

УДК 541.124

СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ВОЛЬФРАМА С САЖЕЙ

М. А. Корчагин^{1,2}, Н. В. Булина¹¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru²Томский государственный университет, 634050 Томск

Реализован сверхадиабатический режим теплового взрыва в механически активированных стехиометрических смесях вольфрама с сажей. Определены режимы предварительной механической активации смесей и последующего теплового взрыва, позволяющие получать монофазный карбид WC с субмикронным размером зерна. Проведена оценка запасенной энергии в результате предварительной активации механической энергии. Представлены результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования механоактивированных образцов и продуктов теплового взрыва.

Ключевые слова: тепловой взрыв, механическая активация, карбид вольфрама.

DOI 10.15372/FGV20160213

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА). Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности самораспространяющегося синтеза неорганических материалов [1], в частности увеличить концентрационные пределы горения, использовать для синтеза такие составы, которые в обычных условиях не горят из-за низкой калорийности, отказаться от необходимости пресования исходных образцов, реализовать твердофазный режим горения даже в составах с таким легкоплавким реагентом, как алюминий [2–4]. Во многих экзотермических системах после предварительной МА и последующей самораспространяющейся реакции удается получать монофазные продукты с наноразмерным зерном. Проблема многофазности образующихся продуктов характерна для многих СВС-составов, в частности практически для всех интерметаллидных систем [5–7].

Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах, а именно послойного горения (СВС) и теплового взрыва (ТВ) [1, 8]. К настоящему времени большая часть экспериментальных исследований в МА-

составах посвящена изучению режимов послойного горения. Особенности динамики тепловыделения в режиме ТВ в активированных системах еще мало изучены. Вместе с тем синтез в режиме ТВ обладает рядом преимуществ, обусловленных возможностью внешнего воздействия на реакцию способностью смеси путем изменения темпа внешнего нагрева, температуры окружающей среды, времени выдержки образца после прохождения реакции и т. д. Все это способствует более полному прохождению реакции, что особенно важно для низкокалорийных составов. Кроме того, термограммы ТВ позволяют получать данные о таких важных параметрах синтеза, как критические условия инициирования ТВ и максимальная температура реакции. А соответствующая обработка этих термограмм дает информацию об эффективной энергии активации и кинетике химической реакции. В частности, в [5–7, 9] установлено аномальное снижение энергии активации химического взаимодействия реагентов в МА-составах $3\text{Ni} + \text{Al}$ и $3\text{Ti} + \text{Al}$ до $\approx 10 \div 15$ кДж/моль. Полученные термограммы ТВ в МА-образцах этих составов позволили провести исследование структуры эффективной кинетической функции. Методами численного дифференцирования термограмм ТВ установлено, что экспериментальные данные наиболее адекватно описываются кинетической функцией для реакции первого порядка.

Имеющиеся к настоящему времени данные свидетельствуют, что в результате интен-

сивной пластической деформации, реализующейся при МА реакционных смесей в планетарной шаровой мельнице, образуются механокомпози́ты, в которых происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. В результате этих процессов часть подводимой при МА механической энергии аккумулируется образцом.

Считается, что основным видом деформации, реализующейся при МА, является удар со сдвигом [10–12]. Механическое воздействие при активации в планетарных шаровых мельницах является импульсным и локальным. Поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания порошковых смесей в барабанах мельницы, а только в момент соударения шара с локальным участком образца и в короткое время после удара.

Известно, что при высоких сжимающих нагрузках диффузионные процессы замедляются. Поэтому при пониженных температурах деформации ($(0.2 \div 0.3)T_{пл}$) накопление дефектов максимально, а развитие релаксионных процессов заторможено [13, 14]. Именно это и приводит к генерации в МА-образце высокой концентрации неравновесных дефектов и внутренних напряжений.

К сожалению, несмотря на большое число работ, в механохимии так и не существует единой точки зрения на механизм и основные каналы аккумуляции запасенной в результате МА энергии. Считается, что не менее 90 ÷ 95 % подводимой механической энергии превращается в теплоту и лишь оставшаяся часть идет на увеличение поверхностной энергии и образование дефектов кристаллической структуры реагентов [10–12].

Известно, что в порошковых смесях площадь контакта реагентов составляет $10^{-3} \div 10^{-7}$ от общей площади частиц [15]. По данным [2–4] в реакционных системах с пластичными компонентами в образующихся механокомпози́тах эта площадь увеличивается практически до 1. Если в реакционной смеси содержится в достаточно большом количестве хрупкий компонент, то плотные компози́ты не образуются. Например, в стехиометрических смесях SiO_2 с Al в результате МА происходит в основном только измельчение оксида кремния и диспергирование алюминия [16].

Кроме того, очевидно, что на самых ранних этапах активации идет разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах исходных порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Это особенно существенно для составов, содержащих алюминий.

