

4. Альков Н.Г., Макаров В.Б. Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву // Горение конденсированных систем. — Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1989. — С. 8—12.
5. Альков Н.Г., Матвеев В.Н., Тулупов А.А. Экспериментальное изучение распространения фронта горения по поверхности конденсированного вещества от первоначального очага горения // ФГВ. — 1992. — 28, № 4. — С. 49—53.
6. Скэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением. — Л.: Энергия, 1971. — 294 с.
7. Черненко Е.В., Кришеник П.М., Ивлева Т.П., Розенбанд В.И. Очаговое зажигание слоя порошка металла // ФГВ. — 1984. — 20, № 1. — С. 4—11.
8. Черненко Е.В., Грива В.А., Розенбанд В.И. Исследование закономерностей воспламенения порошков титана // ФГВ. — 1982. — 18, № 5. — С. 20—26.
9. Черненко Е.В., Афанасьева Л.Ф. Распространение фронта горения по поверхности металлических порошков с разбавителями // ИФЖ. — 65, № 4.

142432, п. Черногловка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию 5/XI 1993

УДК 536.46 + 621.762

В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова

СВС УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Исследован процесс синтеза дисульфида молибдена в волне горения смесей ультрадисперсного порошка молибдена, полученного методом электрического взрыва проводников, с серой. Представлены экспериментальные зависимости скорости и температуры горения, а также степени превращения в конечный продукт от давления и соотношения компонентов. Показано, что процесс протекает по параболическому закону с энергией активации 80 кДж/моль и может быть описан элементарной моделью горения 2-го рода. Определены оптимальные условия синтеза целевого продукта с выходом до 99 %.

В работах [1—3] показана возможность синтеза сульфидов ряда металлов (железа, кобальта, хрома, цинка и др.), а также смещенных сульфидов редкоземельных металлов и металлов IV—VI групп в режиме послойного горения. Синтез дисульфида молибдена методом СВС представляет определенный практический интерес, поскольку этот продукт находит довольно широкое применение в качестве самосмазывающего материала для нанесения покрытий, а также в качестве добавки к жидким и консистентным смазочным композициям [4].

Использование дисульфида молибдена в качестве присадки к жидким маслам, в частности автомобильным, возможно при условии обеспечения седиментационной устойчивости суспензии при длительном хранении. В связи с этим наиболее перспективными представляются ультрадисперсные (менее 1 мкм) фракции присадки MoS_2 , которые при достаточной вязкости базовых масел сохраняют свойства композиции не менее года.

В данной работе исследована возможность получения методом СВС ультрадисперсных фракций MoS_2 на основе исходного ультрадисперсного порошка молибдена, полученного методом электрического взрыва проволоки в аргоне [5], и элементарной серы. Известно, что ультрадисперсные порошки металлов обладают повышенной реакционной способностью за счет неравновесной кристаллической структуры и наличия некоторой избыточной энергии [6—8] и сами по себе представляют уникальный объект для исследований в области горения.

В экспериментах использовались ультрадисперсный порошок (УДП) молибдена сферической формы (содержание активного металла 97 %, удельная поверхность 18,8 м²/г и средний размер частиц 0,03 мкм) и элементарная сера марки ОСЧ, которая предварительно измельчалась и просеивалась через сито с ячейками 45 мкм. Предварительные опыты по оценке реакционной способности смесью $\text{Mo} + \text{S}$ методом ДТА показали, что УДП молибдена самовоспламеняется на воздухе при температурах 533—558 К (в зависимости от скорости нагрева), в то время как сте-

© В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова, 1994.

Рис. 1. Зависимость $u(p)$ стехиометрической смеси серы с УДП молибдена.

хиометрическая смесь с серой (40 % серы) начинает саморазогреваться при температуре 633—638 К с переходом в тепловой взрыв, что связано со спецификой структурных изменений серы в процессе нагрева и находится в соответствии с результатами работы [9].

Горение образцов диаметром 10 и высотой 30 мм при относительной плотности $\delta \approx 0,75$ легко инициировалось нихромовой спиралью в бомбе постоянного давления Б-150 в атмосфере аргона. Во избежание испарения серы через боковую поверхность и дно образцы запрессовали в керамическую капсулу с узкой щелью для фоторегистрации. Уменьшение δ приводило к выбросу реагентов из оболочки, а увеличение δ затрудняло зажигание смеси. Продукты синтеза подвергались химическому и рентгенофазовому анализу с целью определения степени превращения и фазового состава продуктов горения.

