

Таким образом, следует согласиться с авторами [1, 2] в том, что прекращение образования частиц связано с гибелью активных частиц (зародышей), но само образование не связано с фронтом горения.

В условиях опытов [1] ацетилен является основным углеводородом, содержащимся в продуктах горения, и его концентрация вплоть до 10 мс постоянна. Отсюда можно заключить, что образование зародышей сажевых частиц происходит из ацетилена и продолжается после прекращения сажеобразования. Следовательно, гибель на поверхности генерируемых в газовой фазе активных частиц приводит к наблюдаемому прекращению образования сажевых частиц и к ускорению их роста.

Однако не надо думать, что активные частицы, которые приводят к ускорению роста и к образованию сажевых частиц, одни и те же. Для образования сажевых частиц нужен вполне определенный зародыш, под которым следует понимать частицу, способную к дальнейшему гетерогенному росту. Рост же частиц идет за счет гетерогенного разложения любых углеводородов и ускоряется за счет взаимодействия с поверхностью любых активных частиц: от простейших углеводородных радикалов до зародышей сажевых частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harris S. J. Comb. Flames, 1986, 66, 2, 211.
2. Calcote H. F. Comb. Flames, 1988, 71, 1, 105.
3. Tesner P. A. Kinetics of pyrolytic carbon formation, Chemistry and Physics of carbon/Ed. P. A. Throver. Marcel Dekker, N. Y., 1984, 19, 65—161.
4. Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1987.— Т. 16.
5. Harris S. J., Weiner A. M. // 20th Symp. on Comb., Inst., 1984.

Поступила в редакцию 11/IV 1989

УДК 66.09.62 : 669.018.45

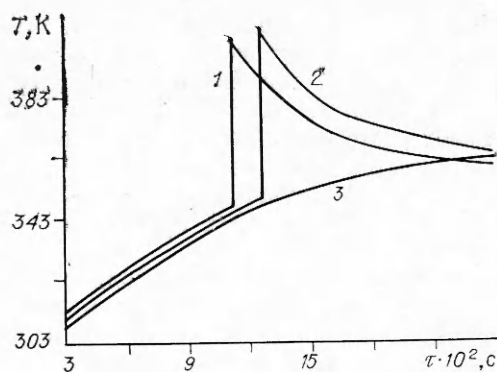
ВЗРЫВНОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Попович, В. П. Рева, В. Н. Василенко, Т. А. Попович, О. А. Белоус
(Владивосток)

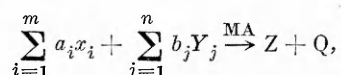
Взрывной механохимический синтез тугоплавких соединений (ВМС) осуществляют в герметичном механореакторе вибромельницы конструкции Дальневосточного политехнического института. Энергонапряженность мельницы варьируется изменением частоты колебания реактора и составляет от 1 до 10 Вт/г. Реакция инициируется путем высокоэнергетической механоактивации исходных компонентов. В отличие от СВС, где реакция «зажигается» от мощного источника (спирали), работающего кратковременно (0,05—6 с), в процессе ВМС происходит постепенная «накачка» избыточной энергии реагирующим компонентам (от нескольких до десятков минут). При достижении критических значений этой энергии происходит реакция, протекающая по взрывной кинетике. Как и любая экзотермическая реакция, синтез тугоплавких соединений характеризуется значительным выделением тепла. В связи с этим, изучение данного процесса удобно проводить путем анализа термограмм, построенных в координатах температура реактора — время механоактивации (см. рисунок). Это позволяет в сочетании с данными рентгеноструктурного и химического анализов определить энергонапряженность мельницы, тепловой эффект от образования элементов ΔH_{298}° , максимальную температуру синтеза, кинетические константы реакции синтеза тугоплавкого соединения.

Термограммы синтеза карбида титана в зависимости от атмосферы механоактивации.

1 — углекислый газ; 2 — воздух; 3 — аргон.

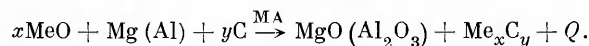


Механохимический синтез тугоплавких соединений осуществляется различными способами. Наиболее простой — прямой синтез. В этом случае реакция протекает между двумя или несколькими элементами по схеме



где x — Hf, Ta, Zr, Ti, Nb и др.; Y — C, B, Si, S; Z — тугоплавкие соединения; MA — механоактивация.

Более сложный синтез основан на протекании реакции восстановления и синтеза:



Здесь MeO — оксиды любых металлов и неметаллов, имеющих меньшее химическое сродство к кислороду, чем магний; Me_xC_y — карбиды либо другие тугоплавкие соединения в зависимости от типа окислителя.

Данный способ представляет особый интерес, так как позволяет использовать дешевое исходное сырье (оксиды), а также синтезировать соединения, которые прямым синтезом получить невозможно. Например, карбиды Fe_3C , Mo_2C , WC, интерметаллиды с невысокими величинами теплоты образования и другие соединения, обладающие высокими значениями свободной энергии образования. В настоящее время методом ВМС синтезировано более пятидесяти соединений различных классов. Среди них простые бинарные соединения (карбиды, карбонитриды, силициды, бориды, сульфиды, интерметаллиды, оксиды), многокомпонентные системы на основе нескольких тугоплавких соединений с различными металлическими добавками, литые сплавы.

Установлено, что инициирование взрывного синтеза тугоплавких соединений с помощью механохимической активации происходит в соответствии с классической химической термодинамикой. Элементы, обладающие большим химическим сродством к окислителю, более склонны к взрывному синтезу и наоборот. Аналогичные свойства проявляются в сложных реакциях, в частности в реакциях восстановления и синтеза.

В отличие от СВС, протекание некоторых реакций ВМС зависит от состава атмосферы, в которой он осуществляется. В зависимости от состава атмосферы механоактивации (при постоянной энеггонапряженности вибротельницы) синтез металла с неметаллом может проходить как по взрывной, так и по изотермической кинетике либо вообще не протекать. Как видно из рисунка, экзотермический эффект на термограмме наблюдается при механоактивации титана с активированным углем в атмосфере углекислого газа и в воздухе. При механоактивации титана с активированным углем в атмосфере аргона экзотермического эффекта не наблюдается.

Установлено, что методом ВМС возможно получить любые тугоплавкие соединения заданной стехиометрии. Однако для тугоплавких соеди-

нений, плавящихся инконгруэнтно, а также имеющих линию стехиометрии, совпадающую с узкой областью гомогенности, либо проходящую вне области, получить однофазные продукты крайне сложно или вообще невозможно, например TiB, WC, Mo₂C. Для каждого конкретного соединения необходимо подбирать свои условия синтеза. В случаях прохождения линии стехиометрии внутри области или совпадения ее с одной из границ области получение однофазных тугоплавких соединений методом ВМС не составляет особых трудностей, например TiB₂, W₂C, Ti₅Si₃, ZrB₂, TiC, ZrC, HfC.

Разработанный способ позволяет в качестве исходных компонентов использовать стружковые отходы и получать порошки тугоплавких соединений с размером частиц от микронов до нескольких миллиметров. По степени чистоты синтезированные соединения находятся на уровне тугоплавких соединений, полученных методом СВС, но более однородны по фазовому составу.

Поступила в редакцию 21/VI 1989

ПОПРАВКА

В № 4 1989 г. на стр. 38 строка 20 сверху следует читать: ...емкостью $C = 0,1$ мкФ; на стр. 40, в подписи к рис. 4: 1 — переходный режим; ... 4 — нормальная детонация.