Все указанные выше факторы значительно увеличивают реакционную способность компонентов смеси. В частности, они снижают температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых составах на сотни градусов [1, 5–7, 17–19]. Величина этого эффекта зависит от состава конкретной системы, природы компонентов и условий МА (длительности, энергонапряженности и типа используемого активатора).

Как правило, для МА-образцов зависимость скорости горения от времени МА имеет вид кривой с максимумом [1, 2–4, 20]. Восходящий участок кривой связан с процессами, сопровождающими образование механокомпози́тов, т. е. с увеличением дисперсности и площади контакта реагентов и созданием высокой концентрации неравновесных дефектов в результате интенсивной пластической деформации.

Снижение скорости горения сейчас принято связывать с началом образования первичных продуктов взаимодействия уже при активации. В некоторых системах эти первичные продукты обнаруживаются даже при рентгенофазовом анализе (РФА). Еще одной причиной этого снижения можно считать отжиг неравновесных дефектов, созданных в образце на более ранних стадиях МА. Температура в барабанах мельницы растет при увеличении времени активации. Поэтому дефекты, созданные при меньших временах МА, начинают отжигаться, что и приводит к снижению скорости реакции.

Максимальная температура горения, как правило, также увеличивается на начальных стадиях МА. Она может приближаться к адиабатической температуре, но никогда не достигает ее [1].

К настоящему времени, пожалуй, только в одной работе [21] обнаружено превышение максимальной температуры горения в МА-составах $\text{Ta} + 2\text{Si}$ и $5\text{Ta} + 3\text{Si}$ над адиабатической температурой — на 238 и 415 К соответственно. Но, как отмечалось в [1], это может быть связано с неточностью измерения

высокой температуры горения пирометром и с неопределенностью начальной температуры образца. Кроме того, большая скорость перемещения фронта по образцу при СВС-процессе также может вносить погрешность в измерение температуры реакции этим методом.

В связи с этим для изучения влияния энергии, аккумулированной образцом в ходе МА, предлагается использовать метод ТВ в низкокалорийных составах, в которых без предварительной МА самораспространяющийся режим не реализуется или проходит при невысокой температуре реакции.

В данной работе приведены результаты исследования динамики тепловыделения при ТВ в МА-смесях вольфрама с сажей, свидетельствующие о реализации в этих образцах сверхадиабатического режима реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных реакционных смесей состава $W + 1.1C$ использовались вольфрам (марки ПВТ, 99.48 % W) и ламповая сажа (марки ПМ-15). Сажа предварительно отжигалась в вакууме при температуре 850 °С в течение 30 мин. Небольшое превышение содержания сажи в смеси по сравнению со стехиометрическим количеством обусловлено неизбежными потерями этого компонента за счет налипания на стенки барабанов и шары мельницы во время МА.

Механическую активацию исходных реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [22]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м·с⁻² (40g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполняли аргоном. После МА образцы выгружали из барабанов в боксе, заполненном аргоном.

Время активации изменялось от 1 до 15 мин. При продолжительности МА больше 15 мин активированные образцы загораются при выгрузке на воздух из бокса с инертной средой даже в случае охлаждения барабанов мельницы до комнатной температуры. То есть эти образцы становятся пирофорными.

Схема экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического ТВ в среде аргона приведена на рис. 1.

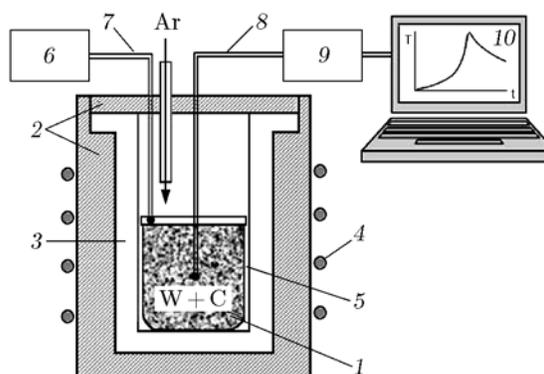


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — МА-смесь, 2 — керамический блок, 3 — графитовый тигель, 4 — индуктор, 5 — алуновый тигель, 6 — блок управления печи, 7 — термометр печи, 8 — вольфрам-рениевые термопары BP5/BP20, 9 — АЦП, 10 — компьютер

Основным конструкционным элементом установки является специализированный реактор [5], созданный на базе индукционной тигельной электропечи ИЛТ-0,0005/1,0-22-И1 (ЗАО «НПП ЭПОС», НГТУ). В этой печи медный трубчатый водоохлаждаемый индуктор нагревает графитовый тигель. В этот тигель вставляется алуновый тигель с образцом. Масса образца 35 г. Образцы уплотнялись до относительной плотности $0.35 \div 0.4$. Мощность печи 1 кВт. Частота тока индуктора 22 кГц. Максимальная скорость нагрева образца в данной установке в среде аргона — 60 °С/мин. Максимальная температура нагрева 1400 °С. Скорость нагрева и температура печи контролировались с помощью блока управления печи. Для записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термопары (BP5/BP20) диаметром 100 мкм. Сигнал с них поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер.