Поскольку для синтеза применялся ультрадисперсный порошок молибдена, а сера в условиях синтеза ($T_{\max} \gg T_{\text{пл}} \text{ и } T_{\text{кип}}$) должна реагировать на молекулярном уровне (в жидком или газообразном состоянии), можно ожидать, что продукт синтеза MoS_2 также будет в ультрадисперсном состоянии при условии, что температура процесса не превысит температуры плавления MoS_2 и не произойдет заметного спекания продукта.

Согласно проведенным термодинамическим расчетам [10, 11], тепловой эффект реакции образования MoS_2 составляет 1,72 кДж/г, температура горения без учета диссоциации и плавления продукта достигает 2900 К, $T_{\text{пл}} = 2380$ К. Измерения максимальной температуры горения стехиометрических смесей по методике [11] показывают, что в интервале давления $p = 0,1 \div 7$ МПа $T_{\text{макс}} \leq 2200$ К при максимальной степени превращения в конечный продукт $\eta_k = 0,8$ (7 МПа), а анализ продуктов синтеза подтверждает отсутствие плавления. Продукты горения — это рыхлые, легко разрушающиеся таблетки, которые после растирания в ступке и отмывки следов серы сероуглеродом (для смесей с избытком серы) превращаются в ультрадисперсный порошок.

При данной плотности образцов до $p = 4$ МПа горение смесей протекает в нормальном режиме со скоростью $u = 0,188 (p/p_0)^{0,5}$ см/с. При более высоких давлениях наблюдается конвективный режим горения, связанный с фильтрацией жидкой серы по порам образца, резким увеличением скорости горения до 16 см/с и ростом показателя степени ν до 3,3 (рис. 1). Однако по результатам анализа, существенного увеличения степени превращения при этом не происходит (рис. 2). Отдельные опыты с образцами повышенной плотности показывают, что рост δ приводит к смещению точки перехода горения в режим с $\nu > 1$ в область более высоких значений p , что характерно для конвективных режимов горения.

Как отмечалось ранее [1], при горении смесей металлов с серой в результате скачкообразного фазового перехода жидкость — пар вблизи $T_{\text{кип}}$ существует поверхность, отделяющая участки смеси с жидким и газообразным компонентами, а полнота протекания реакции зависит от температуры кипения серы и, следовательно, от давления.

Горение таких систем описывается элементарной моделью 2-го рода [12], а скорость горения определяется значениями температуры

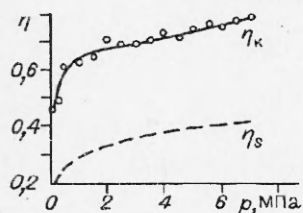
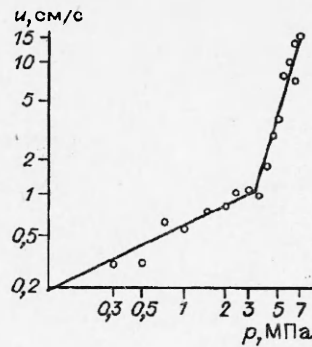


Рис. 2. Влияние давления на экспериментально определенную конечную и расчетную полноту превращения в зоне кипения серы.



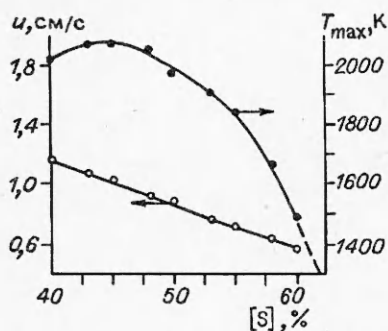


Рис. 3. Зависимость скорости максимальной температуры горения от массового содержания серы в смеси с УДП молибдена при $p = 4$ МПа.

поверхности $T_s = \bar{T}_{\text{кин}}$ и полной превращения на поверхности η_s :

$$\eta_s = \frac{c_n(T_s - T_0)}{Q + (c_n - c_{\text{пр}})(T_s - T_0)},$$

где $c_n, c_{\text{пр}}$ — средняя теплоемкость исходных веществ и продуктов; Q — тепловой эффект реакции на 1 моль продуктов. В

зоне с $T > T_{\text{кип}}$ происходит дореагирование между газообразным и твердым компонентами до конечной полноты превращения η_k .

Расчетная зависимость $\eta_s(p)$ находится в соответствии с экспериментально определенной по результатам анализов зависимостью $\eta_k(p)$ (см. рис. 2), что подтверждает применимость модели 2-го рода для анализа механизма горения.

