несмотря на малые диаметры образцов, зафиксированы очень большие скорости горения ($400 \div 1000$ м/с). При уменьшении диаметра канала скорость горения падает (рис. 2, б), что было объяснено увеличением теплопотерь. Хотя основным результатом работы является демонстрация возможности горения супертермитов в тонких каналах, следует упомянуть и предложенный механизм горения. Он несильно отличается от рассмотренного в ранних работах [8, 9] и заключается в решающей роли горячего газа (в этом случае — сублимированного оксида алюминия), который «выталкивает» расплавленный молибден в непрореагировавшую среду, что приводит к ее быстрому прогреву и реагированию. Модель основана исключительно на результатах термодинамического расчета, который дает очень высокие адиабатические температуры горения (> 2900 К, т. е. выше температуры сублимации оксида алюминия и плавления молибдена). Очевидно, что для подтверждения механизма необходимо измерять профили температуры быстротекающих процессов с временным разрешением ≤ 1 мкс.

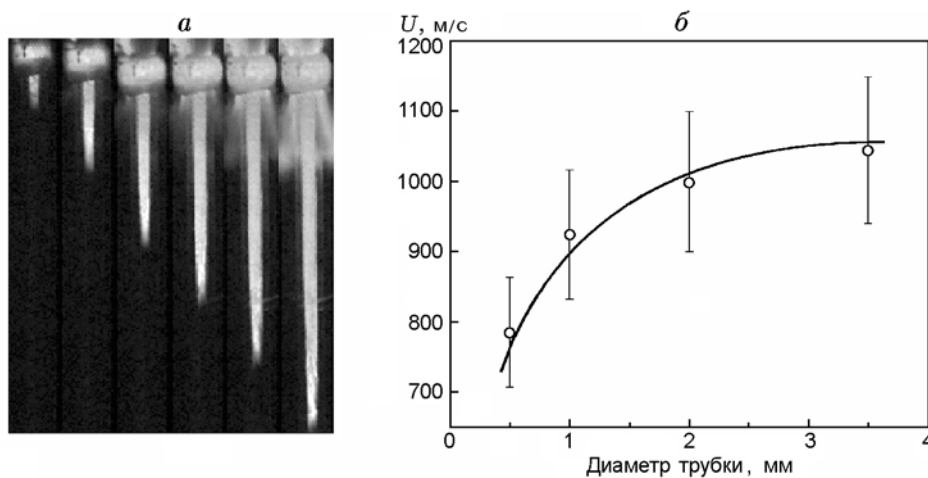


Рис. 2. Последовательные кадры (с интервалом 13.8 мкс) процесса горения в акриловой трубке (внутренний диаметр 2 мм) (а) и зависимость скорости горения от диаметра трубки (б) (по данным работы [11])

В работе [10] обсуждается важная для наносистем проблема, связанная с производством и хранением нанопорошков. Подчеркивается, что работа с супертермитными смесями должна соответствовать самым высоким требованиям техники безопасности. Также показано, как время и условия хранения нанопорошков (на примере Al и MoO_3) влияют на их химический состав, а значит, реакционную способность. В частности, получен параболический закон роста оксидной пленки на частицах Al при их хранении в стеклянном эксикаторе, но в негерметических условиях. При таких же условиях хранения порошок оксида молибдена в течение десяти дней теряет до половины своей ВЕТ удельной поверхности. Также отметим, что большое содержание оксидных фаз, которое меняется во времени, затрудняет точную оценку соотношения реагентов в супертермитных системах. Это, в свою очередь, затрудняет сравнение результатов, полученных в разных работах. В частности, измеренные скорости горения в работе [10] для насыпных составов в системе $\text{MoO}_3\text{—Al}$ оказались в диапазоне $350 \div 400$ м/с, что значительно ниже скоростей $600 \div 1000$ м/с, полученных при горении этих же составов в акриловых трубках.

В работе [12] исследованы зависимости скорости горения от состава и плотности реакционной смеси для четырех термитных систем: Al/ WO_3 , Al/ MoO_3 , Al/ Bi_2O_3 и Al/ CuO . Во всех случаях использовался порошок Al с

размером частиц 80 нм, в то время как порошки оксида различались: пластинчатые частицы WO_3 (100×20 нм) и MoO_3 (200×30 нм), столбчатые наночастицы CuO (20×100 нм) и микронные (2 мкм) частицы Bi_2O_3 . В последнем случае использовались более крупные порошки из-за очень высокой чувствительности к воспламенению наносмесей с оксидом висмута (см. также [13]). Горение этих составов исследовалось в трех разных условиях: в закрытом реакторе (измерялась динамика изменения давления), на открытой подложке (насыпная плотность) и в длинных тонких (≈ 3.5 мм) акриловых трубках, закрытых с одного конца (насыпная относительная плотность 47 %). Скорость распространения фронта волны, как и в предыдущих работах, измерялась фотодатчиками и датчиками давления. На наш взгляд, следует выделить два результата. Во-первых, для всех составов скорость горения на открытой подложке оказалась значительно ниже, чем в трубке (365/925 м/с — WO_3 ; 320/950 — MoO_3 ; 525/800 — CuO ; 425/645 — Bi_2O_3). Во-вторых, скорость горения уплотненных смесей в акриловых трубках оказалась значительно ниже, чем насыпных сред (580/950 м/с — MoO_3 ; 560/645 — Bi_2O_3). При этом максимальные давления газа для более плотных составов на основе MoO_3 выше, чем для насыпных (455/185 атм), а для Bi_2O_3 — ниже (395/535 атм). Эти результаты подтверждают сильное влияние газовой фазы на измеря-

емую величину перемещения фронта свечения. В то же время остается неясным, (а) каков состав газовой фазы — сублимированные исходные компоненты, продукты горения или газифицированные примеси с поверхности нанопорошков; (б) совпадает ли положение светящегося фронта с реальным фронтом химической реакции, которая определяет скорость процесса горения. Без ответа на эти вопросы попытка объяснить механизм горения супертермитов остаются необоснованными гипотезами.

Для обсуждения проблемы важен результат работы [6], в которой сравнивали зависимость скорости волны горения от плотности реакционной среды в системе $\text{MoO}_3\text{—Al}$ для нано- и микрогетерогенных смесей (см. рис. 1, б). Показано, что для микронных порошков скорость горения увеличивается с ростом плотности реакционной среды (что связывают с увеличением ее теплопроводности). Для наносмесей обнаружен обратный эффект: очень большие скорости (≈ 1000 м/с) для образцов с малой относительной плотностью и умеренные скорости (≈ 1 м/с) для плотных образцов, сравнимые с данными, полученными для микронных порошков. Эти результаты указывают на то, что наблюдаемые очень высокие скорости распространения светящегося фронта при горении супертермитов в тонких каналах напрямую не связаны с кинетикой химических реакций в наносистемах, а обусловлены макрокинетикой процесса истечения горячих газов в тонких каналах. Так что вопрос о значительном различии (два-три порядка) в кинетике реакций нано- и микросистем остается открытым.

Тем не менее наносистемы, конечно, более «реактивны», чем составы с микронным масштабом гетерогенности. По данным термопарных измерений время задержки зажигания и температура зажигания нанотермита намного ниже, чем у смеси аналогичного состава, приготовленной из микронных порошков (рис. 3), причем для зажигания наносистемы использовался менее мощный источник тепла [5]. При одинаковых условиях зажигания (излучение 50-ваттного CO_2 -лазера сфокусировано в пучок диаметром 2 мм на торцевой плоской поверхности цилиндрического образца) воспламенение нанотермита в диапазоне размеров частиц $17 \div 200$ нм происходит за время около 20 мс и слабо зависит от размера частиц порошка. Для термита аналогичного состава с микронным размером ($3.5 \div 20$ мкм) реагентов

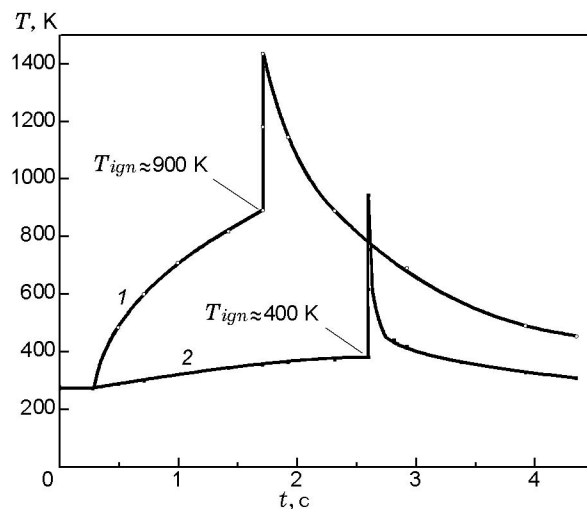


Рис. 3. Температурные кривые (измерение термопарой типа С толщиной 75 мкм на поверхности таблетки нагрева и зажигания термита Al—MoO_3 с размером частиц алюминия $3 \div 4$ мкм (кривая 1) и 55 нм (кривая 2). Зажигание лазерным излучением мощностью 15 (1) и 5 Вт (2) (по данным работы [5])

зажигание в тех же условиях требует $1 \div 5$ с, причем это время увеличивается с возрастанием размера частиц.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) подтверждают снижение температуры начала реакции в нанотермитных системах. Например, основной экзотермический пик возникает в системе $\text{MoO}_3\text{—Al}$ при температуре ≈ 950 °С для порошка Al с размером частиц 10 мкм и при ≈ 500 °С — с размером 40 нм [6]. Конечно, эти величины значительно отличаются от полученных термопарными измерениями в процессе зажигания образцов (см. рис. 3), но качественно приводят к одному и тому же выводу: микронные порошки начинают активно взаимодействовать при достижении температуры плавления алюминия, в то время как нанопорошки проявляют заметную активность и при твердофазных реакциях. Эти же авторы более подробно исследовали эту проблему методом ДТА в работе [7] для различных скоростей прогрева. Показана примерно линейная зависимость температуры начала реакции от размера частиц и слабая зависимость этой характеристики от скорости прогрева.

Параметры инициирования и горения в нанотермитной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ изучались в работе [13]. Особое внимание было уделено поиску эффективных ингибиторов, которые позво-

лили бы смешивать нанопорошки алюминия и оксида висмута в воде без значительного изменения химического состава реакционной смеси. В частности, было показано, что раствор дигидрофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) является лучшим ингибитором: покрывая поверхность наночастиц алюминия, он позволяет смешивать порошки Al с Bi_2O_3 в воде и получать конечные смеси с высокой степенью однородности состава. Кроме этого, в работе подробно изучалась проблема электростатического заряда, который скапливается на поверхности частиц нанопорошка при его перемешивании, например, в стеклянной ампуле. Изучалась чувствительность супертермитных систем к воспламенению при воздействии электростатического разряда. Показано, что наиболее чувствительной является система «алюминий — оксид висмута», для воспламенения которой достаточно энергии ≈ 0.1 мкДж (для систем Al— MoO_3 и Al— Fe_2O_3 — ≈ 50 мкДж и ≈ 1 мДж соответственно). При этом использование такого ингибитора, как олеиновая кислота, приводит к значительному (более чем на порядок) повышению энергии, необходимой в тех же условиях для самовоспламенения системы. Эти исследования еще раз иллюстрируют важность аспектов техники безопасности при работе с нанопорошками.

Классическая термитная система «оксид железа — алюминий» изучалась в работах [13–16]. Так, в работе [14] исследовали горение этой смеси в открытом (канал длиной 5 см и сечением 0.3×0.3 см) и закрытом (трубки длиной 10 см и диаметром 0.3 и 0.6 см) вариантах для различных порошков оксида железа (удельная поверхность $50 \div 300$ м²/г). Измеренный диапазон скоростей горения для открытого канала очень широк, $0.02 \div 120$ м/с, и зависит от морфологии и фазового состава нанопорошков железа. В опытах с закрытой с одного конца трубкой полученные скорости были высоки (до 950 м/с). При этом для всех составов скорости были выше, чем в открытом эксперименте.

Горение системы Al— Fe_2O_3 изучалось в работе [15], где порошок α -фазы Fe_2O_3 получали методом отжига гидроксида железа. Добавки различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) использовались для модификации микроструктуры (в основном размеров и распределения пор) порошка оксида железа. Скорости горения в открытом канале без добавок ПАВ колебались в диапазоне $7 \div 15$ м/с, с добав-

ками — до 19 м/с. Аналогичная картина наблюдалась и в трубках: ≈ 150 и 270 м/с соответственно. Как считают авторы, увеличение скорости горения происходило за счет улучшения площади контакта между реагентами в более упорядоченных и тонких структурах порошков, полученных при использовании ПАВ. В работе [16] был применен золь-гель-метод (реагенты $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,2-эпоксипутан) для получения тонкого (≈ 100 нм) порошка оксида железа. Смесь этого порошка с порошком алюминия 40 нм, полученная простым перемешиванием в среде этанола, горела со скоростью порядка 4 м/с.

Наконец, отметим работу [17], в которой изучалось горение наносистемы Al/ WO_3 . Порошок Al (Nanotechnologies Inc., Austin, TX) с размером частиц ≈ 40 нм перемешивался с порошком оксида вольфрама, полученного методом осаждения в химических растворах и имеющего пластинчатую морфологию с размером частиц 100×7 нм. Скорость горения для стехиометрического состава насыпной плотности на открытой подложке составила ≈ 250 м/с.

