

УДК 541.124

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ СОСТАВАХ

М. А. Корчагин

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru  
Томский государственный университет, 634050 Томск

Приведены результаты исследования влияния предварительной механической активации (МА) низкокалорийных порошковых составов в планетарной шаровой мельнице на основные параметры последующего теплового взрыва. Установлено, что в МА-составах температура инициирования теплового взрыва снижается на сотни градусов. Максимальное снижение (на 1300 °С) наблюдается для системы Ti + 4 % C (по массе). Определены режимы предварительной МА реакционных смесей и условия последующего теплового взрыва, позволяющие получать монофазные интерметаллиды Ti<sub>3</sub>Al и Ni<sub>3</sub>Al с нанометровым размером зерна. Для состава 3Ni + Al проведена оценка запасенной в результате механической активации энергии. Показано, что значения температуры инициирования теплового взрыва в исследованных МА-составах могут быть использованы для оценки температуры, развивающейся в барабанах мельницы.

Ключевые слова: механическая активация, тепловой взрыв, низкокалорийные составы, температура инициирования реакции, твердофазный синтез.

DOI 10.15372/FGV20150509

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах: послыйного горения (СВГ) и теплового взрыва (ТВ) [1–3]. Большая часть экспериментальных исследований в механически активированных составах посвящена изучению режимов послыйного 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 реакционную способность смеси путем изменения темпа внешнего нагрева, температуры окружающей среды, времени выдержки образца после прохождения реакции и т. д. Это способствует более полному прохождению реакции, что особенно важно для низкокалорийных составов. Кроме того, термограммы теплового взрыва позволяют получать информацию о таких важных параметрах синтеза, как эффективная энергия активации взаимодействия реагентов и критические условия инициирования ТВ [4–7].

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-2938.2014.3) и интеграционного проекта № 72 СО РАН.

© Корчагин М. А., 2015.

Традиционно синтез в режиме ТВ используется для систем с низким тепловым эффектом. Наиболее распространенным способом его осуществления является линейный нагрев с постоянной скоростью в широком интервале значений 0.5 ÷ 2000 °С/мин [2, 8]. При использовании традиционных порошковых смесей методом ТВ синтезированы интерметаллиды (в основном алюминиды) и композиты на их основе, а также тугоплавкие карбиды, силициды, нитрид кремния и композиты на их основе. В этих экспериментах для некоторых составов обнаружена зависимость температуры инициирования, максимальной температуры ТВ, плотности и фазового состава продуктов от скорости нагрева (системы Ni–Al, Nb–Al). В других же системах, например Ti–Ni, скорость нагрева слабо сказывается на параметрах ТВ и составе продуктов [2, 8].

В последние годы растет интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации (МА). Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности самораспространяющегося синтеза неорганических материалов, в частности, увеличить концентрационные пределы горения, использовать для

синтеза такие составы, которые в обычных условиях не горят из-за низкой калорийности, отказаться от прессования исходных образцов. Наиболее интересным и практически важным является существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия реагентов в МА-составах [9–18].

Целью данной работы является исследование влияния предварительной механической активации низкокалорийных составов на основные параметры последующего динамического теплового взрыва и фазовый состав конечных продуктов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовались механически активированные низкокалорийные составы  $3\text{Ni} + \text{Al}$ ,  $\text{Nb} + \text{Al}$ ,  $3\text{Ti} + \text{Al}$  и  $\text{Ti} + 4\% \text{C}$  (по массе).

Для приготовления исходных реакционных смесей использовались карбонильный никель (марки ПНК-УТ-3, 99.85 % Ni), алюминий (ПА-4, 98 % Al), ниобий (НБ-1, 99.98 % Nb), титан (ПТОМ-2, 98.50 % Ti) и ламповая сажа (ПМ-15).

Механическую активацию исходных реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [19]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы  $160 \text{ см}^3$ . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров  $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$  (40g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполняли аргоном. После МА образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоновой средой.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического ТВ является специализированный реактор, 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 который вставляется алундовый тигель с образцом. Относительная плотность образцов  $0.35 \div 0.4$ . Мощность печи 1 кВт. Частота тока индуктора 22 кГц. Максимальная скорость нагрева образца в данной установке в среде аргона до  $60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Максимальная температура нагрева  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева и температура печи контролировались с помощью блока управления печи. Для кон-

троля температуры и записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термопары (ВАР5/ВР20) диаметром 100 мкм. Сигнал с термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер. Схема экспериментальной установки приведена в [7].