Перед нагревом образцов и после ТВ реактор продувался аргоном. В предварительных экспериментах было установлено, что в этом случае окисление образцов не происходит. Скорость нагрева образцов выбрана постоянной 35 К/мин.

Реакционные смеси после МА и продукты ТВ исследовались методами РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4,0 и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с ис-

пользованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующих микроскопах TM-1000, S-3400 N (Hitachi), Carl Zeiss EVO50 XVP (X-Act) и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 FX II (JEOL).

Значения областей когерентного рассеяния и микронапряжений в МА-образцах определяли по рентгенограммам, снятым на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и однокоординатного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром. Диапазон съемки $2\theta = 10 \div 90^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 35.4 с. Для уточнения параметров элементарной ячейки и оценки среднего размера кристаллитов и микронапряжений использовали программы профильного и структурного анализа Topas 4.2. При описании профиля линии инструментальный вклад рассчитывали методом фундаментальных параметров. Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировали соответственно функциями Лоренца и Гаусса с применением метода Double-Voigt, реализованного в программе Topas 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что при механической обработке в планетарных мельницах существенно изменяются морфология и микроструктура исходных реагентов [1–7, 19, 20]. Как уже отмечалось, в смесях хрупких веществ в основном происходит измельчение, а в смесях пластичных металлов или смесях пластичных металлов с аморфными углеродом либо бором образуются механокомпозиты. Это, как правило, довольно крупные образования размером от десятков до сотен микрон, а в некоторых составах и крупнее, вплоть до миллиметровых размеров. Но размер зерна исходных компонентов в этих композитах уменьшается до нанометровых значений. Например, в образцах состава $3\text{Ni} + \text{Al}$ уже после активации в течение $1.5 \div 2$ мин образуются плотные механокомпозиты размером $10 \div 300$ мкм. При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что исходные реагенты в этих композитах измельчены до нанометровых размеров [2–4]. Аналогичные результаты получены для МА-образцов составов $\text{Ti} + \text{Al}$ и $\text{Nb} + \text{Al}$ [23, 24].

Вольфрам является типичным представителем трудно деформируемых малопластич-

ных при обычной температуре материалов. Он становится пластичным только при температурах $1\,100 \div 1\,200$ °С, а высокая технологическая пластичность вольфрама реализуется при температуре не ниже $1\,400 \div 1\,600$ °С [13]. Исходя из этого следовало ожидать, что при МА смесях вольфрама с сажей должен реализоваться некоторый промежуточный вариант в отношении динамики образования механокомпозитов.

На рис. 2 приведены фотографии исходного вольфрама (а) и сажи (б), полученные соответственно на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. В результате исследования изменения морфологии МА-образцов установлено, что уже при 1 мин МА начинается измельчение частиц вольфрама. При увеличении продолжительности МА до $4 \div 5$ мин, наряду с измельчением вольфрама, начинается образование неплотных агломератов из этих мелких частиц. На рис. 3, а приве-

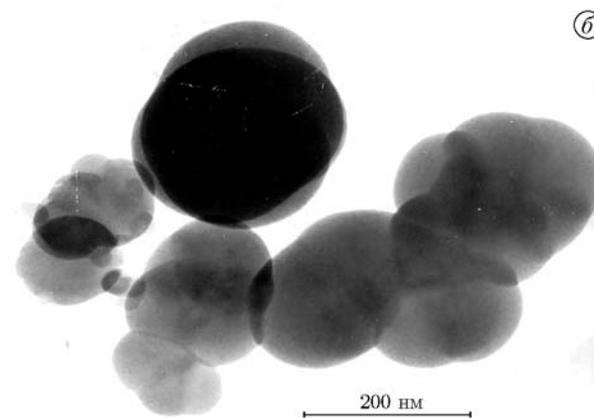
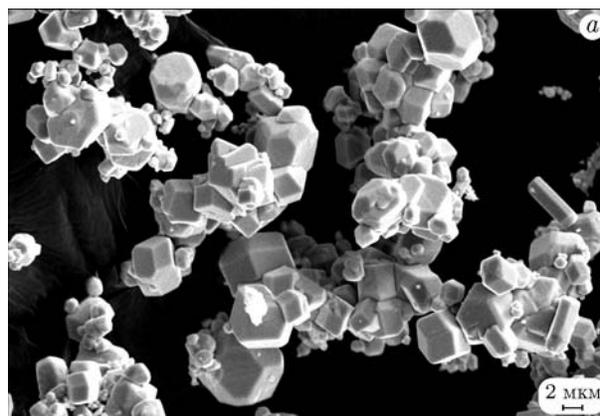