Взвешивание образцов стехиометрических смесей до и после сжигания показывает потерю массы за счет испарения части серы, соответствующей η_k , определенной анализами. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза демонстрирует наличие только двух компонентов — дисульфида молибдена и непрореагировавшего металла. Увеличение содержания серы в смеси сверх стехиометрии приводит сначала к некоторому возрастанию T_{max} за счет увеличения полноты превращения, а затем к сильному падению T_{max} вследствие разбавления избыточной серой. Скорость горения при этом линейно уменьшается (рис. 3). Экспериментальные η_k и расчетные значения η_s возрастают с увеличением избытка серы и при $[S] = 60\%$ $\eta_s = 0,99$ уже при $p = 4$ МПа (рис. 4).

Зависимости u и η_s от концентрации серы (степени разбавления), приведенные на рис. 3, 4 и полученные при одном давлении, а значит, при постоянной $T_{\text{кип}} = 1096$ К позволяют определить вид зависимости $u(\eta_s)$, т.е. кинетический закон реакции $\varphi(\eta_s)$ [12, 13]. Учитывая, что для модели 2-го рода в общепринятых обозначениях

$$u^2 = \frac{\bar{\lambda}}{Q\rho} \frac{RT_s^2}{E} k_0 \exp(-E/RT_s) \cdot \varphi(\eta_s), \quad T_s = \text{const},$$

при $T_s = T_{\text{кип}} = \text{const}$ должна существовать однозначная зависимость $u(\eta_s)$ [12, 13] вида $u^2 = a\eta_s^{-m}$. В данном случае такая связь действительно наблюдается (рис. 5) и аппроксимируется выражением $u^2 = 0,082\eta_s^{-3}$, что, согласно [12, 13], соответствует параболическому закону окисления.

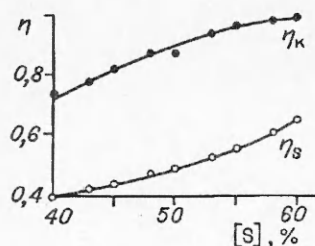


Рис. 4. Влияние содержания серы в смесях на конечную и расчетную полноту превращения в зоне кипения серы при $p = 4$ МПа.

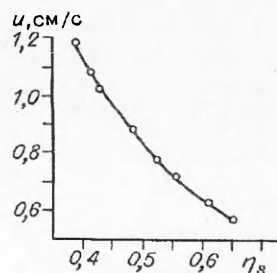
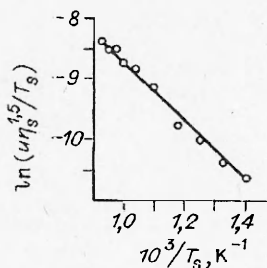


Рис. 5. Зависимость $u(\eta_s)$ в зоне кипения серы, $p = 4$ МПа.

Рис. 6. К определению энергии активации ведущей стадии горения.



Полученная связь $u(p)$, что для модели 2-го рода равносильна зависимости $u(T_s)$, при известном кинетическом законе взаимодействия компонентов и расчетном соотношении $\eta_s(p)$ дает возможность определить эффективную энергию активации процесса E . Действительно, с использованием [14] для серы $T_{кип}(p)$ экспериментальные результаты хорошо спрямляются в координатах $\ln(U\eta_s^{-1.5}/T_s)$, $1/T_s$ (рис. 6), а угол наклона прямой позволяет определить $E = 80$ кДж/моль, что достаточно хорошо согласуется с известными величинами для диффузионно-контролируемых реакций серы с металлами [1—3, 15].

Из рис. 4 видно, что с увеличением избытка серы конечная полнота превращения существенно возрастает и при содержании серы 60 % достигает 0,99 по молибдену ($p = 4$ МПа) вследствие как уменьшения влияния уноса паров серы из реакционной зоны, так и снижения скорости горения в силу обратной зависимости $U(\eta_s)$.

При $[S] < 50$ % избыток ее практически полностью испаряется и уносится из реакционной зоны. При более высоких содержаниях серы (55—60 %) в продуктах синтеза наблюдаются ее остатки, которые, однако, легко отделяются от дисульфида отмывкой в сероуглероде и сушкой в вакууме. Дальнейшее увеличение избытка серы нецелесообразно, так как T_{max} становится ниже 1400 К, когда уже возможно образование полисульфидов молибдена [15], что действительно наблюдается и в данном случае.

Измерение удельной поверхности полученного в условиях избытка серы (при $p = 4$ МПа) дисульфида молибдена методом БЭТ дает величину 12—15 м²/г, достаточно близкую к параметрам исходного порошка и соответствующую среднему размеру частиц $\sim 0,08$ — $0,1$ мкм. По данным рентгенофазового анализа полученный дисульфид молибдена образует гексагональную решетку слоистого типа, характерную для природных образцов MoS_2 и отличающуюся выраженным смазочным действием [4]. Опыты по добавлению 0,5—5 % синтезированного продукта к жидкому маслу типа М5з/10 Г₁ для автомобилей ВАЗ показали высокую седиментационную устойчивость суспензии и снижение коэффициента трения в 2—3 раза в зависимости от нагрузки и скорости скольжения.