Реакционные смеси после МА и продукты теплового взрыва исследовались с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4,0 и D8 ADVANCE (Bruker, AXS, Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующих микроскопах ТМ-1000 и S-3400 N (Hitachi) и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 FX II (JEOL), ДСК — в калориметре NETZCH DSC 204F1 Phoenix.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что при механической обработке в планетарных мельницах существенно изменяются морфология и микроструктура исходных реагентов [20–22]. В смесях хрупких веществ в основном происходит измельчение, а в смесях пластичных металлов или смесях металлов с аморфными углеродом либо бором образуются механокомпозиты. Это, как правило, довольно крупные образования размером от десятков до сотен микрометров, а в некоторых составах и крупнее, вплоть до миллиметровых размеров. Но размер зерна исходных компонентов в этих композитах уменьшается до нанометровых значений [22, 9–18]. Например, в образцах состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$  уже после активации в течение 1.5 мин образуются плотные механокомпозиты размером  $10 \div 300 \text{ мкм}$ . При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе установлено, что исходные реагенты в этих композитах измельчены до нанометровых размеров [5, 6, 9, 10].

Для иллюстрации скорости диспергирования реагентов в используемой нами мельнице на рис. 1 приведены зависимости размера областей когерентного рассеяния (ОКР) алюминия (а) и титана (б) от времени МА в образцах состава  $3\text{Ti} + \text{Al}$ . Видно, что наибольшее снижение значений ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (до 1 мин

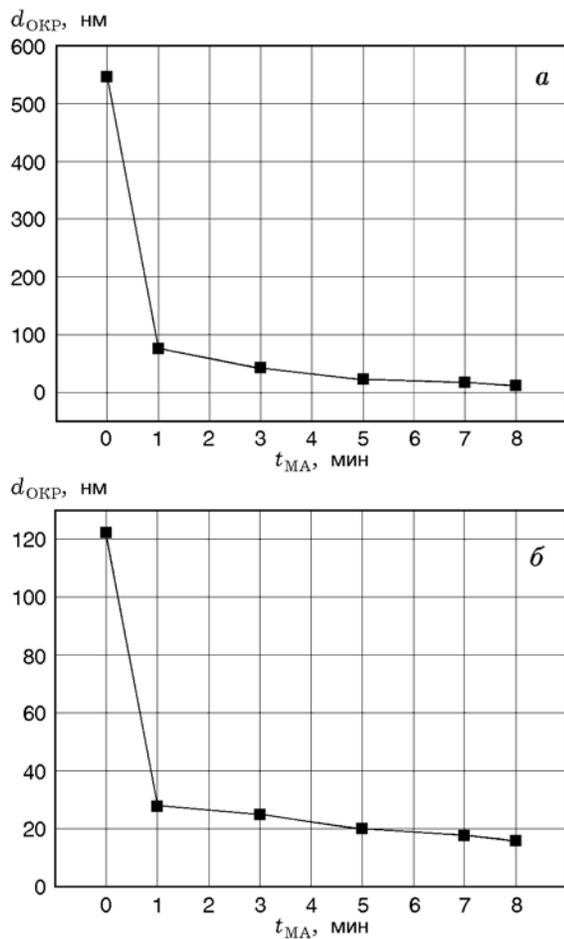


Рис. 1. Зависимость размера ОКР алюминия (а) и титана (б) от времени МА состава 3Ti + Al

МА). При увеличении времени активации размер ОКР изменяется не так значительно, но на этих стадиях растет доля аккумулируемой энергии МА.

Считается, что основным видом деформации, реализующимся при МА, является удар со сдвигом [20, 21]. Известно, что при высоких сжимающих нагрузках диффузионные процессы замедляются. Поэтому при пониженной температуре деформации ( $(0.2 \div 0.3) < T_{пл}$ ) накопление дефектов максимально, а развитие релаксационных процессов заторможено [23]. Именно это и приводит к генерации в МА-образце высоких концентраций неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные свидетельствуют, что в результате интенсивной пластической деформации, реализующейся при МА реакционных смесей с пла-

стичными компонентами, образуются механокомпозиты, в которых происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений [20, 21, 9, 5, 12].

Кроме того, очевидно, что уже на самых ранних этапах активации исходной реакционной смеси идет разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Особенно это существенно для составов, содержащих алюминий.