Рис. 2. Микрофотографии исходных порошков вольфрама (а) и сажи (б)

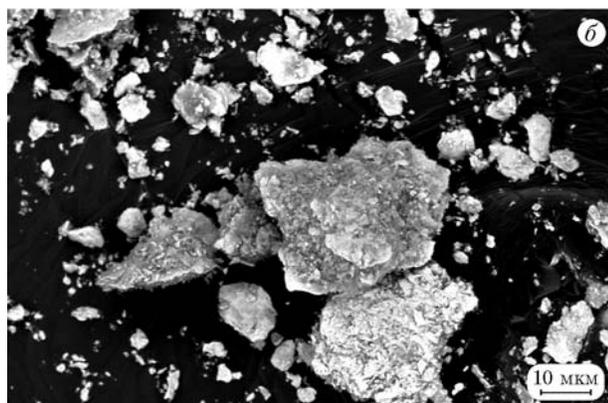
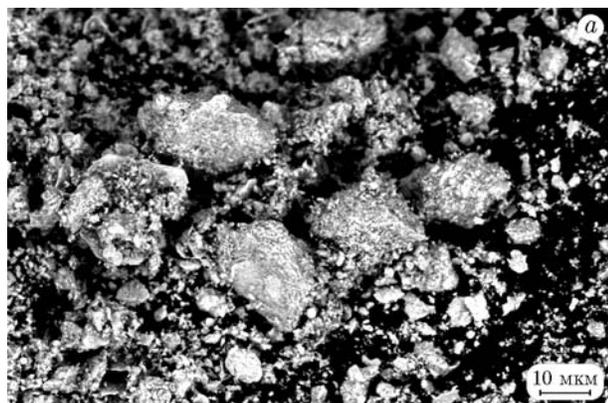


Рис. 3. Микрофотографии шихты после 5 (а) и 15 мин (б) МА

дена фотография такого агломерата, состоящего из частиц размером $0.2 \div 1$ мкм. В дальнейшем число таких агломератов увеличивается, повышается их плотность. Однако даже после 10 мин МА примерно половина объема образца состоит из отдельных мелких частиц размером в доли микрометра. При увеличении продолжительности МА до 15 мин основная часть образца состоит уже из довольно плотных агломератов (рис. 3, б).

На рис. 4 приведены зависимости размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и внутренних микронапряжений вольфрама от времени МА в образцах исследуемого состава. Наибольшее снижение значений ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (при $1 \div 3$ мин МА). При увеличении времени активации ОКР изменяются не так значительно, но возрастает доля аккумулируемой энергии МА.

Зависимость внутренних напряжений от времени имеет вид кривой с максимумом. Очевидно, что снижение значений после максиму-

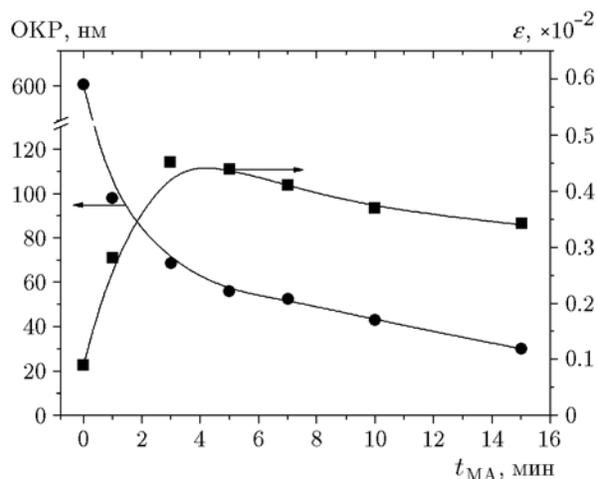


Рис. 4. Зависимости размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений вольфрама от времени МА

ма связано с повышением температуры в барабанах мельницы при увеличении времени МА. Известно, что повышение температуры наклепанного металла в первую очередь приводит к отжигу внутренних напряжений [13, 14].

ТВ в активированных образцах исследуемого состава удается реализовать, начиная с 4 мин МА. При меньших значениях МА наблюдается только небольшое и медленное тепловыделение. Продукты реакции в этом случае состоят из смеси W, W_2C и WC. Причем, судя по интенсивностям линий на рентгенограммах, при увеличении продолжительности МА соотношение этих фаз в продуктах изменяется. Так, если в продуктах отжига образца после 1 мин МА основной фазой является непрореагировавший W, а W_2C содержится немного, то при увеличении времени МА до 4 мин основной фазой становится уже WC. Но на рентгенограммах сохраняются и небольшие по интенсивности линии W_2C и W.