На основе вышеприведенных результатов можно сделать некоторые предварительные обобщающие выводы по горению гетерогенных наносистем. Эти выводы можно разделить на две части. Первая охватывает аспекты синтеза нанопорошков, приготовления исходных высокоэнергетических смесей и экспериментальные методики, связанные с характерными масштабами изучаемого процесса. Вторая часть относится к фундаментальной природе горения таких систем и возможным механизмам взаимодействия.

Спектр доступных неоксидных нанопорошков не так велик (Al, Ni, Fe, Si). На сегодняшний день только порошки наноалюминия синтезированы в широком спектре размеров частиц начиная от ≈ 20 нм. В то же время легкодоступны различные наноразмерные порошки оксидов металлов. Из-за большой реакционной активности наночастиц металлов следует особое внимание уделять проблемам хранения и приготовления образцов. Эти вопросы важны не только с позиции техники безопасности, но и для адекватного проведения фундаментальных исследований. Влияние оксидных пленок на поверхности частиц металлов, которые для наночастиц могут составлять значительную часть их объема, на механизм горения «безгазовых» систем не изучено.

Рассмотренные выше реакционные наносистемы характеризуются низкими температурами зажигания и малыми временами задержки зажигания по сравнению с микрогетерогенными аналогами. Эти эффекты были бы самоочевидны, если бы наблюдаемые температуры не были так низки. Действительно, экспериментальные данные указывают на то, что к самовоспламенению системы приводят, возможно, чисто твердофазные реакции. Изучение кинетики твердофазных реакций в наносистемах — новая область науки. Еще более удивителен спектр скоростей горения в таких системах. Разные авторы приводят значения скоростей волн горения (>1000 м/с) на уровне скорости звука в реакционной среде, подчеркивая при этом отсутствие детонации. На наш взгляд, эти данные требуют как экспериментальной проверки, так, возможно, и переосмысления интерпретации полученных результатов. В любом случае изучение горения наносистем требует создания новых методик измерения параметров горения в гетерогенных системах с временными масштабами ≤ 1 мкс и масштабами гетерогенности ≤ 0.1 мкм.

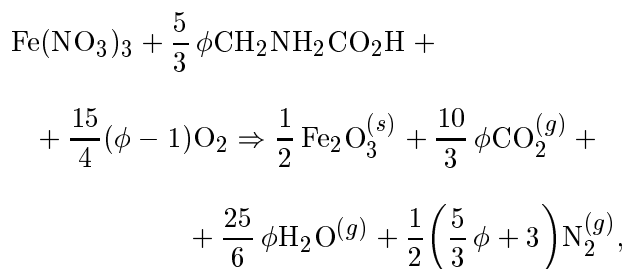
СИСТЕМЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

Второй класс горючих систем, который относится к наносистемам, — это гели, получаемые при сушке водных реакционных растворов. Золь-гель-процесс (sol-gel) в основном исследован как метод получения нанопорошков [18–20], которые, например, могут быть использованы для приготовления супертермитных смесей [16]. Реагенты растворяются в воде, и, естественно, происходит их перемешивание на молекулярном уровне. Затем растворитель (например, воду) удаляют сушкой или экстракцией, при этом в некоторых системах происходит гелеобразование: сначала образуется коллоидная взвесь, затем между коллоидными частицами формируются механические контакты и возникают сетки из коллоидных частиц, вязкость среды резко возрастает — формируется гель. В зависимости от режима удаления растворителя можно получить очень пористый (пористость более 95 %) аэрогель либо сравнительно плотный, почти беспористый ксерогель (xerogel). В любом случае гель состоит из наноразмерных частиц, и в этом отличие золь-гель-процесса от привычной процедуры кристаллизации твердого вещества из раствора.

Остановимся на процессе прямого (одностадийного) формирования реакционно-способных гелей из водных растворов нитратов металлов и горючего (глицина, мочевины, гидразина и т. д.) и особенностях их горения. Этот метод в англоязычной литературе получил название «solution combustion», что можно перевести как «горение растворов». Рассмотрим процесс на примере горения железосодержащей системы, имеющей единственным конечным твердофазным продуктом оксид железа. Оксид железа — известный пигмент с высокой удельной поверхностью и размером частиц до 3 нм — получают промышленным методом осаждения из растворов [21]. Этот процесс достаточно длительный (часы) и ведется при низких температурах (≈ 400 К). Другой метод — горение порошка металла в газе (кислороде или воздухе) [22]. Этот процесс быстрый (секунды) и высокотемпературный (>2300 К), но приводит к получению относительно крупных (десятки микрометров) частиц. Попытка объединить два данных подхода и привела к идее горения растворов и систем типа золь-гель.

В качестве окислителя может использоваться нитрат железа, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который содержит несколько молекул связанной воды. Как отмечалось выше, спектр восстановителей широк [19, 23], но в данном примере рассмотрим глицин, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Отметим, что в нормальных условиях оба реагента представляют собой порошки с температурами плавления 135 и 251 °С соответственно. Важно, что оба компонента хорошо растворяются в воде и образуют гомогенный водный раствор.

Зависимость адиабатической температуры горения в такой системе от соотношения реагентов и количества воды показана на рис. 4 [27]. Брутто-схему реакции при горении на воздухе можно записать в виде



где $\phi = 1$ соответствует стехиометрическому составу, когда реакция протекает полностью без использования кислорода воздуха, $\phi > 1$

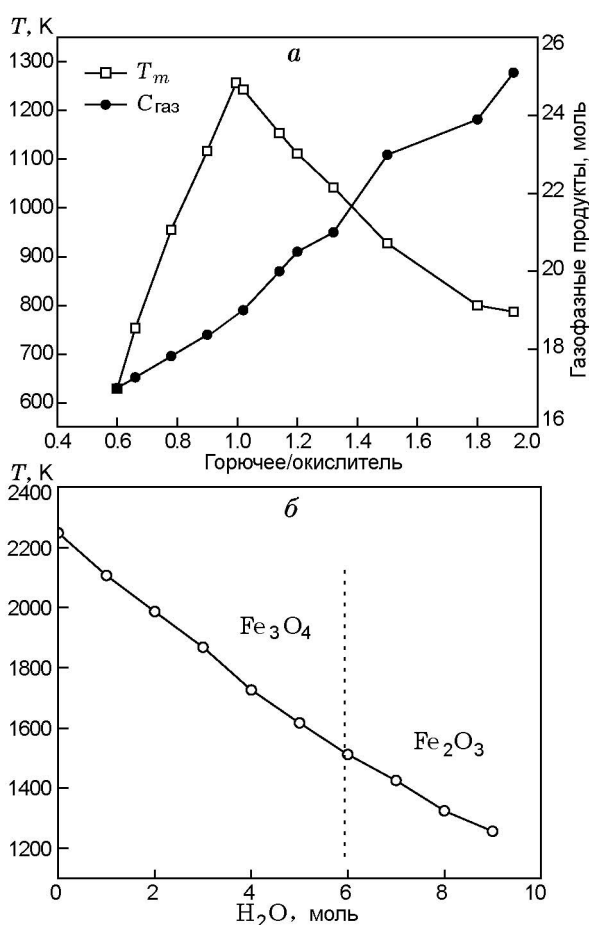


Рис. 4. Адиабатическая температура горения и количество газофазных продуктов сгорания (термодинамический расчет) в системе «глицин — нитрат железа» в зависимости от соотношения $\phi =$ горючее/окислитель = $[C_2H_5NO_2]/[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ (а) и от содержания остаточной воды при $\phi = 1$ (б) (по данным [27])

(<1) соответствует смесям с избытком (недостатком) горючего. Как видно из рис. 4, система, во-первых, сильноэкзотермична: адиабатическая температура горения для стехиометрического состава в отсутствие воды превышает 2200 К. Во-вторых, при горении образуется большое количество газофазных продуктов, которое возрастает по мере увеличения параметра ϕ . В-третьих, количество воды в системе определяет фазовый состав твердофазных продуктов.

Как и при горении гетерогенных порошковых систем, в системах золь-гель можно реализовать два режима взаимодействия: объемный тепловой взрыв и автоволновое распространение

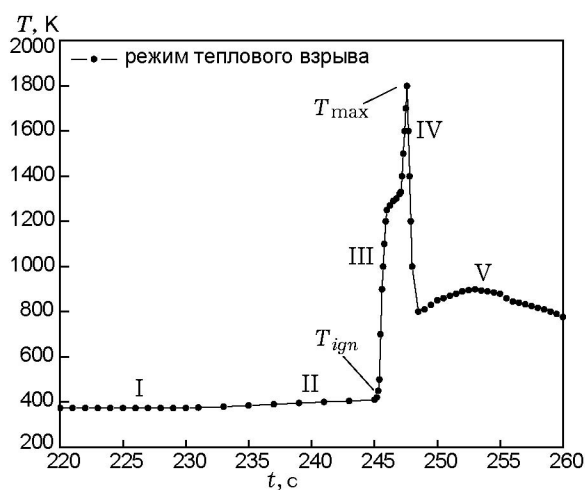


Рис. 5. Температурно-временная зависимость теплового взрыва в системе $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + C_2H_5NO_2$ [27, 28]

ние реакции [24, 25]. При этом используются различные способы прогрева реакционной среды до теплового взрыва, такие как нагревание на обычной лабораторной плитке, помещение раствора в печь с заданной температурой, нагрев в СВЧ-печах и т. д.

На рис. 5 приведена типичная термограмма процесса при нагреве раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + C_2H_5NO_2$ тепловым источником с постоянной температурой. Весь процесс можно подразделить на несколько стадий. Пока вода кипит при 100 °С, температура держится постоянной и длительность этой зоны (I) зависит от количества воды в исходном растворе и мощности прогрева. После того как вся свободная вода выкипает, следует короткая (несколько секунд) стадия (II) прогрева до температуры воспламенения (T_{ign}). Отметим, что в этой предвзрывной зоне среда представляет собой вязкую однородную золь-гелевую массу с еще не сформированной кристаллической структурой (рентгенофазовый анализ не дает никаких выраженных пиков). При $T_{ign} = 400$ К происходит тепловой взрыв (III) с быстрым повышением (≈ 1000 К/с) температуры до ее максимального значения. На следующей стадии (IV) температура падает за счет интенсивного газовыделения. Затем следует медленное повышение температуры (стадия V) за счет реакции окисления с участием кислорода воздуха. В результате получается однофазный порошок наноксида железа (Fe_2O_3).

Существует обширная литература по ис-

пользованию горения растворов как метода синтеза различных нанопорошков (см., например, монографию [19] и обзоры [20, 26, 27]). Наноразмеры продуктов горения и их высокая удельная поверхность обусловлены несколькими причинами: (i) смешением в растворе реагентов на молекулярном уровне, что обеспечивает очень малый масштаб гетерогенности исходных золь-гелей; (ii) большим количеством газофазных продуктов, интенсивное выделение которых препятствует агломерации (спеканию) твердофазных продуктов; (iii) специфической образования твердофазного продукта в виде тонких слоев или взвесей, что обуславливает высокую скорость остывания продукта, т. е. малую продолжительность (< 1 с) высокотемпературной зоны за волной горения.

Но в данной работе мы в основном рассматриваем не микроструктурные характеристики получаемых материалов, а закономерности и механизмы процесса горения, а по этим вопросам количество опубликованных данных невелико. Чем обусловлена температура теплового взрыва в такой системе? Каков механизм структурных превращений: золь-гель \rightarrow твердая частица? Каковы основные параметры волны горения? Как эти параметры влияют на свойства продукта синтеза? Как управлять процессом? Эти и многие другие вопросы остаются практически неизученными. Уделяя большое внимание материаловедческой стороне процесса, свойствам продуктов синтеза, большинство исследователей мало интересовались самим механизмом горения. Но как показывает многолетняя практика использования процессов горения для получения различных материалов, без знания физических закономерностей явления невозможно создавать эффективные технологии производства материалов. Рассмотрим опубликованные результаты.

Механизм теплового взрыва в системе «нитрат железа — глицин» изучался в работе [28] с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Было показано, что температура самовоспламенения практически не зависит от соотношения реагентов и других параметров процесса, таких как объем реакционной среды, химическая природа окружающей атмосферы (воздух, инертный газ). Диапазон температур, при которых наблюдается резкое ускорение реакции, совпадает с температурами, при которых начинается интенсивное разложение нит-

рата железа ($135 \div 140$ °С). Известно, что при нагревании $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит гидролиз с образованием молекул HNO_3 [29], которые мгновенно реагируют с глицином. Аналогично, в системе «нитрат железа — гидразин (N_2H_4)» температура воспламенения равна температуре кипения гидразина (≈ 105 °С), которая ниже температуры разложения нитрата. Была выдвинута гипотеза, что температуры самовоспламенения таких систем связаны с температурами фазовых переходов или разложения соединений (диссоциации, испарения и т. д.). Интересно, что к похожему выводу пришли авторы многих работ по тепловому взрыву гетерогенных порошковых систем (например, [30, 31]). Понимание этого факта может значительно облегчить контроль над процессом, но вывод еще требует всесторонней проверки. Изучение этого аспекта и других (роль инертных разбавителей, критические масштабы, ингибиторы и катализаторы, закрытые и открытые объемы), связанных с тепловым взрывом сред типа золь-гель, — новая, не исследованная область науки о горении.