Очевидно, что предварительная МА исходных порошковых смесей, которая приводит к существенному изменению микроструктуры образца и аккумуляции подводимой энергии, должна влиять и на основные параметры последующего теплового взрыва. Для ТВ такими являются температура его инициирования ( $T_{ign}$ ), максимальная температура процесса ( $T_{max}$ ) и фазовый состав конечных продуктов. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости значений  $T_{ign}$  и  $T_{max}$  для состава 3Ni + Al от времени предварительной активации исходной порошковой смеси. Видно, что при увеличении времени МА температура инициирования ТВ снижается от значения температуры плавления самой легкоплавкой эвтектики в данной системе ( $640 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до температуры  $175 \div 180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эти данные получены при скорости нагрева образцов  $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Каждая экспериментальная точка на этих

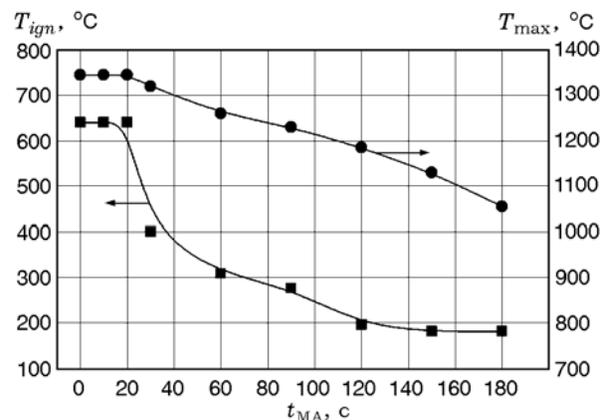


Рис. 2. Зависимости температуры инициирования и максимальной температуры теплового взрыва состава 3Ni + Al от времени предварительной МА

и последующих графиках зависимостей  $T_{ign}$  и  $T_{max}$  ТВ определена как среднеарифметическое трех-четырех измерений. Погрешность измерений температуры ( $\pm 20$  °С) соответствует размеру экспериментальных точек на данных графиках.

Максимальная температура реакции также снижается от 1340 до 1050 °С при увеличении продолжительности МА (см. рис. 2). Здесь интересно отметить, что и при фронтальном режиме реакции (СВС) в активированных образцах данного состава также наблюдается снижение максимальной температуры горения, начинающееся после 1 мин МА [9, 10].

Изменяется и фазовый состав продуктов ТВ. По данным РФА монофазный состав  $Ni_3Al$  образуется только при временах МА, превышающих 1 мин. При меньших временах предварительной активации на рентгенограммах продуктов присутствуют также небольшие по интенсивности линии  $Ni_2Al_3$  [5].

Продукты ТВ после 3 мин МА представляют собой совершенно неспеченный порошок, не отличающийся от исходных композитов. В результате исследования на сканирующем электронном микроскопе установлено, что в этом случае реализуется истинно твердофазный режим реакции. При меньших временах МА на поверхности этих частиц наблюдается подплавление отдельных участков поверхности [5].

Обнаруженное смещение начала тепловыделения при ТВ в область очень низких температур приводит, по-видимому, к тому, что и основное тепловыделение в МА-образцах начинается и заканчивается заведомо раньше достижения температуры образования самой легкоплавкой эвтектики в данной системе (640 °С). Именно это и обеспечивает реализацию твердофазного режима реакции даже в составе с таким сравнительно легкоплавким реагентом, как алюминий.

При электронно-микроскопическом исследовании на просвечивающем микроскопе установлено, что размер зерна  $Ni_3Al$  в продуктах твердофазной реакции составляет  $30 \div 100$  нм.

Твердофазный режим ТВ реализован и на искусственно созданном низкокалорийном составе  $Ti + 4\% C$  (по массе). Установлено, что при скорости нагрева образца 40 °С/мин тепловой взрыв в образцах данного состава реализуется, начиная с 3 мин предварительной МА. Как показано на рис. 3, значения  $T_{ign}$  и  $T_{max}$

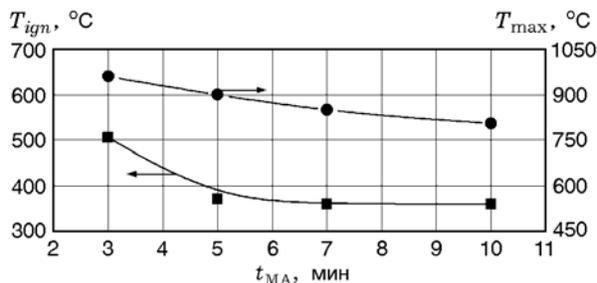


Рис. 3. Зависимости температуры иницирования и максимальной температуры теплового взрыва состава  $Ti + 4\% C$  (масс.) от времени предварительной МА

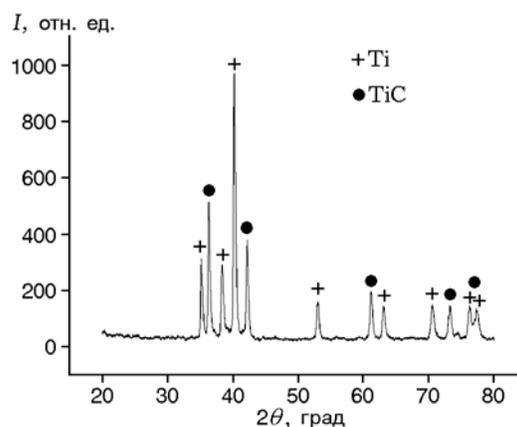


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва состава  $Ti + 4\% C$  (масс.)

