

УДК 541.18.053:53.096+621.926.47:977.7+536.46

## Феноменологическое описание реакций горения термитных составов в механохимических реакторах на примере синтеза сульфидов металлов

Ф. Х. УРАКАЕВ<sup>1,3</sup>, Л. ТАКАС<sup>2</sup>, V. СОЙКА<sup>2</sup>, В. С. ШЕВЧЕНКО<sup>3</sup>, А. П. ЧУПАХИН<sup>1</sup>, В. В. БОЛДЫРЕВ<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>Department of Physics, University of Maryland, Baltimore County,  
Baltimore, Maryland 21250 (USA)

<sup>3</sup>Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>4</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

### Аннотация

Проведено исследование механически стимулированных самораспространяющихся реакций (МСР) для различных условий механической активации системы Zn–Sn–S с применением мельницы SPEX 8000. Обобщены как имеющиеся, так и впервые публикуемые экспериментальные результаты с акцентом на определение индукционного периода, предшествующего зажиганию горения экзотермической реакции. Представлены обнаруженные особенности и некоторые гипотезы о механизме МСР.

### ВВЕДЕНИЕ

С момента первого описания реакций горения в шаровых мельницах [1, 2] прошло достаточно много времени. За этот период опубликовано множество экспериментальных работ, посвященных этому направлению исследований в механохимии и касающихся различных аспектов их приложения в неорганическом [3–5] и органическом синтезе [6–8], в минералогии и переработке горно-рудного сырья [9–11]. Несмотря на достаточное количество публикаций не существует теоретического описания данного явления [3, 4]. Моделирование механически стимулированных самораспространяющихся реакций (МСР) осложняется отсутствием как достоверных комплексных данных по особенностям их иницирования или постепенного протекания в отличие от традиционных процессов самораспространяющегося высокотемпературного

синтеза (СВС) [12], так и систематических исследований МСР в зависимости от условий механической обработки, выполненных на определенном механохимическом реакторе.

Анализ литературы показывает, что наиболее полные и детальные исследования особенностей и кинетики МСР проведены для экзотермических реакций металлов с элементарной серой с применением в качестве механических активаторов шаровых мельниц КМ-1 [1] и SPEX 8000 Mixer Mill для системы Zn–Sn–S [13, 14]. Цель настоящей статьи заключается в обобщении как имеющихся, так и впервые публикуемых экспериментальных результатов по названной системе, представлении обнаруженных особенностей и некоторых гипотез о механизме МСР в целом, которые могли бы способствовать начатым исследованиям по моделированию процесса МСР в механохимических реакторах [15, 16].

Одной из самых важных и непонятных экспериментальных особенностей МСР в механохимических реакторах является наличие индукционного периода “зажигания” процесса взрывного синтеза, исчисляющегося в некоторых случаях многими часами [1–4]. Другими словами, либо имеет место заживание реакции горения за некоторое время механической обработки реакционной смеси порошков, либо МСР протекает в “тлеющем” режиме или постепенно [3, 9, 10, 13], что крайне важно для практических целей, поскольку позволяет получать целевые продукты и полупродукты в высокодисперсном состоянии – нанокристаллическом, нанокompозитном и др. [3–5, 11]. Поэтому акцент в нашем исследовании сделан на экспериментальном определении индукционных периодов, предшествующих взрывному горению термитных составов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

МСР  $(1-y)\text{Zn} + y\text{Sn} + \text{S} = (1-y)\text{ZnS} + y\text{SnS}$  в мельнице SPEX 8000 изучалась в ампулах из нержавеющей стали с внутренними размерами  $l_1 = 3.8$  см и  $l_2 = 6.4$  см (эквивалентно сфере с диаметром  $l_1$  и цилиндру с тем же диаметром и высотой  $l_2 - l_1$ , с площадью поверхности  $\Pi_v = \pi l_2 l_1 \gg 76$  см<sup>2</sup> и объемом  $V_v = \pi(l_1)^2(3l_2 - l_1)/12 \gg 58$  см<sup>3</sup>), с применением стальных шаров различного диаметра при варьировании отношения навески  $m$  смеси реагентов (шихты) к массе шаровой загрузки  $M_b$  и стехиометрического параметра  $y$ , определяющего содержание компонентов в навеске шихты  $m$ . Исходный средний диаметр частиц реагентов в стехиометрической смеси имел следующие значения [13, 14]:  $2R_{10}(\text{Zn}) \gg 7 \times 10^{-4}$  см;  $2R_{20}(\text{Sn}) \gg 45 \times 10^{-4}$  см;  $2R_{30}(\text{S}) \gg 250 \times 10^{-4}$  см. Относительная скорость соударения мелющих тел составляла  $W \gg 400$  см/с [6, 14].

На пятнадцати предварительно подготовленных образцах системы Zn–Sn–S различного состава с варьированием условий механической обработки в мельнице SPEX 8000 были проведены 42 серии опытов. В табл. 1 суммированы экспериментальные данные и приведены полученные значения индукционного времени  $t^*$  заживания МСР.