Как отмечалось выше, режим теплового взрыва самый «популярный» среди исследователей, но во многих работах было показано, что горение в системе золь-гель может происходить и в автоволновом режиме. На рис. 6,а показан типичный профиль распространения фронта волны горения в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, подогретой до 373 К (что ниже температуры самовоспламенения состава). Отметим, что максимальная температура горения во фронте значительно меньше, чем при тепловом взрыве (см. рис. 5), что, очевидно, обусловлено большим количеством воды, еще присутствующей в реакционной среде. Зависимость скорости горения U от начальной температуры T_0 представлена на рис. 6,б. Отметим, что диапазон скоростей горения составляет $0.5 \div 2.0$ см/с, что значительно меньше скоростей горения рассмотренных выше супертермитных систем. При этом, хотя значение U и растет с увеличением T_0 , как в традиционных гетерогенных системах, температурный коэффициент чувствительности скорости горения значительно выше для горения растворов. Действительно, типичное значение $d(\ln U)/dT$ для порошковых смесей составляет $\approx 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$, тогда как для горения рассматриваемой системы ≈ 0.05 см \cdot с $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$, т. е. незначительное изменение T_0 приводит к

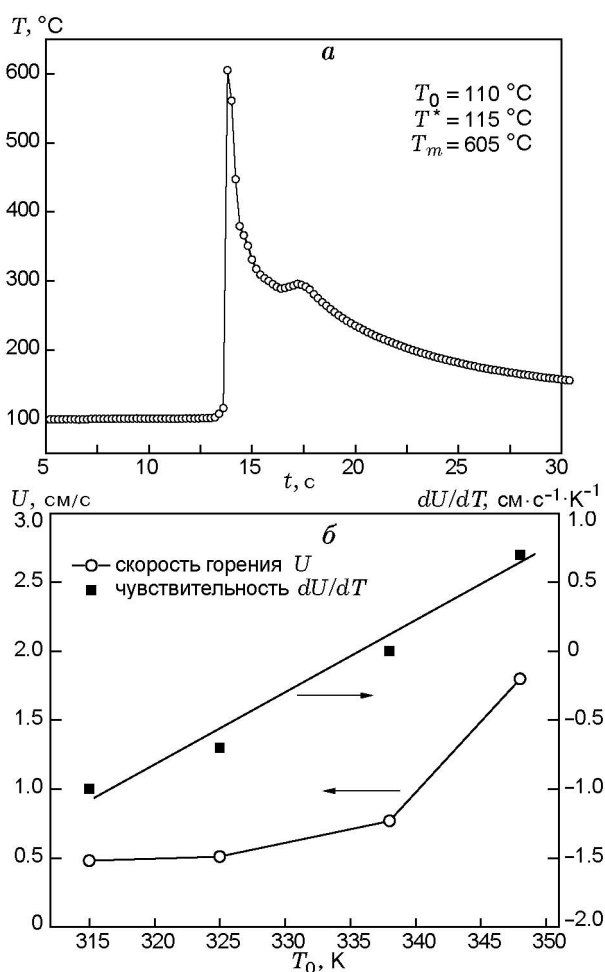


Рис. 6. Характерный температурный профиль волны горения (а) и зависимость скорости горения от начальной температуры (б) в системе «глицин — нитрат железа» [27, 28]

сильному изменению скорости горения [24].

В литературе в основном представлены исследования зависимости свойств продуктов горения от таких параметров, как соотношение реагентов [32–35], кислотность (рН) реакционной среды [36–38], разбавление реакционного состава твердофазными мелкодисперсными порошками [39–41]. И хотя трудно отыскать более или менее систематизированные данные по параметрам горения, можно отметить некоторые закономерности.

В работе [36] исследовано горение в системе, включающей смесь нитратов $\text{Me}^\nu(\text{NO}_3)_\nu$, где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}$ или Fe , лимонную кислоту и добавки инертного порошка наноксидов кремния. Нитраты цинка, железа, никеля в соотношении $\text{Ni} : \text{Zn} : \text{Fe} = 1 : 1 : 4$ были растворены в де-

ионизированной воде, куда было добавлено 5 % (по массе) аэрозоля SiO_2 (<100 нм). Соотношение между нитратами и лимонной кислотой 1 : 1. Небольшое количество аммония использовалось для изменения кислотности реакционной среды (в диапазоне рН от 3 до 7), что не влияло на экзотермичность системы. Вся смесь перемешивалась в течение 6 ч при температуре 70°C , а затем 24 ч сушилась в вакууме при 100°C . После этого реакция локально инициировалась, и фронт волны горения распространялся по гелю с образованием нанопорошка сложного состава. Оказалось, что размер зерен и кристаллитов продукта, определенный как методами просвечивающей электронной микроскопии, так и по уширению дифракционных рентгеновских пиков, сильно уменьшается при понижении рН (т. е. с ростом кислотности среды). Изучение стадий реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что энергия активации окислительной стадии, на которой формируются оксидные нанопорошки, уменьшается с понижением рН исходного раствора: она равна 633 кДж/моль для нейтрального раствора с рН 7, 536 кДж/моль при рН 5 и резко падает до 55 кДж/моль при рН 3. Очевидно, что изменяется механизм реакции окисления. Авторы [36] объясняют это увеличением концентрации ионов NO_3^- в растворе, которые способствуют более быстрому разложению органических соединений на стадии гелеобразования, предшествующей стадии окисления кислородом. Иными словами, молекулярный состав и структура геля к моменту начала реакции кислородного горения зависят от кислотности исходного водного раствора. Несомненно, данный эффект требует дальнейшего изучения.

Интересны первые работы по изучению механизма горения с использованием макровидеосъемки процесса [25, 42]. Оказалось, что фронт волны горения, например, для системы «нитрат железа — глицин» состоит из множества очагов с высокой температурой, из которых растут столбики пористого тонкодисперсного оксида железа. Макроструктура волны горения показана на рис. 7. Видно, что процесс многостадийный, можно выделить зоны плавления, промежуточной и основной реакций. Механизм образования кристаллической твердой фазы из раствора типа золь-гель в режиме горения пока остается малопонятным и представляет большой интерес как с фундаментальной,

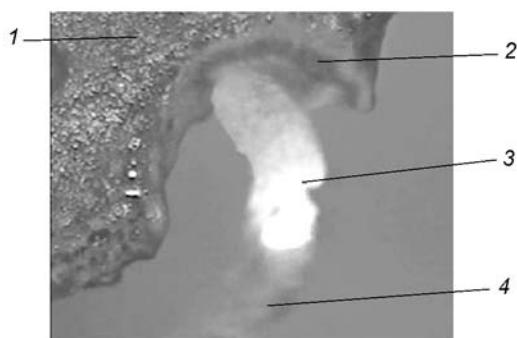


Рис. 7. Макрофотография волны горения в золь-гелевой системе глицин — нитрат железа [42]:

1 — зона плавления, 2 — промежуточная реакция с образованием твердого полупродукта, 3 — основная реакция, 4 — конечный твердофазный продукт

так и с прикладной точки зрения.

В заключение отметим интересный вид горения, когда описанные выше растворы пропитывают пористые среды, как инертные [25, 41, 43], так и реакционные [25, 44]. Оказывается, что можно запустить волну горения и в таких системах. В первом случае получают катализаторы на инертном носителе с высокой удельной поверхностью и улучшенными механическими свойствами. Некоторые данные по зависимости скорости и температуры горения в таких системах приведены в [41]. В случае активной пористой среды имеется возможность реализовывать процесс горения в слабоэкзотермических растворах [25] или непрерывный процесс синтеза нанопорошков [44]. С фундаментальной точки зрения в этом варианте интересно изучить: (а) структуру волны горения (реакция активной подложки + реакция раствора), (б) переход от легко управляемого режима тления к режиму конвективного горения.

Подводя итоги обзора горения систем типа золь-гель, прежде всего отметим, что в них, как и в супертермитных наносмесях, реализуются относительно низкие температуры самовоспламенения. Еще одна сходная черта заключается в том, что наряду с конденсированной фазой в волне горения образуется большое количество газов, которые влияют на образование микроструктуры твердофазного продукта. С другой стороны, хотя масштаб гетерогенности исходных золь-гелевых сред меньше,

чем в смесях нанопорошков металлов и оксидов (частицы геля мельче частиц супертермитных смесей), наблюдаемые скорости горения реакционных золь-гелей значительно ниже скоростей горения порошковых смесей. Это может быть связано с малой теплопроводностью гелей. Наконец отметим, что, несмотря на огромный потенциал для различных применений, в основном связанных с синтезом наноматериалов, механизм горения в таких системах практически не изучен. Одна из целей данного обзора — привлечь внимание исследователей к этому интересному явлению.

МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ СОСТАВЫ

Механическая активация горючих смесей представляет собой обработку в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, вибромельницах и других устройствах, в которых частицы смеси подвергаются механическому удару с силой, достаточной для раскалывания хрупких компонентов и пластической деформации вязких компонентов [45]. Хрупкие реагенты размалываются до более мелких частиц, а пластичные реагенты (как правило, металлы) подвергаются многократному расплющиванию, образуя слоистые композиты, толщина слоев в которых уменьшается по мере возрастания продолжительности активации. Зачастую мелкие осколки хрупких компонентов смеси оказываются внутри частиц пластичных реагентов. При активации не только уменьшается размер реагентов, но и увеличивается площадь контакта между ними, происходит очистка поверхности контакта от оксидных пленок и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры, и все это приводит к возрастанию химической активности горючей смеси [46, 47]. При этом на стадии активации может произойти частичное или полное растворение одного реагента в другом (механическое легирование или механосплавление) либо компоненты смеси вступят в химическую реакцию с образованием нового соединения (механосинтез). В некоторых случаях происходит самовоспламенение смеси непосредственно в процессе активирования. Таким образом, естественно возникает вопрос, какой степени измельчения реакционно-способного гетерогенного состава можно достичь, прежде чем реагенты начнут взаимодействовать друг с другом. Как будет вид-

но из дальнейшего, во многих работах приводятся прямые доказательства (электронно-микроскопические изображения и др.) того, что с помощью механоактивации можно получить наноструктурные реакционные композиты с размером структурных составляющих (фаз) порядка $10 \div 100$ нм. Но даже в тех случаях, когда прямые доказательства не приведены, после механической активации наблюдались значительные изменения свойств реакционных смесей, например падение температуры самовоспламенения на сотни градусов. Отметим, что наноструктурное состояние системы определяется не столько «численным» значением ее характерных размеров (1, 10 или 100 нм), сколько резким изменением ее свойств (температуры плавления, реакционной способности и т. д.) [48, 49]. Основываясь на этом, рассмотрим особенности поведения механически активированных горючих составов.

За последнее десятилетие появилось довольно много публикаций, посвященных механоактивации горючих смесей. Сопоставление результатов разных авторов затруднено тем, что процесс механоактивации зависит от многих параметров, среди которых скорость, ускорение, масса, размеры и форма мелющих тел; геометрические размеры установки; соотношение массы размольных тел (шаров) к массе активируемой смеси; среда, в которой происходит активация (воздух, инертный газ, вакуум, жидкость), и многие другие. Можно, однако, выделить три параметра, в которых наиболее очевидно выражена физическая (а не техническая) сторона процесса: энергия одного удара (столкновения шаров или шара со стенкой), частота столкновений и общее время активации. Если перемножить эти три параметра, получается величина энергии, которая затрачена на активацию. Разумеется, это не означает, что вся эта энергия «закачивается» в активированную смесь, так как большая ее часть переходит в тепло. Тем не менее, отмеченные три параметра и их произведение могут служить физической основой для сравнения результатов.