также очень низкие. При увеличении времени МА от 3 до 7 мин температура иницирования ТВ снижается от 500 до 360 °С и сохраняется на этом уровне при увеличении МА до 10 мин. Максимальная температура ТВ в МА-образцах уменьшается от 960 до 810 °С (рис. 3). Установлено, что независимо от продолжительности предварительной МА продуктами ТВ данного состава являются титан и карбид титана (рис. 4). И это свидетельствует о том, что здесь также реализуется истинно твердофазное взаимодействие реагентов. Согласно диаграмме состояния, в системе  $Ti-C$  образуется только одно соединение — карбид титана [24]. Поэтому в образцах исследуемого состава нечему плавиться при максимальной температуре ТВ. Температура плавления титана равна 1660 °С, температура эвтектики всего на 7° ниже (1653 °С), а температура плавления карбида титана вообще больше 3000 °С (3073  $\pm$  25 °С) [24].

Стехиометрическое содержание углерода в системе Ti—C для получения карбида титана равно 20.03 % (масс.). Это типичный СВС-состав с адиабатической температурой горения, равной температуре плавления TiC [3], и с очень высокими скоростями горения. Считается, что интенсивное взаимодействие титана с углеродом с образованием TiC начинается только после плавления титана [1, 3, 25]. Отсюда следует, что предварительная МА исследуемого низкокалорийного состава в течение 7 ÷ 10 мин приводит к снижению температуры инициирования реакции с образованием TiC на 1300 °С. Примерно такое же снижение температуры инициирования реакции установлено в [26] и для стехиометрических смесей титана, тантала и ниобия с углеродом после МА.

Если предположить, что весь углерод в нашем низкокалорийном составе расходуется на образование карбида, то продукты ТВ должны состоять из 0.1426 TiC и 0.7148 Ti. В этом случае рассчитанная с использованием данных [27] адиабатическая температура горения равна 882 °С. Как следует из рис. 3, экспериментальные значения максимальной температуры ТВ в активированных образцах практически равны этому значению адиабатической температуры.

Аналогичные данные по существенному снижению температуры инициирования и максимальной температуры реакции получены и для МА-образцов составов Nb + Al и 3Ti + Al. На рис. 5 представлены зависимости  $T_{ign}(t_{МА})$  и  $T_{max}(t_{МА})$  для состава Nb + Al. При всех временах активации продукты ТВ состоят из NbAl<sub>3</sub>, Nb и Nb<sub>2</sub>Al. Установлено, что при увеличении продолжительности МА в продуктах ТВ изменяется только соотношение этих фаз.

Данные для состава 3Ti + Al приведены в [7]. Здесь значения  $T_{ign}$  и  $T_{max}$  также существенно снижаются в МА-образцах исходной реакционной смеси. Но, в отличие от предыдущей системы, после 7 ÷ 8 мин предварительной МА в результате ТВ удается получить монофазный интерметаллид Ti<sub>3</sub>Al. Известно, что получение монофазных интерметаллидов в системе Ti—Al с использованием традиционных методов синтеза вызывает существенные затруднения [28]. Обусловлено это некоторыми неблагоприятными характеристиками компонентов системы, в частности большим различием температур плавления титана и алюминия (1000 °С) и невысокой теплотой образо-

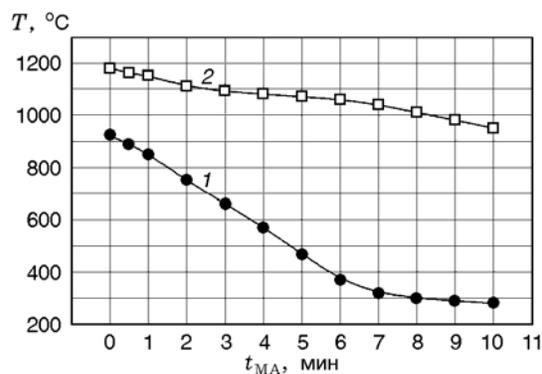


Рис. 5. Зависимости температуры инициирования (1) и максимальной температуры (2) теплового взрыва состава Nb + Al от времени предварительной МА

вания алюминидов титана. Сравнительно легко в данной системе получается однофазным только химическое соединение TiAl<sub>3</sub>.