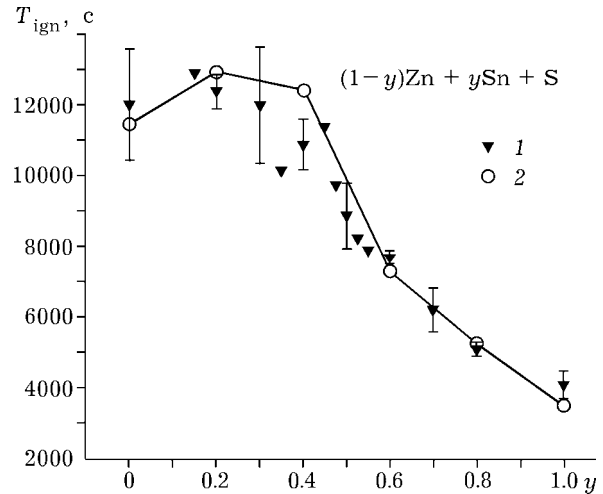


Рис. 1. Воспроизводимость экспериментальных данных индукционного периода заживания реакции горения  $t^*$  в зависимости от изменения условий механической обработки в координатах нормализованного времени заживания реакции горения  $T_{\text{ign}} = t^*M_b/m$  и состава  $y$  системы Zn–Sn–S (см. также [13, 14]): 1 – данные табл. 1; 2 – данные [14].

В [14] была обоснована методика использования нормализованного времени заживания МСР  $T_{\text{ign}} = t^*M_b/m$  и проведена обработка экспериментальных значений индукционного периода  $t^*$  в зависимости от параметра состава  $y$  с учетом отношения массы шаровой загрузки  $M_b$  к навеске шихты  $m$ . На рис. 1 показаны результаты такой обработки данных табл. 1 на фоне ранее полученных в [14] результатов.

Нетрудно заметить хорошую воспроизводимость результатов для различных условий механической обработки системы Zn–Sn–S. Тем не менее следует особо отметить некоторое ухудшение воспроизводимости в интервале составов  $0.2 < y < 0.6$ .

Следующий экспериментальный результат, крайне важный для моделирования механохимических процессов [17] и очень редко встречающийся в экспериментальных исследованиях МСР, состоит в совместном определении зависимостей изменения удельной поверхности  $S$  (средних размеров частиц) и степени протекания постепенной реакции а от времени механической обработки  $t$ . Имеется по крайней мере один такой результат [2], полученный одним из основоположников МСР, для реакции  $\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS}$  в шаровой планетарно-центробежной мельнице типа ХК871

ТАБЛИЦА 1

Зависимость индукционного периода зажигания МСР в системе Zn-S-Sn от условий механической обработки в мельнице SPEX 8000

| Шихта                 | Шаровая загрузка                |         |    |    | Индукционный период $t^*$ , с |      |             |
|-----------------------|---------------------------------|---------|----|----|-------------------------------|------|-------------|
|                       | Состав ( $y$ ), атомная доля, % | $m$ , г | 3L | 5L |                               | 7M   | 10S         |
| Zn + S <sup>1</sup>   | 1                               |         |    |    | +                             | 420  |             |
|                       | 1                               |         |    |    |                               | +    | 1285        |
|                       | 2                               |         |    | +  |                               |      | 510         |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 1264        |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 2181        |
|                       | 10                              | +       |    |    |                               |      | 5008        |
| 0.85Zn + 0.15Sn + S   | 10                              | +       |    |    |                               | 5108 |             |
| 0.8Zn + 0.2Sn + S     | 1                               |         |    |    | +                             | 480  |             |
|                       | 1                               |         |    |    |                               | +    | 1105        |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 1241        |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 2462        |
| 0.7Zn + 0.3Sn + S     | 1                               |         |    | +  |                               |      | 246         |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 1148        |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 2287        |
|                       | 10                              | +       |    |    |                               |      | 5386        |
| 0.65Zn + 0.35Sn + S   | 10                              | +       |    |    |                               | 4023 |             |
| 0.6Zn + 0.4Sn + S     | 1                               |         |    |    |                               | +    | 967         |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 1025        |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 2362        |
|                       | 10                              | +       |    |    |                               |      | 4007        |
| 0.55Zn + 0.45Sn + S   | 4                               |         |    | +  |                               |      | 1081        |
| 0.525Zn + 0.475Sn + S | 4                               |         |    | +  |                               |      | 925         |
| 0.5Zn + 0.5Sn + S     | 3.7                             |         |    | +  |                               |      | 862         |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | Нет горения |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 779         |
|                       | 10                              | +       |    |    |                               |      | 3417        |
| 0.475Zn + 0.525Sn + S | 4                               |         |    | +  |                               |      | 782         |
| 0.45Zn + 0.55Sn + S   | 4                               |         |    | +  |                               |      | 750         |
| 0.4Zn + 0.6Sn + S     | 1                               |         |    |    |                               | +    | 747         |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 752         |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 1391        |
| 0.3Zn + 0.7Sn + S     | 4                               |         |    | +  |                               |      | 650         |
| 0.2Zn + 0.8Sn + S     | 10                              | +       |    |    |                               |      | 2215        |
|                       | 1                               |         |    |    |                               | +    | 504         |
| Sn + S <sup>2</sup>   | 4                               |         |    | +  |                               |      | 454         |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 1001        |
|                       | 1                               |         |    |    |                               | +    | Нет горения |
|                       | 2                               |         |    | +  |                               |      | »           |
|                       | 3                               |         |    | +  |                               |      | »           |
|                       | 4                               |         |    | +  |                               |      | 424         |
|                       | 5                               |         |    | +  |                               |      | 510         |
|                       | 8                               |         |    | +  |                               |      | 665         |