Опубликованные данные разделяются на две четко выраженные группы по энергии удара. Первую группу можно назвать низкоэнергетичным активированием, при этом энергия соударения составляет $0.1 \div 0.2$ Дж, а время активирования — от минут до десятков часов (заметим, что сами авторы публикаций зачастую называют такую обработку высокоэнер-

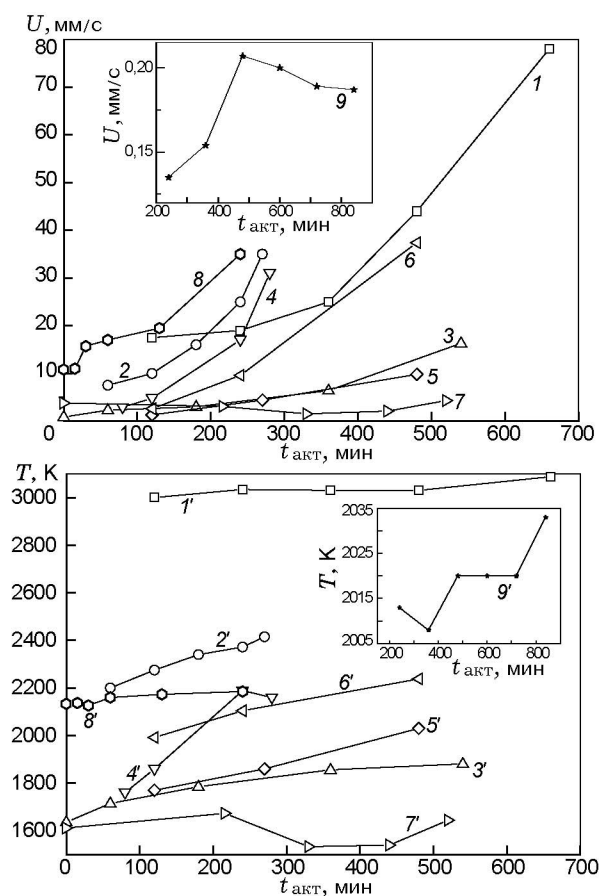


Рис. 8. Параметры горения механически активированных составов (низкоэнергетичная активация):

- 1, 1' — Ti + C [50]; 2, 2' — Ti + 0.43C [50]; 3, 3' — Nb + 2Si [51]; 4, 4' — 5Nb + 3Si [51]; 5, 5' — Ta + 2Si [52]; 6, 6' — 5Ta + 3Si [52]; 7, 7' — Ti + 2Si [53]; 8, 8' — 5Ti + 3Si [53]; 9, 9' — Si + C [54]

гетичной, но мы относим эти процессы к низкоэнергетичным). Зависимости скорости и температуры горения для этой группы от времени активации представлены на рис. 8 [50–54]. Вторая группа результатов связана с высокоэнергетичным активированием, когда энергия удара равна $1 \div 2$ Дж и время активации длится от нескольких секунд до минут; параметры горения активированных таким образом составов представлены на рис. 9 [55–58].

Как видно из рисунков, при низкоэнергетичном активировании скорость горения абсолютного большинства смесей монотонно возрастает с увеличением времени механической обработки. При этом максимальная температура горения также возрастает, но для многих исследованных составов остается ниже адиа-

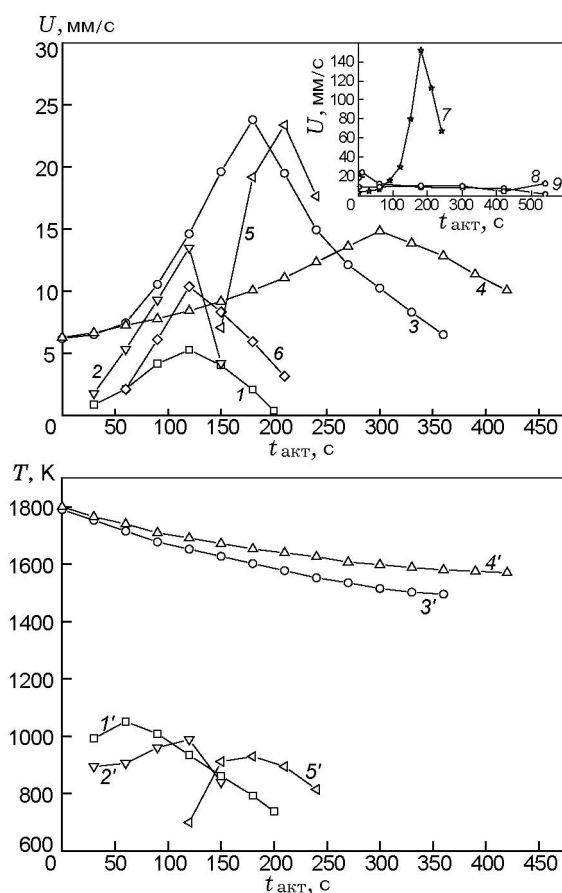


Рис. 9. Параметры горения механически активированных составов (высокоэнергетичная активация):

1, 1' — 3Ni + Al [55]; 2, 2' — 3Ni + Al [57]; 3, 3' — (Ti + 2.1B) + 60% Cu, ускорение мелющих шаров 60g [56]; 4, 4' — (Ti + 2.1B) + 60% Cu, ускорение мелющих шаров 40g [56]; 5, 5' — Ti + Ni [57]; 6 — 4Ni + Si (Ni + 10% Si); 7 — Ni + Al [57]; 8 — Ni + Al, активация в воздухе [58]; 9 — Ni + Al, активация в аргоне [58]

батического значения. Например, термодинамический расчет адиабатической температуры горения состава Ti + C дает значение $T_{ad} = 3290$ K, состава Nb + 2Si — 1870 K, 5Nb + 3Si — 2290 K, Ti + 2Si — 1690 K, 5Ti + 3Si — 2400 K. Логично предположить, что для этих составов увеличение скорости реакции вследствие механической активации снижает уровень теплотеря при горении и увеличивает глубину превращения, что и приводит к росту максимальной температуры, при этом температура горения приближается к адиабатическому значению, но не достигает его. Для других систем температура горения оказывается выше адиабатической. К ним относятся Ta +

2Si ($T_{ad} = 1794$ K), 5Ta + 3Si ($T_{ad} = 1823$ K) и Si + C ($T_{ad} = 1873$ K). Можно ли утверждать, что превышение температуры горения над адиабатическим значением указывает на избыточную энергию, накопленную кристаллическими решетками реагентов во время механической обработки? Такой вывод представляется нам преждевременным. Имеется, как минимум, три источника ошибок: (1) погрешность термодинамических расчетов вследствие неточности термодинамических функций для данных веществ при высоких температурах; (2) неточность измерения температуры, в особенности при использовании пирометрии [52]; (3) неопределенность начальной температуры. Последняя погрешность может возникнуть, на наш взгляд, вследствие того, что зажигание цилиндрических образцов диаметром 8 и высотой 10 мм осуществлялось нагретой спиралью, отстоящей на 1 мм от торца цилиндра [52]. Так как прямого контакта спирали с образцом не было, нагрев образца мог происходить сравнительно медленно, тепло проникало на значительную глубину в образец, увеличивая его начальную температуру. Таким образом, для обоснованного вывода о влиянии энергии, запасаемой в твердых компонентах в процессе механической активации, на температуру горения требуются дополнительные исследования.

Качественно иные зависимости получены при высокоэнергетичной активации (см. рис. 9). Скорости горения имеют максимумы при времени обработки в диапазоне 120 ÷ 300 с. Падение скорости при более длительных временах объясняется, как правило, появлением продукта реакции уже на стадии активирования. Температурные кривые для некоторых систем также имеют максимум, причем, как видно из рисунка, он может не совпадать по времени с максимумом скорости горения этого же состава. Для составов Ti—B—Cu наблюдалось монотонное падение температуры горения. Во всех случаях максимальная температура горения, измеренная термопарами, была ниже адиабатического значения. Следует обратить внимание на тот факт, что увеличение скорости горения наблюдается для составов, которые без активации горят слабо, на пределе горения, вследствие малого теплового эффекта (кривые 1–6) или же из-за малой плотности (кривая 7). В тех случаях, когда исходная смесь соответствовала стехиометрии с макси-

мальным тепловыделением и была спрессована до оптимальной плотности (кривые 8, 9), увеличение скорости не наблюдалось [58]. Механическая активация слабоэкзотермических составов позволяет увеличить полноту превращения и уменьшить содержание вторичных фаз [59].

Во многих работах отмечается, что механическая активация приводит к резкому снижению температуры самовоспламенения, определяемой, как правило, методом дифференциального термического анализа. Например, для системы Ti—C температура воспламенения падает от 1600 К для неактивированных смесей до 770 К после 5–10 ч слабоэнергетичной активации [50]; для системы Ti—Si — от 1670 до 870 К (несколько часов активации) [60]; для системы Ti—Si—C (состав $3\text{Ti} + \text{Si} + 2\text{C}$) — от 1190 до 430 К (90 мин активации), а на 106-й минуте активации происходит самовоспламенение смеси непосредственно в размольном барабане при температуре 340 К [61].

Ведутся исследования по комбинированию механической активации с другими видами активирующих воздействий, что позволяет еще больше расширить границы области горения. Одно из направлений исследований — химическая активация. Добавка в несколько процентов NH_4Cl к механически активированной смеси Si + C позволила инициировать горение при начальной комнатной температуре (обычно данный состав требует существенного подогрева) и получить тонкодисперсный карбид кремния [62, 63]. С помощью добавки KNO_3 (20 % мас.) в систему Fe—Si было реализовано устойчивое горение и получены силициды железа с мелкозернистой микроструктурой [64]. Дополнительное активирование процесса горения с помощью пропускания электрического тока через предварительно механически активированный образец осуществлено для составов $4\text{B} + \text{C}$ [65], $\text{Fe} + \text{Al}$ [66], $2\text{Mg} + \text{Ni}$ [67]. При этом активирующее воздействие электрического тока далеко не ограничивается джоулевым нагревом всего образца, а связано, скорее, с возникновением искровых и дуговых микро-разрядов в местах касания частиц реакционной смеси при пропускании через нее постоянного или импульсного тока. Это явление легло в основу метода плазменно-искрового активирования в сочетании с механоактивацией, которым были, в частности, получены в режиме горения кермет TiC—TiB₂ [68] и плотный нанокристаллический MoSi₂ [69]. В ряде работ

указанные методы активирования сочетаются еще и с механическим воздействием на конденсированные продукты сгорания горячим пресованием [66–68] или экструзией [70].

Механическая активация составов термитного типа представляет собой отдельное направление работ в данной области. Системы алюминотермии рассмотрены в обзоре [71]. Как правило, термитные системы горят довольно бурно, с большим тепловыделением и не требуют дополнительной активации для получения самоподдерживающейся реакции. Целью механической активации в данных системах является либо получение мелкозернистых (нанокристаллических) продуктов, например нанокompозита $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [72], либо получение сверхактивного термитного состава. Последнее тесно связано с рассмотренными выше нанотермитами (супертермитами), причем механическая активация становится методом получения нанотермита [72–76]. С этой целью сначала определяется критическое время, необходимое для самовоспламенения системы $\text{Me}_1 + \text{Me}_2\text{O}_x$ при механическом смешении (обычно это десятки минут). Затем механическое активирование «останавливают» (arrested reactive milling) примерно на половине этого времени, получая некий полупродукт в виде композиционных частиц микронного размера, но с малым (от нескольких нанометров) размером кристаллитов, зависящим от условий механообработки. Сообщается об увеличении скорости горения для механически активированных составов и приводятся довольно умеренные значения скорости горения (≈ 0.5 м/с для $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [74]). Были определены энергии активации зажигания: ≈ 150 кДж/моль для нанотермита $\text{Al}-\text{MoO}_3$ и 170 кДж/моль для $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Эти значения близки к энергиям активации зажигания неактивированных термитов, например ≈ 170 кДж/моль для системы $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [77].

Еще одну группу механически активируемых горючих составов представляют гибридные системы «твердое горючее — газообразный окислитель — твердый продукт», реагирующие в режиме фильтрационного горения. Механическое активирование в течение нескольких часов смеси порошков Si и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с добавкой $4 \div 5$ % NH_4Cl позволило реализовать горение этой смеси в азоте при давлении $1 \div 3$ МПа, что намного меньше давления, необходимого для горения неактивированного кремния в азоте [78, 79]. Похожий подход был

развит для синтеза β -сиалонов ($\text{Si}_6\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $0 < z \leq 4.2$). При этом активации в шаровой планетарной мельнице подвергалась смесь кремния, алюминия и оксида алюминия, а горение осуществлялось в среде азота при давлении 1 МПа [80, 81]. Механическая активация смесей Y_2O_3 , Si, Al, SiO_2 , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и стеариновой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) позволила получить в работе [82] состав, который горит на воздухе при нормальном давлении, образуя при этом α -сиалон. Другой подход состоит в том, что металлическое горючее (например, порошок титана) подвергается механической активации в среде газообразного окислителя (азота) до тех пор, пока не происходит самовоспламенение. Таким методом были получены нанодисперсный TiN [83] и керметы на основе $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ [84]. Закономерности горения гибридных систем на основе механоактивированных порошков, а тем более горения непосредственно во время активации, пока еще мало изучены.

Подводя итоги данного параграфа, можно констатировать, что механическая обработка (i) снижает температуру самовоспламенения различных горючих систем, (ii) расширяет пределы их горения, (iii) способствует более полной глубине реагирования, (iv) в некоторых случаях приводит к росту скорости фронта волны горения. В чем же механизм такого воздействия? В литературе дается несколько объяснений.

Первое — получение реакционных сред с наноразмерным масштабом гетерогенности, что увеличивает их реакционную способность. При этом большинство авторов определяет размеры кристаллитов в активированных смесях по уширению рентгеновских дифракционных пиков с использованием формулы Шеррера [85] или метода Вильямсона — Холла [86]. Эти методы дают косвенные результаты, так как к уширению пиков могут приводить не только малые размеры кристаллитов и напряжения кристаллической решетки, но также и неоднородность размеров или химического состава (в пределах области гомогенности). Прямым методом является просвечивающая электронная микроскопия, однако это метод дорогой и трудоемкий, лишь немногие авторы приводят результаты просвечивающей электронной микроскопии механоактивированных реакционных смесей [58, 69], которые подтверждают наличие частиц или кристаллитов разме-

ром порядка 100 нм и менее. Таким образом, приходится признать, что предположение о наличии наноструктурных составляющих в реакционных смесях после механоактивации в подавляющем большинстве случаев основано на косвенных данных — уширении дифракционных рентгеновских пиков и резком изменении свойств (температуры зажигания) этих составов. Для более определенных выводов необходимы дальнейшие исследования.