На рис. 6 представлено темнопольное изображение (инвертированное) синтезированного Ti<sub>3</sub>Al, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Видно, что размер зерна данного продукта не превышает 30 нм.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведено подробное исследование особенностей микроструктуры образующихся механо-

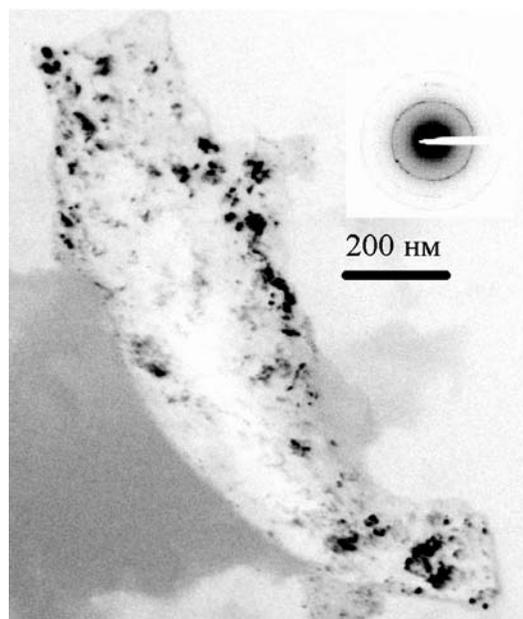


Рис. 6. Темнопольное изображение (инвертированное) Ti<sub>3</sub>Al

композитов состава  $3\text{Ti} + \text{Al}$  [29]. Установлено, что в результате реализующейся при МА интенсивной пластической деформации происходит формирование высокодефектных структурных состояний с большой кривизной кристаллической решетки и высокой плотностью дисклинаций на границах нанокристаллов. Обнаруженное высокодефектное структурное состояние реагентов является новым и важным каналом аккумуляции энергии деформации при МА. Очевидно, что эти особенности строения МА-образцов играют существенную роль в увеличении реакционной способности реагентов, приводящей к реализации аномального массопереноса и твердофазного режима взаимодействия.

Таким образом, все полученные для низкокалорийных МА-составов данные свидетельствуют о существенном снижении температуры инициирования и максимальной температуры ТВ. В частности, этот результат согласуется со всеми литературными данными о снижении температуры инициирования химической реакции и в высокоэнтальпийных МА-составах.

Но температура инициирования ТВ в экзотермических составах зависит и от скорости нагрева образца [4–8]. Это иллюстрирует рис. 7, где представлены результаты для образцов состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$ , активированных в

течение 3 мин. На рис. 7,а приведена термограмма, полученная при скорости нагрева образца  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Здесь ТВ нет, а видно только небольшое и плавное повышение температуры до максимального значения, равного  $\approx 330\text{ }^\circ\text{C}$ . Термограмма на рис. 7,б получена при скорости нагрева  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , и здесь уже реализуется ТВ с резким подъемом температуры. Термограмма на рис. 7,в получена при скорости нагрева образца  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

В зависимости от скорости нагрева изменяется и фазовый состав продуктов. В результате нагрева образца со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в продуктах отжига присутствуют Ni, Al и лишь небольшое количество  $\text{NiAl}_3$ . При нагреве со скоростью  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  продукты состоят из  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с примесью  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . И только в результате нагрева МА-образца со скоростью  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  продукты ТВ состоят из монофазного  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Отсюда следует, что сама возможность реализации ТВ в МА-образцах данного состава, температура инициирования реакции, продолжительность индукционного периода и фазовый состав продуктов зависят не только от продолжительности предварительной активации, но и от скорости нагрева образца. А именно, при увеличении скорости нагрева образца температура начала экзотермической реакции существенно снижается. Это довольно странный результат. Из дериватографии известно, что при увеличении скорости нагрева обычных порошковых смесей температура термоэффектов смещается в область более высоких значений [30]. Здесь же для активированных образцов, наоборот, смещение идет в область меньших температур и в несколько раз сокращается индукционный период (почти в три раза).

Эти данные позволили предположить, что такое необычное поведение обусловлено отжигом неравновесных дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации образцов при МА. Хорошо известно, что неравновесные дефекты в твердом теле существенно повышают его реакционную способность. Но основную часть этих дефектов невозможно сохранить при повышенной температуре, например, при традиционном спекании или медленном нагреве смесевых систем. Дефекты отжигаются до начала заметного массопереноса. Так как отжиг дефектов — это диффузионно-контролируемый процесс, они успевают отжигаться только при мед-