В интервале предварительной МА реакционных смесей от 5 до 15 мин включительно продукты реакции состоят только из WC (рис. 5).

На рис. 6 приведена типичная термограмма ТВ образца после 10 мин МА. Видно, что при температурах, превышающих $700^\circ C$, резко снижается скорость нагрева образцов. Первоначально равная $35^\circ C/мин$, она сменяется почти горизонтальным участком между точками а ($740^\circ C$) и б ($770^\circ C$) на термограмме. За точкой б начинается ускоряющееся тепловыделение, приводящее к резкому росту температу-

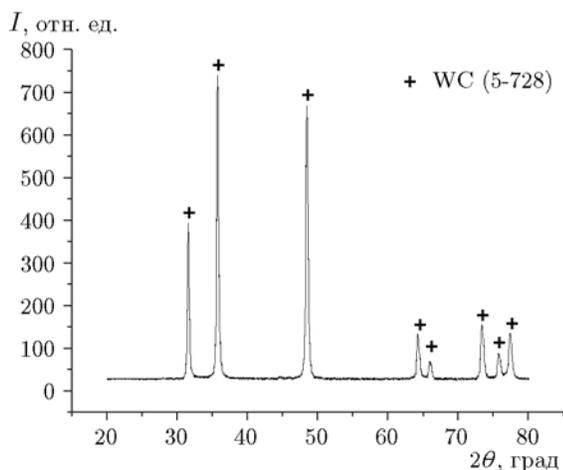


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва (5 мин предварительной МА)

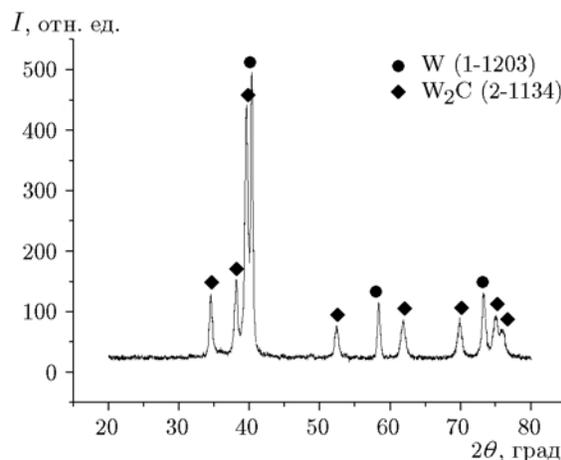


Рис. 7. Рентгенограмма продуктов, образующихся при температурах нагрева образца между точками *a* и *b* термограммы на рис. 6

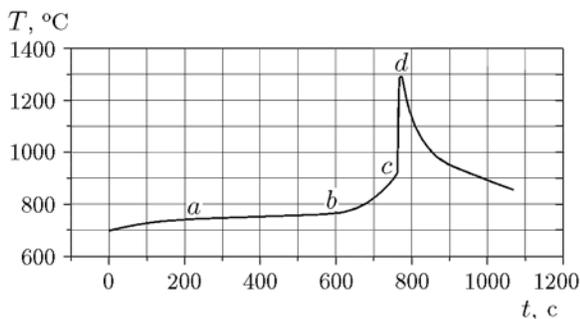


Рис. 6. Термограмма теплового взрыва образца после 10 мин предварительной МА

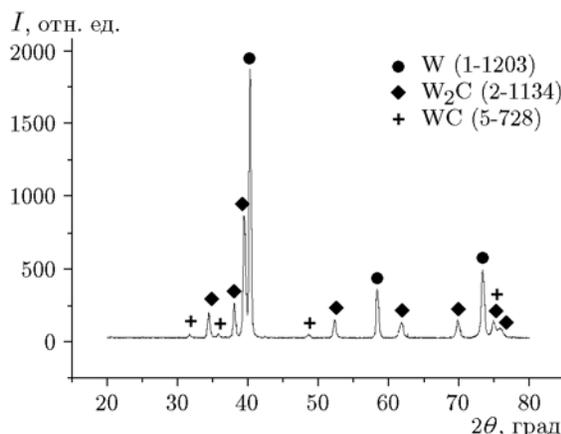


Рис. 8. Рентгенограмма продуктов, образующихся при температурах нагрева образца между точками *b* и *c* термограммы на рис. 6

ры (точка *c*) до максимального значения T_{\max} ТВ (точка *d*).

При других значениях продолжительности предварительной МА реакционной смеси (4 ÷ 15 мин) общий характер термограммы сохраняется, но при уменьшении времени МА участок *bc* на термограммах становится несколько протяженнее.