Второе объяснение предполагает образование нестабильных твердых растворов. В работе [87] смесь Al:Ti 3:1 и стеариновой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), которая использовалась как контролирующий агент, препятствующий холодной сварке (cold welding) металлических частиц, подвергалась механической активации в среде аргона. После 100 ч смешения рентгенофазовый анализ продуктов показал появление новой фазы, которая по параметрам решетки может быть отнесена к пересыщенному твердому раствору титана в ГЦК-решетке алюминия. При этом размер кристаллитов этой фазы, определенный по формуле Шеррера [85], был очень мал и составлял 3.8 нм. Более того, согласно равновесной диаграмме состояния такие растворы существовать не могут. Анализ частиц на просвечивающем электронном микроскопе подтвердил образование такого неравновесного раствора с наномикронным размером кристаллитов. Важно, что эти частицы оказались очень реакционно-способными — одной секунды воздействия электронного пучка с плотностью тока ≈ 20 пА/см² было достаточно, чтобы раствор «самовоспламенился» с образованием равновесной фазы Al_3Ti с размером частиц в несколько нанометров. Таким образом, было показано, что механическая обработка может приводить к образованию неравновесных пересыщенных растворов с малым размером кристаллитов, которые вследствие изменений структуры могут обладать уникальными реакционными свойствами. На основе этих результатов в работах [88–91] выполнены исследования параметров горения и воспламенения таких неравновесных пересыщенных нанокристаллитных растворов в среде различных окислителей (воздух, кислород). Например, в работе [88] описанным выше методом был приготовлен неравновесный раствор в системе Mg—Al (10 ÷ 50 % Mg). Температуры воспламенения растворов (≈ 1000 К) оказались значительно меньше, чем для алюминия

(≈ 2300 К). Качественно похожие результаты получены в системах Al—Ti, Al—Li и Al—Zr [89–91].

Многие авторы указывают также на то, что при механической деформации образуется чистая поверхность контакта реагентов, свободная от оксидов и загрязнений, что способствует повышению реакционной способности смесей. Эта гипотеза также нуждается в экспериментальном количественном подтверждении.

Как видно из вышеизложенного, предположение о решающей роли «закачки» дополнительной энергии, которая запасается в дефектах кристаллических структур компонентов смеси, пока не нашло надежных экспериментальных подтверждений (в виде повышения температуры сверх адиабатического уровня или других эффектов).

Также остается невыясненной природа «старения» активированных составов — постепенного уменьшения их активности со временем после активации. Этот эффект может быть связан с релаксацией дефектов кристаллической структуры, распадом нестабильных твердых растворов, пассивацией (например, окислением) чистых поверхностей контакта и другими процессами.

Математическая модель горения активированных смесей [92] основана на учете трех основных эффектов: закачке избыточной энергии в смесь, увеличении поверхности контакта (измельчение реагентов) и изменении энергии активации химической реакции. В дальнейшем эта модель была расширена за счет введения в нее теплоты фазовых переходов [93]. В целом модель дала разумные и предсказуемые результаты: увеличение скорости горения с увеличением поверхности реагентов, с ростом избыточной энергии смеси и т. д. Ряд особенностей распространения волн безгазового горения в механически активированных (структурированных) системах, особенно на микроскопическом уровне, успешно объясняется на основе микрогетерогенной (дискретной) модели [94]. Однако разрыв между экспериментальными результатами и теоретическими моделями процесса в настоящее время остается еще слишком большим, чтобы реализовать точное количественное моделирование процесса.

ГОРЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЛЕНОК

Реакционные многослойные нанопленки,

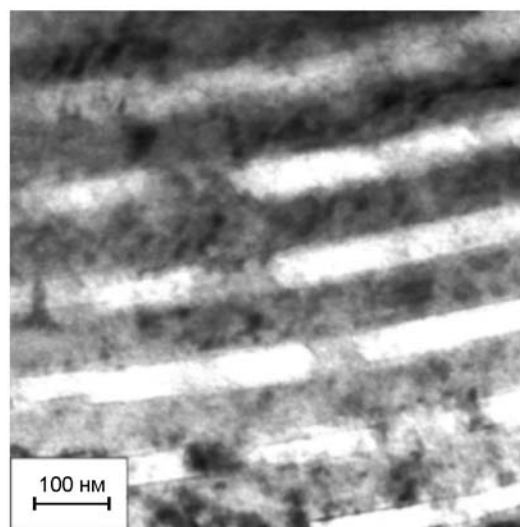


Рис. 10. Микроструктура реакционных многослойных нанопленок системы Ti/Al [95, 99]

состоящие из чередующихся наноразмерных слоев реагентов, способных к экзотермическому реагированию в режиме горения, представляют собой новый класс горючих систем. Основным методом получения таких пленок является послойное магнетронное напыление. В напылительной камере одновременно работают два магнетронных источника: в одном распыляется реагент А, в другом — реагент Б; при этом потоки распыленных атомов разделены в пространстве и не перемешиваются. Подложка, на которую происходит осаждение, устанавливается на вращающийся столик таким образом, чтобы при вращении она оказывалась то в потоке атомов А (при этом осаждается слой твердого реагента А), то в потоке В (при этом поверх ранее осажденных слоев наносится слой реагента В). Способ позволяет получать непрерывные слои толщиной от $3 \div 4$ нм и более, число слоев достигает нескольких тысяч. Пример микроструктуры реакционной многослойной нанопленки приведен на рис. 10. Подробный обзор способов получения пленок, механизмов реакции и структурообразования продуктов опубликован в [95]. В данной работе мы рассмотрим аспекты, связанные с закономерностями горения таких многослойных наносистем.

Впервые процесс горения в многослойных нанопленках был реализован и запатентован американскими учеными в 1996 г. [96]. Оказалось, что путем кратковременного локального

Таблица 2

Параметры горения многослойных нанопленок

Система	Скорость горения, м/с	Температура горения, К	Режим горения	Источник
Ni—Al	0.6 ÷ 10	—	Стационарный	[98]
Ti—Al	0.05 ÷ 0.5	1 360	Стационарный, пульсирующий, спиновый (?)	[99]
Pt—Al	40 ÷ 80	—	Стационарный	[100]
Co—Al	0.5 ÷ 9	—	—//—	[101]
Ni—Si	20 ÷ 30	1 565	—//—	[102]
Nb—Si	0.3 ÷ 4	—	—//—	[103]
3CuO + 2Al	1	—	—	[104]

нагрева многослойных нанопленок электрической искрой, лазерным импульсом или нитью накаливания можно инициировать волну реакции, которая распространяется по всей пленке, не нуждаясь более во внешних источниках тепла. Самоподдерживающийся характер процесса, наличие фронта волны, четко обозначенного свечением твердых раскаленных продуктов реакции, резкое возрастание температуры во фронте на 1 000 ÷ 1 500 К и почти мгновенное образование твердых продуктов сгорания за фронтом волны позволяют отнести данное явление к безгазовому горению [97]. На рис. 11 показаны видеокадры процесса и закаленный фронт волны горения в многослойных нанопленках.

Параметры распространения фронта волны горения, характерные для реакционных многослойных нанопленок, отличаются от систем аналогичного состава, полученных смешением порошков. В табл. 2 собраны имеющиеся в литературе данные [98–104] о скорости, температуре и режимах горения. Обычно наблюдаемые скорости горения выше, а максимальные температуры ниже, чем в порошковых системах. Как видно из таблицы, количество исследованных систем пока невелико. Одна из основных причин этого кроется в технологических сложностях получения многослойных реакционно-способных структур. Если порошковые реагенты достаточно перемешать, чтобы получить исходный реакционный состав, то для изготовления многослойных нанопленок необходим тщательный подбор режимов распыления для каждого реагента, наличие соответствующих магнетронных мишеней

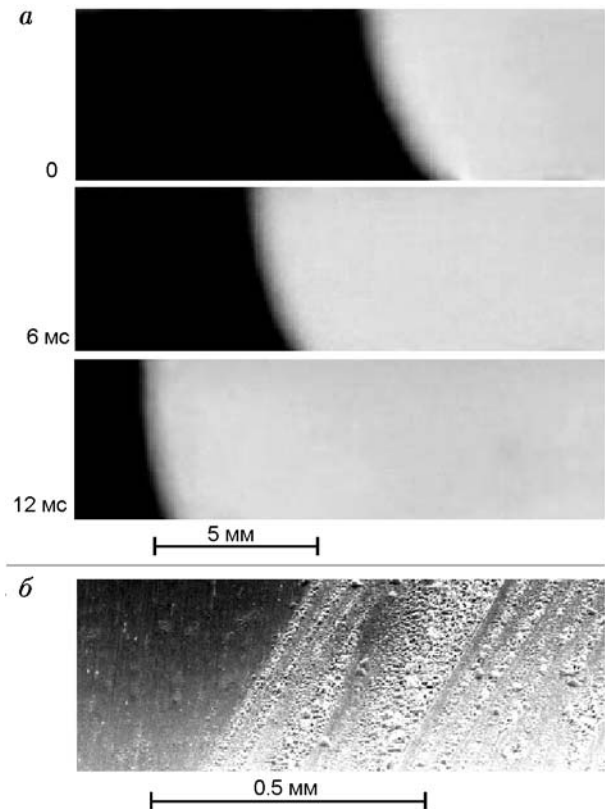


Рис. 11. Видеокадры волны горения в реакционных многослойных нанопленках Ti/Al (а) и погашенная волна в данной системе (б) [95, 134]

и подходящих подложек. Кроме того, не всякая пара реагентов годится для получения приемлемых по структуре и механическим свойствам многослойных пленок. Кристаллографическое

несоответствие структур, различие коэффициентов термического расширения и механических свойств, а также другие факторы могут привести к разрушению слоев или всей пленки еще на стадии производства (напыления) или при попытке инициировать горение. Например, многослойные пленки системы Ti—С суммарной толщиной ≈ 1 мкм получают с помощью магнетронного напыления, но при локальном нагреве пленка мгновенно рвется и сворачивается «в трубочку», так что реализовать распространение волны горения на макроскопические расстояния, хотя бы в несколько миллиметров, не удалось. Для другой распространенной системы, Ti—В, не удается получить многослойную пленку из-за трудностей магнетронного распыления и осаждения бора. Тем не менее, число безгазовых систем, на основе которых изготовлены многослойные нанопленки, постоянно растет и исследования в этом направлении развиваются.

Благодаря интенсивному свечению фронта волны реакции, сравнительно легко измерять скорости горения реакционных многослойных нанопленок, что обычно осуществляется методами скоростной видеосъемки или по сигналам линейки фотодатчиков. Более сложную задачу представляет измерение температуры. Даже термопары, тонкие спаи которых приварены к фольге, дают заниженные температуры вследствие теплоотвода и вносят сильные искажения в процесс горения, а пирометрические методы требуют специальной калибровки для учета степени черноты материала пленки. Представленные в табл. 2 данные по температуре, полученные с помощью оптической пирометрии, являются в этой связи не слишком точными.

Во многих работах приведены данные по зависимости скорости горения от толщины слоев, которые обобщены на рис. 12. Видно, что практически все зависимости имеют максимумы в диапазоне $10 \div 50$ нм, что, по нашему мнению, объясняется наличием между поверхностями реагентов тонкого слоя (порядка $0.1 \div 1$ нм, вне зависимости от толщины индивидуальных слоев), в котором атомы реагентов частично прореагировали уже на стадии напыления. Этот прореагировавший слой является как диффузионным барьером, препятствующим взаимодействию реагентов во фронте волны горения, так и инертным разбавителем, причем его относительная доля увели-

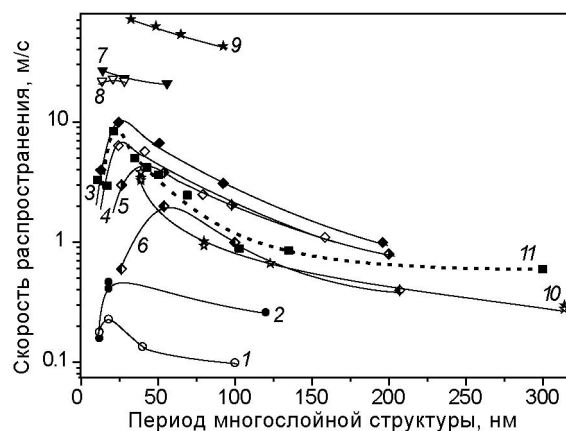


Рис. 12. Зависимость скорости распространения реакционной волны от периода многослойной структуры (суммарной толщины двух сопряженных слоев):

1 — пленка Ti/Al, $T_0 = 473$ К, зажигание искрой [99]; 2 — то же, зажигание нагретой вольфрамовой нитью [99]; 3 — пленка Ni/Al после напыления, $T_0 = 298$ К [98]; 4 — то же после отжига при 423 К в течение 90 мин [98]; 5 — то же после отжига при 423 К в течение 6 ч [98]; 6 — то же после отжига при 423 К в течение 24 ч [98]; 7 — пленка 2Ni/Si общей толщиной 1.62 мкм, $T_0 = 298$ К, зажигание лазером [102]; 8 — пленка 2Ni/Si общей толщиной 0.73 мкм, $T_0 = 298$ К, зажигание лазером [102]; 9 — пленка Pt/Al, $T_0 = 298$ К, зажигание лазером [100]; 10 — пленка Nb/Si, $T_0 = 298$ К [103]; 11 — пленка Co/Al общей толщиной 7.5 мкм [101]

чивается по мере уменьшения толщины основных слоев. Поэтому на очень малых толщинах слоев наблюдается снижение и температуры, и скорости горения. О том, что именно прореагировавший слой замедляет горение, свидетельствует и уменьшение скорости горения по мере отжига образцов (кривые 3–6 на рис. 12), так как в процессе отжига толщина прореагировавшего слоя возрастает. Очевидно, что уменьшение скорости горения справа от максимума, т. е. с ростом толщины слоев, связано с увеличением характерного диффузионного масштаба реакционной системы, что приводит к уменьшению эффективной скорости (макрокинетики) гетерогенного взаимодействия [105].