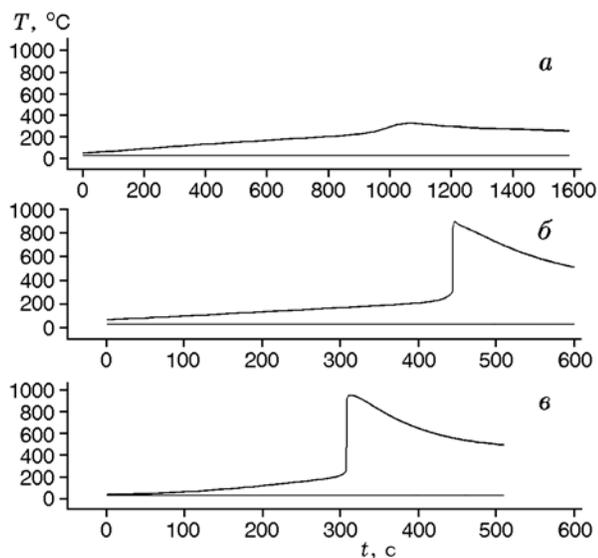


Рис. 7. Термограммы тепловыделения и теплового взрыва в образцах состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$  (3 мин МА) при скорости нагрева  $10$  (а),  $20$  (б) и  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  (в)

ленном повышении температуры образца. При более высокой скорости нагрева МА-образца дефекты не успевают отжечься полностью, и какая-то их часть дает вклад в общее тепловыделение, приводя к самой возможности реализации ТВ и снижению температуры инициирования реакции в исследуемых образцах. Если это так, то при невысокой скорости нагрева активированного образца можно попытаться разделить отжиг неравновесных дефектов, т. е. нехимическую часть тепловыделения, и тепловыделение за счет химического взаимодействия реагентов, используя более чувствительный метод ДСК.

На рис. 8 приведена ДСК-кривая тепловыделения для смеси состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$  после 3-минутной активации. Скорость нагрева образца  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Видно, что тепловыделение начинается примерно при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  и заканчивается при температуре  $280 \div 290\text{ }^\circ\text{C}$ . Как уже отмечалось, образование продуктов химического взаимодействия, а именно небольшого количества  $\text{NiAl}_3$ , при этой скорости нагрева наблюдается при более высокой температуре — около  $330\text{ }^\circ\text{C}$ . Отсюда следует, что всё тепловыделение на данном рисунке имеет не химическую природу, а обусловлено отжигом дефектов, созданных в результате интенсивной пластической деформации при МА. Естественно предположить, что эта часть тепловыделения в первом приближении и является запасенной при МА энергией. Для данного конкретного эксперимента, в пересчете на моль, она

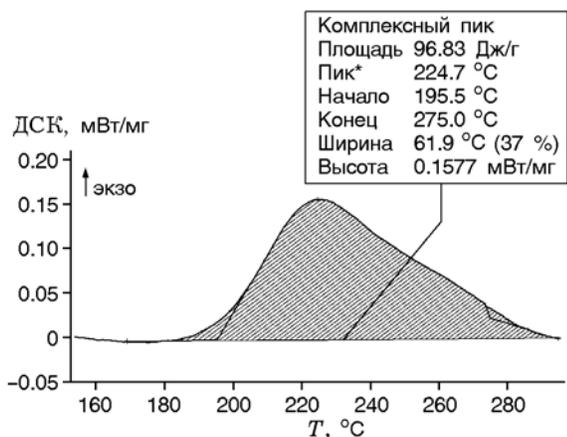


Рис. 8. Интегральная кривая ДСК для состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$  после 3 мин механической активации (скорость нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

равна  $19.67\text{ кДж}$ . Если сравнить это значение с теплотой образования продукта химического взаимодействия в данной системе, а это  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $153.35\text{ кДж}/\text{моль}$  [31]), то запасенная энергия составляет почти  $13\%$  от энтальпии образования продукта химического взаимодействия в данном составе.

Скрытая теплота плавления никеля и алюминия равна  $17.6$  и  $10.67\text{ кДж}/\text{моль}$  соответственно [32]. То есть запасенная при МА энергия превышает эти значения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что уже при скорости нагрева образца  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  наблюдается эффект «обратной закалки» какой-то части неравновесных дефектов и внутренних напряжений, созданных в результате МА. Отжиг этих дефектов при меньших скоростях нагрева делает невозможным тепловой взрыв в МА-образцах исследуемой системы.

Отсюда следует, что собственно химическое взаимодействие реагентов в активированных образцах при высокой скорости нагрева начинается и происходит в особых условиях, когда атомы в решетках реагентов находятся в возбужденном, подвижном состоянии, вызванном отжигом большого числа неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Возникновение в данных условиях интенсивных потоков дефектов и обуславливает чрезвычайно большие скорости массопереноса в реагентах, их высокую химическую активность. То есть при ТВ или СВС в МА-образцах наблюдается своеобразный «эффект Хедвала». Но здесь дефекты и внутренние напряжения возникают не в результате фазового превращения, а создаются искусственно в результате предварительной активации исходной реакционной смеси. Именно этими процессами отжига дефектов и внутренних напряжений обусловлена возможность твердофазного режима взаимодействия реагентов даже в составах с таким легкоплавким реагентом, как алюминий, а также снижение температуры инициирования химической реакции при ТВ в исследованных составах до аномально низких значений.