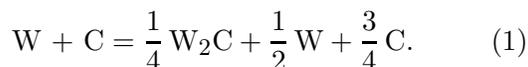
Методом РФА образцов, полученных при остановке нагрева образцов между точками *a* и *b*, установлено, что в этом температурном интервале происходит образование W_2C . На рентгенограммах этих образцов (рис. 7), наряду с линиями непрореагировавшего вольфрама, присутствуют довольно интенсивные линии этого полукарбида. В некоторых образцах удалось остановить реакцию и при температуре немного выше, чем в точке *b*. В этом случае на рентгенограммах, кроме линий W и W_2C , имеются уже и линии WC (рис. 8). Полученные

результаты свидетельствуют, что на участке *ab* идет образование W_2C , а при температуре выше точки *b* в образце начинается образование WC . Отсюда можно сделать вывод, что именно образование монокарбида приводит к резкому ускорению тепловыделения и в дальнейшем к ТВ. Исходя из этого за температуру инициирования ТВ (T_{ign}) взята температура начала образования WC .

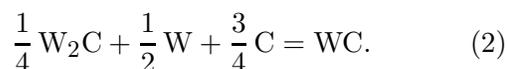
Следует отметить, что снижение скорости нагрева в МА-образцах на стадии образования W_2C отмечено практически во всех работах, посвященных изучению взаимодействия в данной системе [17, 25–27].

Таким образом, из данных о динамике фа-

зообразования при нагреве МА-образцов исследуемой системы следует, что образование WC — процесс двухстадийный. На первой стадии, когда на термограммах наблюдается почти горизонтальное «плато», происходит частичное образование W_2C и остаются непрореагировавшие W и углерод. При температуре 770 ± 10 °C начинается образование WC, заканчивающееся при максимальной температуре ТВ. Если предположить, что реакция идет при стехиометрическом соотношении реагентов, для первой стадии можно записать следующее уравнение:



На второй стадии реакции, при температурах выше 770 °C, происходит образование монокарбида:



На рис. 9 приведены зависимости температуры инициирования и максимальной температуры ТВ от времени предварительной МА, полученные при обработке соответствующих термограмм. Каждая экспериментальная точка на этих графиках определена как среднеарифметическое трех-четырех измерений. Ошибка измерения температуры ± 15 °C. Необычным здесь является слабая зависимость этих параметров: значения максимальной температуры снижаются от 1350 до 1230 °C, а значения температуры инициирования — от 950

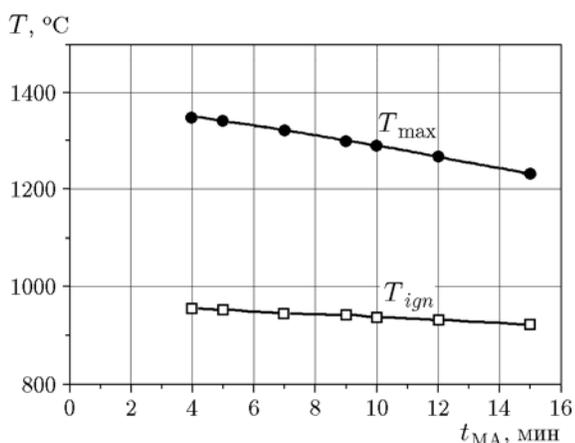


Рис. 9. Зависимость температуры инициирования (T_{ign}) и максимальной температуры (T_{max}) теплового взрыва от времени предварительной МА

до 920 °C при увеличении времени МА от 4 до 15 мин. Известно, что в активированных смесях других экзотермических составов, например с более пластичными компонентами, эти параметры ТВ гораздо существеннее зависят от продолжительности МА [5–7, 9, 19].

Приведенные на рис. 9 данные свидетельствуют, что в МА-образцах реализуется твердофазный режим ТВ, так как в данной системе нечему плавиться при экспериментальных значениях T_{max} . Температура самой легкоплавкой эвтектики в системе W—C равна 2715 ± 5 °C [28].

Образующийся в результате ТВ монокарбид вольфрама представляет собой совершенно неспеченный порошок, состоящий из отдельных мелкодисперсных частиц и неплотных, пористых агломератов размеров $1 \div 20$ мкм (рис. 10). Размер зерна в этих агломератах $0.2 \div 0.5$ мкм.

Адиабатическая температура горения (T_{ad}) для стехиометрической смеси исходных реагентов, рассчитанная с использованием данных [29], равна 963 K (690 °C). Как видно на рис. 9, ее экспериментальные значения практически в два раза выше. Отсюда следует, что в МА-образцах исследуемой системы реализуется сверхадиабатический режим ТВ и обусловлен он аккумулярованием образцом части подводимой во время активации механической энергии.