Среди систем для получения многослойных нанопленок, где одним из реагентов является алюминий, наибольшей теплотой реакции обладает система Ni—Al, и в ней измененные скорости распространения волны горения значительно превышают значения, полученные в аналогичных по составу порошковых

системах. Так, в ранней работе [106] скорость фронта реакции составляла ≈ 4 м/с, при этом общая толщина пленки не превышала 300 нм. Также показано, что зависимость скорости распространения реакционной волны от толщины слоев в системах металл — алюминий достигает максимума при суммарной толщине двух слоев (A + B) реагентов $25 \div 30$ нм. Уменьшение скорости горения с увеличением толщины слоев для составов Ni/Al и 3Ni/Al отмечено в работе [107].

Вопрос о пределе существования самоподдерживающихся реакций при увеличении толщины слоев никеля и алюминия в слоевых системах пока не имеет точного ответа. Так как получение относительно толстых (свыше 1 мкм) слоев методами напыления затруднительно, исследования проводятся с использованием сложенных в стопку или скрученных фольг. Горение приготовленных таким образом слоевых систем с толщиной фольг металлов ≈ 50 мкм изучалось в работах [105, 108]. Было показано, что в исследованных условиях для реализации распространения стационарного фронта реакции необходим подогрев системы до температуры 540°C . При этом наблюдаемые скорости горения составляли ≈ 0.5 см/с. Важно, что в этих работах предложена модель, позволяющая оценивать скорости горения в слоевых системах как функцию толщины слоев реагентов. Модель основана на кинетических данных, полученных в работах [109, 110] и указывающих на то, что ведущей стадией взаимодействия в бинарных системах, в которых в зоне прогрева один из реагентов плавится, является растворение в этом расплаве более тугоплавкого реагента. В данном случае этой стадией является растворение никеля в расплаве алюминия (реакция первого порядка с практически нулевой энергией активации). Это позволило авторам [105] предложить очень простую формулу для определения скорости горения таких систем:

$$U_T = (aD_L)^{0.5}/\delta, \quad (1)$$

где a — температуропроводность реакционной среды, δ — толщина слоя алюминия, D_L — коэффициент диффузии в жидкости. В [109] показано, что в широком диапазоне вариации толщин индивидуальных слоев (от 50 мкм до 50 нм) и скоростей горения (от 0.5 до 5 м/с) экспериментальные точки по безгазовому горению в системе Ni—Al, полученные в раз-

ных работах, включая упомянутые выше [106, 107], хорошо ложатся на прямую в координатах $U_T = F(1/\delta)$, расчет из наклона которой по формуле (1) дает величину $D_L \approx 10^{-5}$ см²/с.

Недавно эти работы получили продолжение благодаря развитию методов прокатки. В работе [111] многослойная пленка Ni/Al была получена многократной холодной прокаткой, при этом общая толщина пленки составила около 200 мкм, а толщина слоев, согласно приведенным в работе микроструктурам, примерно $1 \div 10$ мкм. После нагрева пленки в пламени в течение нескольких секунд наблюдалось сравнительно медленное распространение первого «реакционного фронта», при этом поверхность пленки темнела. Затем «очень быстро» по всей пленке распространялся второй реакционный фронт, светящийся красным светом. Количественного описания наблюдаемых реакционных волн в работе [111] не представлено.

Система Ti—Al обладает меньшим тепловыделением по сравнению с Ni—Al. Например, адиабатическая температура горения состава Ni—Al равна 1912 К, а состава Ti—Al — только 1519 К. Зависимость скорости горения от толщины слоев [99] имеет сходную с системой Ni—Al форму кривой с максимумом в районе 20 нм. Интересно, что скорость горения зависит от способа инициирования реакции. Однородные образцы, инициированные искрой или горячей проволокой, горят с разными скоростями. Это может быть проявлением неединственности режимов распространения реакционной волны. Было отмечено, что образцы, инициированные нитью, в процессе горения практически не изменяют своего внешнего вида, их поверхность остается гладкой. Образцы, инициированные искрой, слегка коробятся, и их поверхность после сгорания становится шероховатой. В то же время рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав продуктов одинаков при всех способах инициирования.

Для реакционных многослойных нанопленок состава Ti/Al были определены также зависимости скорости горения (в вакууме) от начальной температуры [99]. Стационарное горение реализуется в диапазоне начальных температур $400 \div 600$ К. Ниже температуры 400 К в данных пленках не удается инициировать стационарное распространение волны, а при достижении начальной температуры ≈ 600 К пленки самовоспламеняются. Таким образом, температура самовоспламенения в таких сло-

евых наносистемах на $300 \div 400$ К ниже значения, при котором происходит самовоспламенение (тепловой взрыв) в порошковых смесях с микронным размером частиц реагентов [112].

Очень высокие значения скорости горения зарегистрированы в пленках системы Pt—Al. Приведенные в работе [100] значения скорости свыше 70 м/с подтверждены в работе [113], где получены рекордно высокие скорости распространения волны безгазового горения в нанопленках Pt/Al — от 20 до 90 (!) м/с в зависимости от толщины слоев реагентов и общей толщины пленки. При этом пленки поджигались коротким импульсом лазерного излучения на подложке (Si—SiO₂), без дополнительного подогрева. Эти результаты требуют как экспериментальной проверки, так и объяснения полученных аномально высоких скоростей реакций.

Закономерности горения системы Co—Al [101] похожи на таковые в системе Ni—Al. Были измерены температуры самовоспламенения многослойных пленок Co/Al в зависимости от толщины слоев. Показано, что температура самовоспламенения монотонно падает от 720 К при суммарной толщине двух слоев (Co + Al) 250 ÷ 300 нм до 510 К при общей толщине слоев 5 нм.

Данные о скорости распространения реакционных волн в системе Ni—Si получены с помощью высокоскоростной видеосъемки [103] (кривые 7, 8 на рис. 12) при частоте съемки 6 000 кадр/с. Судя по приведенным в этой работе видеокдрам, ширина светящейся зоны составляла примерно $3 \div 4$ мм при скорости распространения 23 м/с, откуда можно заключить, что характерное время реакции порядка 0.1 мс. При этом высокоскоростные пирометрические измерения показали, что время существования зоны с высокой температурой намного короче.

Скорость горения многослойных пленок Nb—Si измерялась с помощью линейки оптических волокон, расположенных в ряд вдоль направления распространения реакционной волны, при этом выходные концы волокон были выведены на фотодиод [103]. Прохождение светящегося фронта мимо очередного волокна вызывало скачок электрического сигнала от фотодиода, который регистрировался осциллографом. Из рис. 12 (кривая 10) видно, что скорости в этой системе ниже, чем в системе Ni—Si, несмотря на то, что адиабатическая температура горения системы Nb—Si выше, чем в

системе Ni—Si.

Многослойные нанопленки получены и в системе Ti—Si, но данные о характеристиках самораспространяющегося процесса весьма приблизительны: реакция распространялась на сантиметровое расстояние за долю секунды [114]. Аналогичная ситуация сложилась еще для нескольких систем, например для Ni—Ti. Порошковые смеси Ni и Ti хорошо известны в теории и практике СВС [115], они используются для синтеза никелида титана — интерметаллида с эффектом памяти формы. Получение этого же соединения из тонких многослойных пленок (до 100 чередующихся слоев Ni и Ti) было предложено в качестве нового метода в работе [116], однако процесс распространения волны горения в этих пленках не изучался.

Система термитного типа CuO_x—Al характеризуется высоким тепловыделением при реакции (например, для состава 3CuO + 2Al адиабатическая температура горения равна 2 840 К). Многослойные пленки, полученные в этой системе магнетронным напылением [104], имели суммарную толщину слоев CuO_x + Al порядка 1 000 нм. При этом скорость распространения реакционной волны без дополнительного подогрева в таких пленках равнялась 1 м/с.

Можно упомянуть также работы по горению относительно тонких (порядка 100 мкм) слоев порошковой смеси Ti—В [117] и полученных методом прокатки из порошков пористых пленок Ti + 2В толщиной 230 мкм [118, 119]. Скорости горения этих объектов оказались сопоставимы со скоростями горения обычных порошковых образцов того же состава (≈ 0.1 м/с), а микроструктуры исходных пленок и продуктов ближе к традиционным порошковым составам, чем к многослойным пленкам, рассматриваемым в данном обзоре.

Опубликовано довольно много работ, посвященных механизму горения реакционных многослойных нанопленок, в частности математическому моделированию этого процесса. Большинство из них основано на использовании хорошо известной слоевой модели горения [120, 121], в которой реагирующая среда представлена в виде чередующихся слоев горючего и окислителя, ориентированных параллельно направлению распространения волны горения. Твердый продукт образуется на границах раздела между слоями реагентов, и диффузионно-контролируемая реакция происходит благода-

ря диффузии реагентов через слой продукта в направлении, перпендикулярном к межслоевой границе. На первый взгляд, слоевая модель идеально подходит для описания реакционных многослойных нанопленок. В отличие от гетерогенных горючих составов с нерегулярной микроструктурой (пороха, порошковые смеси), для которых слоевая модель служит упрощенным описанием микроструктуры, в случае многослойных пленок слоевая модель совпадает с реальной микроструктурой реагирующей среды. Однако необходимо рассмотреть вопрос о допустимости применения макрокинетической слоевой модели к системам с наноразмерными слоями. Анализ слоевой модели горения для гетерогенной реакции [122–124], контролируемой механизмом реакционной диффузии, показал, что скорость распространения волны обратно пропорциональна суммарной толщине двух смежных слоев реагентов (d). Для скорости горения получено выражение

$$U = \frac{4\lambda T_c}{d} \left(\frac{3k_0 R}{E(T_c - T_0)} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{E}{2RT_c} \right), \quad (2)$$

где λ — теплопроводность среды, T_c и T_0 — температура горения и начальная температура соответственно, k_0 — предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса, E — энергия активации, R — газовая постоянная. Чтобы адаптировать слоевую модель к очень тонким (наноразмерным) слоям, в модель был включен упоминавшийся ранее, частично прореагировавший слой вдоль границы раздела реагентов, присутствие которого в исходных реакционных многослойных нанопленках было экспериментально подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии [125, 126]. Когда толщина этого слоя мала относительно периода слоевой структуры, скорость распространения волны подчиняется формуле (2), причем в качестве величин E и k_0 следует подставлять энергию активации и предэкспонент для объемной диффузии. Когда период структуры становится меньше $10 \div 20$ нм, влияние перемешанных слоев приводит к резкому падению скорости распространения.

Выполненные в рамках слоевой модели расчеты [98, 125] показали удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными для системы Ni—Al. Заметим, однако, что слоевая модель [125] содержит ряд параметров, которые можно задать произвольно или

в относительно широких пределах, например, начальную толщину прореагировавшего слоя и профили концентраций внутри него (линейный, экспоненциальный и т. д.), энергию активации диффузии и предэкспоненциальный множитель.

В последние годы опубликован ряд теоретических работ, в которых методами компьютерного моделирования воспроизведены многие особенности горения реакционных многослойных нанопленок. В работе [127] показано, что увеличение массовой доли инертного продукта в исходном образце приводит к потере устойчивости и переходу горения в автоколебательный режим. Увеличение температуры окружающей среды (т. е. уменьшение теплопотерь) снижает амплитуду колебаний и стабилизирует горение. Шероховатость реакционных слоев и неоднородность их состава способствуют увеличению амплитуды колебаний. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными по наблюдению колебательного режима горения в нанопленках Ti/Al [99], а также следов автоколебаний в продуктах сгорания пленок Zr/Al/(CuNi) [128] и Ti/Al [129].

Теоретически исследовалось также влияние радиационных и кондуктивных теплопотерь на скорость горения многослойных нанопленок [130]. Увеличение теплопотерь приводит, согласно модели, к уменьшению скорости горения и амплитуды колебаний скорости, при этом период колебаний возрастает. В этой работе учитывался также эффект плавления тонкого дополнительного слоя (Ni, Cu или Sn) на поверхности фольги, который может как гасить колебания, так и увеличивать их. Плавление одного из реагентов или продуктов синтеза, согласно данной модели, приводит к уменьшению средней скорости горения [131]. Выполнив также математическое моделирование горения трехкомпонентной реакционной многослойной нанопленки, состоящей из чередующихся слоев чистого реагента и слоев двухкомпонентного сплава [132].