Полученные результаты позволяют полагать, что ведущая роль в процессе синтеза дисульфида молибдена принадлежит реакции жидкой серы с УДП молибдена вблизи температуры ее кипения, скорость которой лимитируется процессом диффузии серы через слой продукта. Необходимо отметить, что попытки синтеза MoS_2 с использованием обычного порошка молибдена с размером частиц < 45 мкм в аналогичных условиях не дают положительных результатов. Последнее связано с трудностью воспламенения и быстрым прекращением горения образцов при отклонении системы воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирдяшкин А.И., Казарбина Т.В., Максимов Ю.М. О горении металлов с серой // ФГВ. — 1988. — 24, № 2. — С. 26—32.
2. Казарбина Т.В., Максимов Ю.М., Серебренников В.В. Двойные сульфиды редкоземельных элементов с ниобием и танталом // Сб.: Проблемы технологического горения. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. — С. 42—44.
3. Молодецкая И.Э., Писарский В.П., Уланова О.О. Влияние параметров исходной смеси Zn — S на структуру синтезируемого в волне горения ZnS // ФГВ. — 1992. — 28, № 4. — С. 72—76.
4. Сентюрихина Л.Н., Опарина Е.М. Твердые дисульфид-молибденовые смазки. — М.: Химия, 1966. — 152 с.

5. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 288 с.
6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 359 с.
7. Яворовский Н.А., Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Явление теплового взрыва в ультрадисперсных порошках чистых металлов // Тез. докл. I Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике. — Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1984. — Т. 1, ч. 1. — С. 55—56.
8. Иванов Г.В., Иванов В.Г. и др. Возникновение тепловых волн релаксации метастабильного состояния в дисперсных металлических средах // Там же. — С. 47.
9. Иванов В.Г., Иванов Г.В., Лапин П.В. Термографическое исследование процессов самовоспламенения двойных смесей серы с окислителями // ФГВ. — 1980. — 16, № 2. — С. 129—132.
10. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Сб. Проблемы горения в химической технологии и металлургии. — Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1975. — С. 174—187.
11. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ. — 1978. — 14, № 5. — С. 79—85.
12. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. — 1977. — 233, № 6. — С. 1130—1133.
13. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. К вопросу о механизме безгазового горения // ФГВ. — 1976. — 12, № 5. — С. 703—709.
14. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. — М.; Л.: Химия, 1966. — 536 с.
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972.

634055, г. Томск,
Институт химии нефти СО РАН

Поступила в редакцию 14/1 1994

УДК 536.46:546

И.М. Котин

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВОЛНУ СВЧ

Предложена модель гетерогенной среды, позволяющая учесть воздействие постоянного электрического поля (ПЭП) на волну горения в конденсированной фазе. Показано, что влияние ПЭП на температуру горения носит пороговый характер: при величине ПЭП, меньшей порогового значения, температура горения неизменна, после превышения порогового значения температура горения уменьшается с ростом ПЭП. Скорость горения с повышением ПЭП снижается, что связано с замедлением реакционной диффузии в волне горения. При переходе через пороговое значение ПЭП скорость горения в зависимости от величины ПЭП имеет излом, что обусловлено дополнительным замедлением реакционной диффузии из-за снижения температуры горения.

Различные внешние воздействия и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (магнитное поле [1], ультразвуковые колебания [2], массовые силы [3] и т.д.) влияют на характеристики синтезирующих материалов и параметры волны СВЧ.

В настоящей работе рассматривается влияние постоянного электрического поля на параметры волны СВЧ. Поскольку ПЭП при его бесконтактном введении не сможет проникнуть в проводящие (металлические) частицы, входящие в исходную смесь для СВЧ, предлагается вводить ПЭП с помощью пропускания постоянного тока через образец. В процессах СВЧ реакции между конденсированными компонентами идут в основном по механизму реакционной диффузии, поэтому необходимо учесть влияние ПЭП на процесс диффузии.

В [4] экспериментально исследовано влияние постоянного электрического тока, проходящего через диффузионную пару, на процесс диффузии в ней. Показано, что ПЭП меняет соотношение толщин растущих в диффузионной зоне фаз, а также скорость роста этих фаз. Воздействие ПЭП различного направления не одинаково.

© И.М. Котин, 1994.