Если теперь предположить, что при ТВ реализуются адиабатические условия, то экспериментальные значения T_{max} можно использовать для оценки запасенной образцом энер-

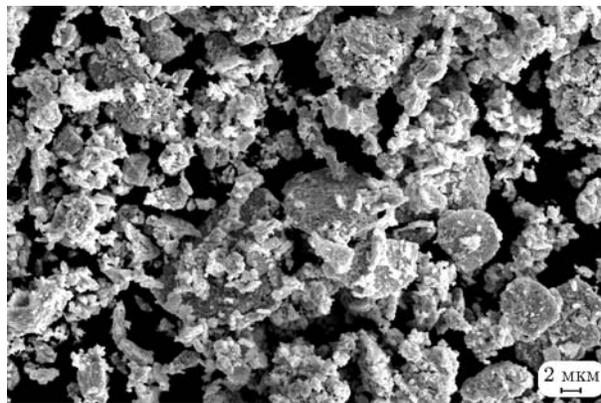


Рис. 10. Микрофотография продуктов теплового взрыва

гии. Термодинамические данные для исходных реагентов и продуктов взаимодействия системы $W-C$ в [29] приведены для температур, превышающих 3000 К (2727 °С).

Например, как уже отмечалось, начиная с 5 мин МА продукты ТВ состоят только из WC . Экспериментальное значение максимальной температуры ТВ в этом случае равно 1340 ± 15 °С. Согласно оценочным расчетам этому значению в адиабатических условиях должна соответствовать теплота реакции 75.32 кДж/моль. Если из этого значения вычесть значение энтальпии образования WC -35.17 кДж/моль [29], то полученную разность и следует, в первом приближении, считать энергией (Q_{MA}), запасенной образцом в результате 5 мин МА. Она равна -40.15 кДж/моль, или в пересчете на 1 г WC -205.01 Дж/г. По-видимому, запасенная энергия обусловлена только поверхностной энергией частиц диспергированного вольфрама. Внутренние напряжения должны отжигаться при более низкой температуре, т. е. ниже значений T_{ign} [13, 14].

Аналогичные расчеты можно провести и для образцов при других временах МА. Но так как экспериментальные значения T_{max} даже при 15 мин МА всего на 120 °С ниже, чем при 5-минутной МА, то величина запасенной энергии будет мало отличаться от полученного оценочного значения.

Данные о динамике фазообразования в наших МА-образцах свидетельствуют, что образование WC начинается только при температуре выше 770 °С. При более низкой температуре происходит только частичное образование W_2C . Поэтому с формальной точки зрения и в рамках сделанных предположений можно аналогично оценить запасенную энергию, выделяющуюся на каждой из этих стадий реакции. В частности, согласно предположению о сохранении стехиометрического соотношения реагентов при реагировании, образование WC должно идти по уравнению (2). Для данной реакции при начальной температуре 770 °С (1040 К) с учетом изменения энтальпии в диапазоне $H_{1040} - H_{298}$ для всех реагентов и продукта адиабатическая температура равна 1097 °С. То есть и в этом случае реализуется сверхадиабатический режим ТВ, несмотря на то что часть запасенной при МА энергии должна выделиться при нагреве образца от комнатной температуры до 770 °С.

Аналогично, в предположении адиабати-

ческих условий ТВ и при начальной температуре 770 °С экспериментальному значению $T_{max} = 1340$ °С (после 5 мин МА) соответствовала бы теплота реакции 35.61 кДж/моль. Энтальпия реакции (2) при $T_0 = 770$ °С равна 20.15 кДж/моль. Разность этих двух значений (15.46 кДж/моль) и будет соответствовать величине запасенной энергии, выделяющейся на второй стадии реакции в температурном интервале $770 \div 1340$ °С. Обозначим ее как Q_{MA2} .

Энтальпия реакции (1) равна $(1/4)\Delta H_{298}(W_2C) = -11.51$ кДж/моль [29]. Очевидно, что если из разности значений $Q_{MA} - Q_{MA2}$ вычесть эту величину химической составляющей реакции (1), то полученное значение и следует считать запасенной энергией, выделяющейся на первой стадии реакции при нагреве МА-образца от комнатной температуры до 770 °С (Q_{MA1}). Она равна 13.18 кДж/моль. На этой стадии реакции происходят частичное образование W_2C и отжиг внутренних напряжений в W , созданных во время МА.