Таким образом, может сложиться впечатление, что в опубликованных за последнее десятилетие теоретических работах адекватно описаны все известные режимы безгазового горения многослойных нанопленок. Однако детальный анализ показывает, что это не так. Прежде всего, для того чтобы получить при расчете значения скорости горения, совпадающие с экспериментально измеренными, авторам тео-

ретических работ [127–132] приходится принимать сильно завышенные значения коэффициентов диффузии (иногда — на несколько порядков). Обоснованность таких допущений не очевидна. Ссылки на то, что в наноразмерных структурах диффузия атомов происходит быстрее за счет большей концентрации дефектов, не подкреплены количественными данными для конкретных фаз в рассматриваемых системах. Многие из исследованных систем содержат алюминий (см. табл. 2), температура плавления которого намного ниже температуры горения. Следовательно, механизм растворения тугоплавкого реагента в расплаве и кристаллизации твердого продукта внутри слоя расплава может оказаться основным при горении этих реакционных многослойных нанопленок, в то время как этот механизм, за исключением работы [105], не учитывается в предложенных слоевых моделях. Наконец, формирование сплошного слоя твердых продуктов вдоль границ реагентов до сих пор не получило прямого экспериментального подтверждения. Электронно-микроскопические исследования промежуточных (закаленных) и конечных продуктов сгорания показывают формирование отдельных островков, зерен или столбчатых структур, ориентированных перпендикулярно слоям [133, 134, 101], что явно не согласуется с предложенными слоевыми моделями. Можно, по-видимому, ожидать, что дальнейшее экспериментальное исследование горения и структурообразования в реакционных многослойных нанопленках выявит новые специфические особенности механизмов наногетерогенных реакций, на основе которых будут развиты более адекватные теоретические модели.

Авторы искренне признательны проф. А. С. Штейнбергу за проявленный интерес к данной работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fried L. E., Riad Manaa M., Pagoria P. F., Simpson R. L.** Design and synthesis of energetic materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2001. — V. 31. — P. 291–321.
2. **Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П., Попенко Е. М., Коротких А. Г., Архипов В. А., Дитс А. А., Строкова Ю. И., Толбанова Л. О.** Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2008.
3. **Nanotechnology and nanoelectronics** / W. Fahrner (Ed.). — Berlin; New York: Springer-Verlag, 2005.
4. **Dubois C., Lafleur P. G., Roy C.** Polymer grafted metal nanoparticles for fuel applications // *J. Propulsion and Power.* — 2007. — V. 23, N 4. — P. 651–658.
5. **Granier J. J., Pantoya M. L.** Laser ignition of nanocomposite thermites // *Combust. and Flame.* — 2004. — V. 138. — P. 373–383.
6. **Pantoya M. L., Granier J. J.** Combustion behavior of highly energetic thermites: nano versus micron composites // *Propellants, Explosion, Pyrotechnics.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 53–62.
7. **Pantoya M. L., Granier J. J.** The effect of slow heating rates on the reaction mechanism of nano and micro composite thermite reactions // *J. Therm. Anal. and Calorimetry.* — 2006. — V. 85, N 1. — P. 37–43.
8. **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. — P. 1–7. — 064903.
9. **Asay B. W., Son S. F., Busse J. R., Oswald D. M.** Ignition characteristics of metastable intermolecular composites // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* — 2004. — V. 29, N 4. — P. 216–219.
10. **Walter K. C., Pesiri D. R., Wilson D. E.** Manufacturing and performance of nanometric Al/MoO₃ energetic materials // *J. Propulsion and Power.* — 2007. — V. 23, N 4. — P. 645–650.
11. **Son S. F., Asay B. W., Foley T. J., Yetter R. A., Wu M. H., Risha G. A.** Combustion of nanoscale Al/MoO₃ thermite in microchannels // *Ibid.* — P. 715–721.
12. **Sanders V. E., Asay B. W., Foley T. J., Tappan B. C., Pachero A. N., Son S. F.** Reaction propagation in four nanoscale energetic composites (Al/MoO₃, Al/WO₃, Al/CuO, and Bi₂O₃) // *Ibid.* — P. 707–714.
13. **Puszinski J. A., Bulian C. J., Swiatkiewicz J. J.** Processing and ignition characteristics of aluminum-bismuth trioxide nanothermic system // *Ibid.* — P. 698–706.
14. **Plantier K. B., Pantoya M. L., Gash A. E.** Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effect of Fe₂O₃ particle synthesis technique // *Combust. and Flame.* — 2005. — V. 140. — P. 299–309.
15. **Mehendale B., Shende R., Subramanian S., Gangopadhyay S., Redner P., Kapoor D., Nicolich S.** Nanoenergetic composite of mesoporous iron oxide and aluminum nanoparticles // *J. Energ. Mater.* — 2006. — V. 24. — P. 341–360.
16. **Prakash A., McCormick A. V., Zachariah M. R.** Aero-sol-gel synthesis of nanoporous iron-oxide particles: a potential oxidizer for nanoenergetic materials // *Chem. Mater.* — 2004. — V. 16. — P. 1466–1471.

17. **Perry W. L., Smith B. L., Bulian C. J., Busse J. R., Macomber C. S., Dye R. C., Son S. F.** Nano-scale tungsten oxides for metastable intermolecular composites // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2004. — V. 29, N 2. — P. 99–105.
18. **Kingsley J. J., Patil K. C.** A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials // *Mater. Lett.* — 1988. — V. 6. — P. 427–432.
19. **Patil K. C., Hegde M. S., Tanu Rattan, Aruna S. T.** *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. — Singapore: World Scientific Publ. Co, Inc, 2008.
20. **Aruna S. T., Mukasyan A. S.** Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr. Opinion in Solid State and Mater. Sci.* — 2008. — V. 12. — P. 44–50.
21. **Cornell R. M.** *The Iron Oxides*. — Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
22. **Dreizin E. L.** Phase changes in metal combustion // *Prog. Energy and Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 1. — P. 57–78.
23. **Varma A., Mukasyan A. S., Deshpande K., Pranda P., Erii P.** Combustion synthesis of nanoscale oxide powders: mechanism, characterization and properties // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2007. — V. 800. — P. 113–124.
24. **Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P.** Solution combustion synthesis of nanomaterials // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 1789–1795.
25. **Mukasyan A. S., Dinka P.** Novel approaches for solution combustion synthesis of nanomaterials // *Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. — 2007. — V. 16, N 1. — P. 23–35.
26. **Patil K. C., Aruna S. T., Ekambaram S.** Combustion synthesis // *Curr. Opinion in Solid State and Mater. Sci.* — 1997. — V. 2. — P. 158–165.
27. **Patil K. C., Aruna S. T., Mimani T.** Combustion synthesis: an update // *Curr. Opinion in Solid State and Mater. Sci.* — 2002. — V. 6. — P. 507–512.
28. **Deshpande K., Mukasyan A. S., Varma A.** Direct synthesis of iron oxide nanopowders by combustion approach: reaction mechanism and properties // *Chem. Mater.* — 2004. — V. 16, N 24. — P. 4896–4904.
29. **Wieczorek-Ciurowa K., Kozak A. J. J.** The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // *Thermal Anal. Calor.* — 1999. — V. 58. — P. 647.
30. **Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С.** Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // *Физика горения и взрыва*. — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 67–74.
31. **Thiers L., Mukasyan A. S., Varma A.** Thermal explosion in Ni—Al system: influence of reaction medium microstructure // *Combust. and Flame*. — 2002. — V. 131, N 1–2. — P. 198–209.
32. **Yue Z., Li L., Zhou J., Zhang H., Gui Z.** Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gels // *Mater. Sci. and Eng. B*. — 1999. — V. 64. — P. 68–72.
33. **McKittrick J., Shea L. E., Bacalski C. F., Bosze E. J.** The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis // *Displays*. — 1999. — V. 19, N 4. — P. 169–172.
34. **Limaye A. U., Helble J. J.** Effect of precursor and solvent on morphology of zirconia nanoparticles produced by combustion aerosol synthesis // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2003. — V. 86, N 2. — P. 273–278.
35. **Jung Choong-Hwan, Jalota Sahil, Bhaduri Sarit B.** Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere // *Mater. Lett.* — 2005. — V. 59, N 19–20. — P. 2426–2432.
36. **Wu K. H., Yu C. H., Chang Y. C., Horng D. N.** Effect of pH on the formation and combustion process of sol-gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO₂ composites // *J. of Solid State Chem.* — 2004. — V. 177, N 11. — P. 4119–4125.
37. **Wu K. H., Chang Y. C., Chang T. C., Chiu Y. S., Wu T. R.** Effects of SiO₂ content and solution pH in raw materials on Ni—Zn ferrite magnetic properties // *J. of Magnetism and Magnetic Mater.* — 2004. — V. 283, N 2–3. — P. 380–384.
38. **Purohit R. D., Sharma B. P., Pillia K. T., Tyagi A. K.** Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion // *Mater. Res. Bull.* — 2001. — V. 36. — P. 2711.
39. **Tillotson T. M., Gash A. E., Simpson R. L., Hrubesh L. W., Satcher J. H., Poco J. F.** Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies // *J. Non-Crystalline Solids*. — 2001. — V. 285. — P. 338–345.
40. **Clapsaddle B. J., Gash A. E., Satcher J. H., Simpson R. L.** Silicon oxide in an iron (III) oxide matrix: the sol-gel synthesis and characterization of Fe—Si mixed oxide nanocomposites that contain iron oxide as the major phase // *J. Non-Crystalline Solids*. — 2003. — V. 331. — P. 190–201.
41. **Dinka P., Mukasyan A.** In situ preparation of the supported catalysts by solution combustion synthesis // *J. Phys. Chem.* — 2005. — V. 109, N 46. — P. 21627–21633.
42. **Rogachev A. S., Grigoryan H. E., Kovalev D. Yu.** Combustion synthesis and structure formation in the sol-gel systems // *Indo-Russian Workshop on Self-Propagating High Temperature Synthesis*. November 27–27 2008, Bangalore, India: Abstr. — P. IL–02.

43. **Sharma S., Hegde M. S.** Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ // *Catal. Lett.* — 2006. — V. 112. — P. 69–75.
44. **Mukasyan A. S., Dinka P.** Novel method for synthesis of nano-materials: combustion of active impregnated layer // *J. Adv. Eng. Mater.* — 2007. — V. 9. — P. 653–657.
45. **Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии.* — 2001. — Т. 70, № 1. — С. 52–71.
46. **Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N.** Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // *KONA Powder and Particle.* — 2002. — N 20. — P. 144–158.
47. **Bernard F., Gaffet E.** Mechanical alloying in the SHS research // *Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis.* — 2001. — V. 10, N 2. — P. 109–132.
48. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2004.
49. **Гусев А. И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2005.
50. **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.
51. **Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U.** Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb—Si system // *J. Mater. Res.* — 2002. — V. 17, N 8. — P. 1992–1999.
52. **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 and Compounds.* — 2004. — V. 385. — P. 269–275.
53. **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.
54. **Yun Yang, Zhi-Ming Lin, Jiang-Tao Li.** Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2009. — V. 29. — P. 175–180.
55. **Корчагин М. А., Ляхов Н. З.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // *Хим. физика.* — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
56. **Корчагин М. А., Дудина Д. В.** Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокомпозитов // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
57. **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 // *Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis.* — 2000. — V. 9, N 3. — P. 307–320.
58. **Шкодик Н. Ф., Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Сачкова Н. В.** О влиянии механической активации на ВВС-составы Ni—Al и Ti—Al // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* — 2006. — № 5. — С. 44–50.
59. **Zakeri M., Yazdani-Rad R., Enayati M. H., Rahimipour M. R.** Synthesis of nanocrystalline MoSi_2 by mechanical alloying // *J. Alloys and Compounds.* — 2005. — V. 403. — P. 258–261.
60. **Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G., Munir Z. A.** Ignition mechanism of mechanically activated Me—Si (Me=Ti, Nb, Mo) mixtures // *J. Mater. Res.* — 2005. — V. 19, N 5. — P. 1558–1566.
61. **Riley D. P., Kisi E. H., Phelan D.** SHS of Ti_3SiC_2 : ignition temperature depression by mechanical activation // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2006. — V. 26. — P. 1051–1058.
62. **Yang K., Yang Y., Lin Z.-M., Li J.-T., Du J.-S.** Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with tetrapolifluoroethylene as promoter // *Mater. Res. Bull.* — 2007. — V. 42. — P. 1625–1632.
63. **Liu G., Yang K., Li J., Yang K., Du J., Hon X.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — V. 112. — P. 6285–6292.
64. **Gras Ch., Zink N., Bernard F., Gaffet E.** Assisted self-sustaining combustion reaction in the Fe—Si system: mechanical and chemical activation // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2007. — V. 456. — P. 270–277.
65. **Heian E. M., Khalsa S. K., Lee J. W., Munir Z. A.** Synthesis of dense, high-defect-concentration B_4C through mechanical activation and field-assisted combustion // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2004. — V. 87, N 5. — P. 779–783.
66. **Ji G., Goran D., Bernard F., Grosdidier T., Gaffet E., Munir Z. A.** Structure and composition heterogeneity of a FeAl alloy prepared by one-step synthesis and consolidation processing and their influence on grain size characterization // *J. Alloys and Compounds.* — 2006. — V. 420. — P. 158–164.
67. **Atias Adrian I. C., Ortigoza Villalba G. A., Deorsola F. A., DeBenedetti B.** Synthesis of Mg_2Ni nanostructured by MASHS technique // *J. Alloys and Compounds.* — 2008. — V. 466. — P. 205–207.