Необходимо отметить, что, несмотря на аккумуляцию образцом во время МА части подводимой механической энергии, пока не найдены составы, в которых экспериментальные значения  $T_{\text{max}}$  ТВ превышали бы значения адиабатической температуры реакции [1]. По-видимому, это обусловлено существенным

изменением кинетики химических реакций в МА-образцах [5, 6].

Полученные данные о снижении температуры инициирования ТВ в МА-образцах исследованных систем позволяют сделать некоторые выводы и о температуре, развивающейся в барабанах используемой мельницы АГО-2. Хорошо известно, что в результате МА повышается температура обрабатываемой смеси, так как основная часть подводимой механической энергии освобождается в виде тепла [20–22]. Для ряда экзотермических смесей установлено, что при повышении этой температуры до значений, превышающих температуру инициирования химической реакции, возможна реализация взрывного механизма механохимического синтеза [22, 33]. Но непосредственное определение этой температуры пока невозможно. Поэтому вопрос о температуре, развивающейся в барабанах мельницы при МА, является крайне неоднозначным. Особенно это касается локальной температуры на контактах шара с обрабатываемым материалом. Рассчитанная различными авторами, она находится в интервале от 38 до  $600 \div 700$  °С [21, 22] и даже до 1030 °С [34].

Полученные данные о температуре инициирования экзотермической реакции в МА-образцах исследованных смесей свидетельствуют, что ни фоновая температура в барабанах мельницы, ни температура в момент удара шаров по обрабатываемому материалу не превышали температуру инициирования ТВ. Так как при МА смесей пластичных компонентов на стенках барабанов мельницы, как правило, образуется футерованный слой, то даже при локальном увеличении температуры в момент удара шара выше температуры инициирования ТВ инициировалась бы экзотермическая реакция по всему объему образца. То есть в этом случае реализовался бы взрывной механизм механохимической реакции, и мы достали бы из барабанов не активированные исходные реагенты, а продукты реакции. Для составов, при МА которых сплошной футерованный слой не образуется, локальное повышение температуры в момент удара шара выше температуры инициирования химической реакции привело бы к частичному образованию в этих локальных участках каких-то продуктов взаимодействия. В этом случае в МА-образцах наряду с исходными реагентами присутствовали бы и эти продукты.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, температура инициирования ТВ смеси  $3\text{Ni} + \text{Al}$ , подвергнутой 3-минутной предварительной активации, равна  $175 \div 180$  °С. Отсюда следует, что температура во время МА не превышала этих значений, так как на рентгенограммах и электронограммах МА-образцов присутствуют только линии Ni и Al. На самом деле эта температура еще ниже. Это следует из проведенных экспериментов. Реакционную смесь после 3-минутной МА разделили на несколько образцов. Часть образцов отожгли в вакууме при температурах 150, 210 и 250 °С. На рентгенограммах отожженных образцов присутствуют только линии никеля и алюминия. После этого сняли кривые тепловыделения на ДСК от исходного МА-образца и от отожженных образцов (скорость нагрева 10 °С/мин). Полученные результаты приведены на рис. 9. Из них следует, что если бы температура во время МА превышала, например, 150 °С, то не удалось бы записать две верхние кривые (1 и 2). Если бы температура при МА превышала 210 °С, то удалось бы записать только самую нижнюю кривую (4). Заметное тепловыделение в исходном, неотожженном образце начинается при  $T \approx 100$  °С (кривая 1 на рис. 9). Отсюда и следует, что температура в барабанах мельницы при 3-минутной МА образца данного состава не превышала этого значения.

Из данных, приведенных на рис. 3 для состава  $\text{Ti} + 4\% \text{C}$ , следует, что даже при увеличении продолжительности МА до 10 мин ни фо-

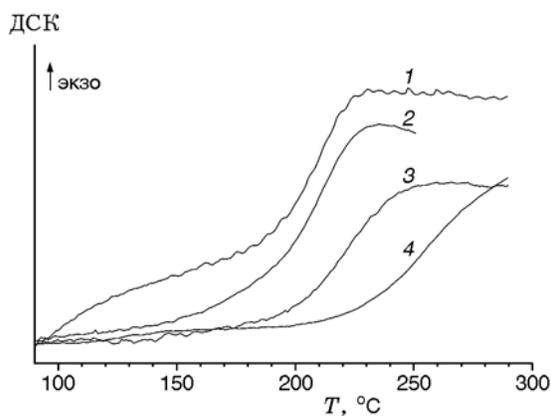


Рис. 9. Кривые тепловыделения ДСК в образцах состава  $3\text{Ni} + \text{Al}$  (3 мин МА) без предварительного отжига (1) и отожженных при температурах 150 (2), 210 (3) и 250 °С (4)

новая температура в барабанах мельницы, ни температура в момент удара шара не превышала температуру инициирования ТВ в данном образце (360 °С). В противном случае в продуктах МА наряду с титаном присутствовал бы и карбид титана.