Таким образом, обнаруженный эффект реализации сверхадиабатического ТВ в МА-смесьях исследуемого состава позволяет предложить еще один метод определения запасенной энергии в ходе активации механической энергии. В настоящее время для ее оценки применяется несколько как теоретических, так и экспериментальных методов [3, 25–27]. В частности, в работе [27] для определения энергии, запасенной при МА стехиометрических смесей вольфрама с сажей, использованы данные рентгеноструктурного анализа и дифференциального термического анализа. Активацию проводили в планетарной шаровой мельнице АИР-0,015 при центробежном ускорении шаров 25g. Согласно теоретическому расчету с использованием параметров рентгеноструктурного анализа, запасенная энергия после 30 мин МА равна 84 кДж/(моль W). Ее экспериментальное значение, определенное по данным дифференциального термического анализа, равно 53 кДж/(моль W). Различие значений объясняется эндотермичностью первой стадии карбидизации в этой системе, связанной с образованием промежуточного продукта W_2C . Часть запасенной энергии выделяется на этой медленной стадии взаимодействия. В [25] для определения запасенной в результате предварительной МА энергии в смесь $W + C$ использовались данные дифференциального термического анализа, полученные при изменении скорости

нагрева образцов от 20 до 150 °С/мин. Механическую активацию проводили в той же мельнице АИР-0,015. Установлено, что зависимость тепловыделения носит экстремальный характер как от продолжительности МА, так и от скорости нагрева образца. Максимальные значения тепловыделения (50 кДж/(моль W)) получены на образцах после 30 мин МА и при скорости нагрева 150 °С/мин.

Небольшое различие полученных нами значений запасенной энергии при МА системы W + C по сравнению с данными работ [25, 27] обусловлено разным типом используемых мельниц и различной продолжительностью МА реакционных смесей. Кроме того, как установлено в [25], тепловыделение зависит и от скорости нагрева образцов. Максимальные значения тепловых эффектов получены при скорости нагрева 150 °С/мин. В наших экспериментах начальная скорость нагрева составляла 35 °С/мин. В интервале 720 ÷ 770 °С скорость нагрева становится еще меньше. На термограммах наблюдается почти горизонтальное «плато». Большие скорости нагрева ($\approx 350 \div 400$ °С/мин) реализуются только на стадии от начала образования WC до максимальной температуры ТВ.

ВЫВОДЫ

1. В механически активированных смесях вольфрама с сажей обнаружен сверхадиабатический режим теплового взрыва.

2. Определены режимы предварительной активации реакционных смесей и последующего теплового взрыва, позволяющие получать монофазный WC с субмикронным размером зерна.

3. Предложен новый метод оценки запасенной во время механической активации энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
2. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
3. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
4. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
5. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Ditenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z. High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. — 2013. — V. 335. — P. 606–613.
6. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z. Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode // Intermetallics. — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
7. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв в механически активированной смеси $3Ni + Al$ // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
8. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — М.: Машиностроение, 2007.
9. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евсигнеев В. В., Ляхов Н. З. Аномальное снижение энергии активации и температуры инициирования теплового взрыва в механически активированном составе $3Ni + Al$ // Докл. АН. — 2009. — Т. 426, № 6. — С. 754–757.
10. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
11. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
12. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. — 2001. — V. 46. — P. 1–184.
13. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. — М.: Академкнига, 2007.
14. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1965.
15. Будников П. П., Гистлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971.
16. Корчагин М. А., Авакумов Е. Г., Лепезин Г. Г., Винокурова О. Б. Тепловой взрыв и самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных смесях SiO_2-Al // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 21–27.
17. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на

- реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 61–67.
18. **Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И.** Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Изд-во МИСиС, 2011.
 19. **Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N. V., Boyarchenko O. D.** Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2013. — V. 22, N 4. — P. 210–216.
 20. **Корчагин М. А., Дудина Д. В.** Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 58–71.
 21. **Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U., Doppiu S., Cocco G., Munir Z. A.** Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta—Si system // J. Alloys Compd. — 2004. — V. 385. — P. 269–275.
 22. **А. с. № 975068 СССР.** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. — Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
 23. **Тюменцев А. Н., Дитенберг И. А., Корчагин М. А.** Исследование влияния интенсивного механического воздействия на параметры микроструктуры механокомпозитов состава $3\text{Ti} + \text{Al}$ // Физика металлов и металловедение. — 2011. — Т. 111, № 2. — С. 195–202.
 24. **Дитенберг И. А., Тюменцев А. Н., Денисов К. И., Корчагин М. А.** Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в механокомпозитах и порошках ниобия и алюминия в процессе интенсивного деформационного воздействия в планетарных шаровых мельницах // Физ. мезомеханика. — 2011. — № 6. — С. 53–62.
 25. **Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Д., Колякин А. В.** Влияние предварительной механической активации на тепловыделение при реагировании шихты вольфрам—углерод // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 55–60.
 26. **Ермилов А. Г., Егорычев К. Н., Либенсон Г. А., Рупасов С. И.** Интенсификация твердофазных взаимодействий с помощью предварительной механической активации // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1997. — № 1. — С. 53–61.
 27. **Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Д., Колякин А. В., Полушин Н. И.** Оценка доли запасенной при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2002. — № 3. — С. 48–53.
 28. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996.
 29. **Schick H. L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. — New York; London: Acad. Press, 1966. — V. II.

Поступила в редакцию 1/IV 2015 г.