68. **Locci A. M., Orrù R., Cao G., Munir Z. A.** Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC—TiB₂ composites // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2006. — V. 434. — P. 23–29.
69. **Cabouro G., Chevalier S., Gaffet E., Grin Yu., Bernard F.** Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: processing parameters and properties // *J. Alloys and Compounds.* — 2008. — V. 465. — P. 344–355.
70. **Neves F., Martins I., Correira J. B., Oliveira M., Gaffet E.** Reactive extrusion synthesis of mechanically activated Ti—50Ni powders // *Intermetallics.* — 2007. — V. 15. — P. 1623–1631.
71. **Reddy B. S. B., Das Karabi, Das Siddhartha.** A review on the synthesis of in situ aluminum based composites by thermal, mechanical and mechanical-thermal activation of chemical reactions // *J. Mater. Sci.* — 2007. — V. 42. — P. 9366–9378.
72. **Schoenitz M., Ward T., Dreizin E. L.** Preparation of energetic metastable nanocomposite materials by arrested reactive milling // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2004. — V. 800. — AA2.6.1.
73. **Reddy B. S. B., Rajasekhar K., Venu M., Dilip J. J. S., Das Siddhartha, Das Karabi.** Mechanical activation — assisted solid-state combustion synthesis of in situ aluminum matrix hybrid (Al₃Ni/Al₃O₂) nanocomposites // *J. Alloys and Compounds.* — 2008. — V. 465. — P. 97–105.
74. **Schoenitz M., Ward T. S., Dreizin E. L.** Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 2071–2078.
75. **Umbrajkar S. M., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Control of structural refinement and composition in Al—MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* — 2006. — V. 31, N 5. — P. 382–389.
76. **Umbrajkar S. M., Seshadri, Schoenitz M., Hoffmann V. K., Dreizin E. L.** Aluminum-rich Al—MoO₃ nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling // *J. Propulsion and Power.* — 2008. — V. 24, N 2. — P. 192–198.
77. **Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М.** О самовоспламенении термитных составов // *Журн. физ. химии.* — 1966. — Т. 40, № 2. — С. 468–470.
78. **Jin H.-B., Yang Y., Chen Y.-X., Lin Z.-M., Li J.-T.** Mechanochemical-activation-assisted combustion synthesis of α -Si₃N₄ // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — V. 89, N 3. — P. 1099–1102.
79. **Chen Y.-X., Li J.-T., Du J.-S.** Cost effective combustion synthesis of silicon nitride // *Mater. Res. Bull.* — 2008. — V. 43. — P. 1598–1606.
80. **Aoyagi K., Hiraki T., Sivakumar R., Watanabe T., Akiyama T.** A new route to synthesize β -Si_{16-z}Al_zO_zN_{8-z} powders // *J. Alloys and Compounds.* — 2007. — V. 441. — P. 236–240.
81. **Sivakumar R., Aoyagri K., Akiyama T.** Effect of mechanically activated raw materials on β -sialon formation by combustion synthesis // *J. Mater. Res.* — 2007. — V. 22, N 10. — P. 2863–2867.
82. **Liu G., Chen K., Zhou H., Li J., Pereira C., Ferreira J. M. F.** Mechanical-activation assisted combustion synthesis of α -SiAlON in air // *Mater. Res. Bull.* — 2007. — V. 42. — P. 989–995.
83. **Итин В. И., Терехова О. Г., Касацкий Н. Г., Голобоков Н. Н., Шкода О. А., Князева А. А., Волковняк Н. Н., Смоляков В. К., Максимов Ю. М.** Высокотемпературный синтез TiN при механической активации титана в азоте // *Неорган. материалы.* — 2005. — Т. 41, № 11. — С. 1315–1319.
84. **Córdoba J. M., Alcalá M. D., Avilés M. A., Sayagués M. J., Gotor F. J.** New production of TiC_xN_{1-x}-based cermets by one-step mechanically induced self-sustaining reaction: powder synthesis and pressureless sintering // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2008. — V. 28. — P. 2085–2098.
85. **Birks S. L., Friedman H.** Particle size determination from X-ray line broadening // *J. Appl. Phys.* — 1946. — V. 17. — P. 687–692.
86. **Williamson G. K., Hall W. H.** X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram // *Acta Metallurgica.* — 1953. — V. 1. — P. 22–31.
87. **Wen C. E., Kobayashi K., Sugiyama A., Nishio T., Matsumoto A.** Synthesis of nanocrystallite by mechanical alloying and in situ observation of their combustion phase transformation in Al₃Ti // *J. Mater. Sci.* — 2000. — V. 35. — P. 2099–2105.
88. **Shoshin Y., Mudryy R., Dreizin E.** Preparation and characterization of energetic Al—Mg mechanical alloy powders // *Combust. and Flame.* — 2002. — V. 128. — P. 259–269.
89. **Schoenitz M., Dreizin E., Shtessel E.** Constant volume explosions of aerosols of metallic mechanical alloys and powder blends // *J. Propulsion and Power.* — 2003. — V. 19, N 3. — P. 405–412.
90. **Shoshin Y., Dreizin E.** Laminar lifted flame speed measurements for aerosols of metals and mechanical alloys // *AIAA Journal.* — 2004. — V. 42, N 7. — P. 1416–1426.
91. **Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E. L.** Mechanical alloys in the Al-rich part of the Al—Ti binary system // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* — 2004. — V. 20–21. — P. 455–461.

92. Смоляков В. К. Горение механоактивированных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 90–97.
93. Абдулкаримова Л. Г., Кетегенов Т. А., Мансуров З. А., Лапшин О. В., Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. О влиянии фазовых превращений на неизотермический синтез в механоактивированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 56–67.
94. 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. I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
95. Рогачев А. С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 22–38.
96. Varbee T. W., Weihs T. Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagating of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and method of making same // US Pat. 5538795. Jul. 23, 1996.
97. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
98. Gavens A. J., Van Heerden D., Mann A. B., Reiss M. E., Weihs T. P. Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 87, N 3. — P. 1255–1263.
99. Рогачев А. С., Григорян А. Э., Илларионова Е. В., Канель И. Г., Мержанов А. Г., Носырев А. Н., Сачкова Н. В., Хвесюк В. И., Цыганков П. А. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 45–51.
100. Picard Y. N., Adams D. P., Palmer J. A., Yalisove S. M. Pulsed laser ignition of reactive multilayer films // Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 88. — P. 144102(1–3).
101. Adams D. P., Hodges V. C., Bai M. M., Jones E., Jr, Rodrigues M. A., Buchheit T., Moore J. J. Exothermic reactions in Co/Al nanolaminates // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 104. — P. 043502(1–7).
102. Clevenger L. A., Tompson C. V., Tu K. N. Explosive silicidation in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films // J. Appl. Phys. — 1990. — V. 67, N 6. — P. 2894–2898.
103. Reiss M. E., Esber C. M., Van Heerden D., Gavens A. J., Williams M. E., Weihs T. P. Self-propagating formation reactions in Nb/Si multilayers // Mater. Sci. and Eng. A. — 1999. — V. 261. — P. 217–222.
104. Blobaum K. J., Reiss M. E., Plitzko Lawrence J. M., Weihs T. P. Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94, N 5. — P. 2915–2922.
105. Shteinberg A. S., Shcherbakov V. A., Munir Z. A. Kinetics of combustion in the layered Ni—Al system // Combust. Sci. and Technol. — 2001. — V. 169. — P. 1–24.
106. Ma E., Tompson C. V., Clevenger L. A., Tu K. N. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films // Appl. Phys. Lett. — 1990. — V. 57, N 12. — P. 1262–1264.
107. Dyer T. S., Munir Z. A. The synthesis of nickel aluminides by multilayer self-propagating combustion // Metallurg. and Mater. Trans. B: Process Metallurgy and Mater. Processing Sci. — 1995. — V. 26, N 3. — P. 603–610.
108. Щербаков В. А., Штейнберг А. С., Мунир З. А. Формирование конечного продукта при горении слоевой системы Ni—Al // Докл. АН. — 1999. — Т. 364, № 5. — С. 647–652.
109. Shteinberg A. S., Knyazik V. A. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reactions: SHS aspects // Pure and Appl. Chem. — 1992. — V. 64. — P. 965–976.
110. Shteinberg A. S., Knyazik V. A. Electrocombustion // Proc. Zel'dovich Memorial: Combustion, Detonation, Shock Waves, September 12–17 1995. — P. 358–372.
111. Qiu X., Wang J. Experimental evidence of two-stage formation of Al₃Ni in reactive Ni/Al multilayer foils // Scripta Materialia. — 2007. — V. 56. — P. 1055–1058.
112. Мержанов А. Г., Письменская Е. Б., Пономарев В. И., Рогачев А. С. Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва // Докл. АН. — 1998. — Т. 363, № 2. — С. 203–207.
113. Adams D. P., Rodrigues M. A., Tigges C. P., Kotula P. G. Self-propagating, high-temperature combustion synthesis of rhombohedral AlPt thin films // J. Mater. Res. — 2006. — V. 21. — P. 3168–3179.
114. Ma E. Growth of amorphous silicide during Ti/Si interfacial reactions in multilayer thin films // Mater. Sci. and Eng. A. — 2005. — V. 398. — P. 60–65.
115. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
116. Lehnert T., Tixier S., Böni P., Gotthardt R. A new fabrication process for Ni—Ti shape memory thin films // Mater. Sci. and Eng. — 1999. — V. A273–275. — P. 713–716.
117. Пономарев М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С. Особенности горения тонких слоев порошковой смеси титан — бор //

- Докл. АН. — 1995. — Т. 340, № 5. — С. 642–645.
118. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение тонких пленок // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 2. — С. 211–213.
119. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** СВС в тонких пленках. Возможности технологического применения // Изв. вузов. Пв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 36–43.
120. **Алдушин А. П., Хайкин Б. И.** К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 3. — С. 313–323.
121. **Hard A. P., Phung P. V.** Propagation of gasless reactions in solids. 1. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates // Combust. and Flame. — 1973. — V. 21, N 1. — P. 77–89.
122. **Armstrong R.** Models for gasless combustion in layered materials and random media // Combust. Sci. and Technol. — 1990. — V. 71. — P. 155–174.
123. **Armstrong R., Koszykowski M.** Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Z. A. Munir, J. B. Holt (Eds). — New York: VCY, 1990. — P. 88.
124. **Armstrong R.** Theoretical models for the combustion of alloyable materials // Metallurg. Trans. A. — 1992. — V. 23, N 9. — P. 2339–2347.
125. **Mann A. B., Gavens A. J., Reiss M. E., Van Heerden D., Bao G., Weihs T. P.** Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. — 1997. — V. 82, N 3. — P. 1178–1188.
126. **Ma E., Thompson C. V., Clevenger L. A.** Nucleation and growth during reactions in multilayer Al/Ni films: The early stage of Al, Ni formation // J. Appl. Phys. — 1991. — V. 69, N 4. — P. 2211–2218.
127. **Jayaraman S., Knio O. M., Mann A. B., Weihs T. P.** Numerical predictions of oscillatory combustion in reactive multilayers // J. Appl. Phys. — 1999. — V. 86, N 2. — P. 800–809.
128. **Trenkle J. C., Wang J., Weihs T. P., Hufnagel T. C.** Microstructural study of an oscillatory formation reaction in nanostructured reactive multilayer foils // Appl. Phys. Lett. — 2005. — V. 87. — 153108(1–3).
129. **Rogachev A. S., Kochetov N. A., Yagubova I. Yu., Grigoryan H. E., Sachkova N. V., Nosyrev A. N., Tsygankov P. A.** Some features of SHS-process in the multilayer Ti/Al foils // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2004. — V. 13, N 4. — P. 285–291.
130. **Jayaraman S., Mann A. B., Reiss M., Weihs T. P., Knio O. M.** Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils // Combust. and Flame. — 2001. — V. 124. — P. 178–194.
131. **Besnoin E., Cerutti S., Knio O. M., Weihs T. P.** Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. — 2002. — V. 92, N 9. — P. 5474–5481.
132. **Makino A.** Heterogeneous flame propagation in the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process in multi-layer foils for three components system: Theory and experimental comparison // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 1813–1820.
133. **Blobaum K. J., Van Heerden D., Gavens A. J., Weihs T. P.** Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al_9Ni_2 phase and analysis of its formation // Acta Materialia. — 2003. — V. 51. — P. 3871–3884.
134. **Gachon J.-C., Rogachev A. S., Grigoryan H. E., Illarionova E. V., Kuntz J.-J., Kovalev D. Yu., Nosyrev A. N., Sachkova N. V., Tsygankov P. A.** On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in the Ti/Al multilayer nanofilms // Acta Materialia. — 2005. — V. 53. — P. 1225–1231.

*Поступила в редакцию 9/VI 2009 г.,
в окончательном варианте — 26/XI 2009 г.*