Таким образом, отсюда следует, что используемая методика определения температуры инициирования ТВ в предварительно механически активированных образцах низкокалорийных составов позволяет оценить верхние значения температуры, развивающейся в барабанах мельницы.

## ВЫВОДЫ

1. В механически активированных низкокалорийных составах температура инициирования теплового взрыва снижается на сотни градусов. Максимальное ее снижение (на 1300 °С) установлено для образцов системы Ti + 4 % C (масс.).

2. Определены режимы предварительной механической активации реакционных смесей и условия последующего теплового взрыва, позволяющие получать монофазные интерметаллиды Ti<sub>3</sub>Al и Ni<sub>3</sub>Al с нанометровым размером зерна.

3. Для состава 3Ni + Al проведена оценка запасенной в результате механической активации энергии.

4. Данные о температуре инициирования ТВ в предварительно активированных образцах низкокалорийных составов позволяют оценить верхние значения температуры, развивающейся в барабанах мельницы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
2. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — М.: Машиностроение, 2007.
3. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
4. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев 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.
5. 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.
6. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z. Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni<sub>3</sub>Al in the thermal explosion mode // Intermetallics. — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
7. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Ditenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z. High temperature synthesis of single-phase Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. — 2013. — V. 335. — P. 606–613.
8. Барзыкин В. В. Тепловой взрыв в технологии материалов // Техника машиностроения. — 2003. — № 1. — С. 44–52.
9. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
10. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринава 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.
11. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni + Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 90–98.
12. Корчагин М. А., Ляхов Н. З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
13. Korchagin M. A., Filimonov V. Yu., Smirnov E. V., Lyakhov N. Z. Thermal explosion in mechanoactivated 3Ni + Al mixtures // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — V. 18, N 2. — P. 133–136.
14. 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.
15. 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 микровидиосъемка со-

- става Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
16. **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.
  17. **Филимонов В. Ю., Евстигнеев В. В., Скаков Д. М., Корчагин М. А.** Особенности твердофазного взаимодействия в механически активированной системе Ti + C + xNi в режиме динамического теплового взрыва // Перспективные материалы. — 2009. — № 4. — С. 79–84.
  18. **Корчагин М. А., Бохонов Б. Б.** Горение механически активированных смесей состава 3Ti + 2BN // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 59–67.
  19. **А. с. №975068 (СССР).** Планетарная мельница / Авакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
  20. **Авакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
  21. **Ломовский О. И., Болдырев В. В.** Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
  22. **Suryanarayana С.** Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. — 2001. — V. 46. — P. 1–184.
  23. **Валиев Р. З., Александров И. В.** Объемные наноструктурные металлические материалы. — М.: Академкнига, 2007.
  24. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996.
  25. **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.
  26. **Егорычев К. Н., Курбаткина В. В., Левашов Е. А.** Перспективы применения механического активирования низкотемпературных материалов для синтеза композиционных материалов СВС-технологией // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1996. — № 6. — С. 49–52.
  27. **Schick Н. L.** Thermodynamics of certain refractory compounds. — New York; London: Academic Press, 1966. — V. II.
  28. **Рябцев А. Д., Троянский А. А.** Исследование возможности получения титан-алюминиевого сплава методом электрошлакового переплава в инертной атмосфере под «активными» кальцийсодержащими флюсами // Проблемы спец. электрометаллургии. — 2000. — № 1. — С. 3–5.
  29. **Тюменцев А. Н., Дитенберг И. А., Корчагин М. А.** Исследование влияния интенсивного механического воздействия на параметры микроструктуры механокомпозитов состава 3Ti + Al // Физика металлов и металловедение. — 2011. — Т. 111, № 2. — С. 195–202.
  30. **Пилюян Г. О.** Введение в теорию термического анализа. — М.: Наука, 1964.
  31. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
  32. **Эмсли Дж.** Элементы. — М.: Мир, 1993.
  33. **Попович А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений. — Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003.
  34. **Уракаев Ф. Х.** Теоретическая оценка импульсов давления и температуры на контактах трущихся частиц в диспергирующих аппаратах // Изв. СО РАН. Сер. хим. наук. — 1978. — № 7, вып. 3. — С. 5–10.

*Поступила в редакцию 15/IV 2014 г.*