Примечание. L – шар диаметром 12.7 мм, массой 8.4 г; M – диаметром 9.525 мм, массой 3.54 г; S – диаметром 6.35 мм, массой 1.05 г.

<sup>1</sup>В целом с ростом массы навески время “зажигания” растет, а с увеличением диаметра и числа шаров – падает.

<sup>2</sup>При малых навесках реагируют постепенно; с ростом массы навески начинают гореть, время “зажигания” растет.

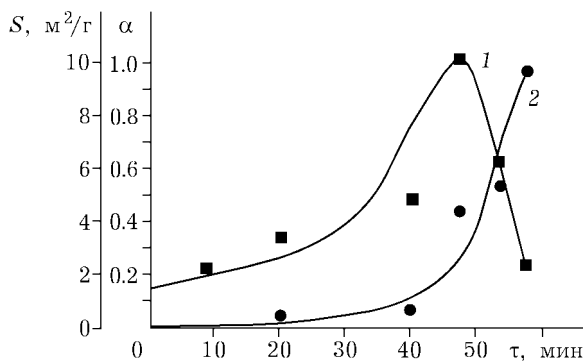


Рис. 2. Согласованные изменения удельной поверхности  $S$  (1) и степени протекания  $\alpha$  реакции  $Zn + S = ZnS$  (2) в зависимости от времени механической обработки  $\tau$  в шаровой планетарно-центробежной мельнице ХК871 [2] до момента зажигания МСР на 57-й минуте активации (см. также [1]).

[16, 17]; см. рис. 2, который наглядно демонстрирует существующую взаимосвязь между  $S(t)$  и  $\alpha(t)$ .

Видно, что до 47-й минуты обработки ход кривых (или, скажем точнее, двух прямых с существенно разными углами наклона, см. также [1])  $S$  и  $\alpha$  симбатен, а в период 47–57 мин, предшествующий взрывной реакции синтеза сульфида цинка, антибатен.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Видимо, можно выделить три этапа механической активации, которые предшествуют или приводят к взрывному горению экзотермических составов. На первом этапе на фоне слабого роста удельной поверхности происходит механическая активация одного из компонентов смеси, приводящая к существенному изменению его физико-химических свойств. Например, случай, когда одним из компонентов смеси является сера, описан в [15] и заключается в механохимической полимеризации и аморфизации серы на первом этапе механической обработки. Даже небольшое увеличение  $S$  трудно объяснить измельчением относительно пластичных металлических частиц (в работах по механическому сплавлению металлов [5] крайне редко приводятся данные по  $S$  ввиду ее незначительного изменения) или серы [14, 15]. Поэтому разумно предположить, что возрастание  $S$  обусловлено протеканием постепенной реакции

образования сульфидов металлов в наноразмерном виде [13], которые, отделяясь от металлических частиц в результате действия сдвиговых контактных напряжений [17], могут давать определяющий вклад в постепенное увеличение  $S$  на первом этапе механической активации системы  $Zn-S$  (см. рис. 2, период 0–40 мин).

На втором этапе изменившиеся свойства одного из компонентов смеси (серы) приводят к ускорению постепенной реакции и, как следствие, к возрастанию скорости роста  $S$  (см. рис. 2, период 40–47 мин) и температуры реакционной смеси.

На третьем этапе (см. рис. 2, период 47–57 мин) в результате постепенного повышения температуры в футерованном слое частиц (нагревом стенки ампулы уже не следует пренебрегать, поскольку более чувствительными измерениями [18] это можно обнаружить не только в момент зажигания реакции горения [1–4, 11]) за счет теплоты ускоряющейся экзотермической реакции начинается “спекание” частиц. Спекание или увеличение реакционной поверхности контакта  $S^*$  между реагентами (уменьшение  $S$  обусловлено увеличением  $S^*$ ) в конечном итоге на 57-й минуте приводит к взрывной реакции.

Отметим другие, немаловажные для моделирования особенности МСР. Традиционные процессы СВС [12] протекают быстро (секунды) и, как правило, с полным или частичным плавлением исходных компонентов и продуктов реакции, что затрудняет последующее изучение или применение продуктов реакции. Замена процесса СВС на МСР в целом исключает этот недостаток, но сопутствующие МСР другие необъясненные эффекты (кроме основного – наличия индукционного периода зажигания) мешают целенаправленно использовать это преимущество. Перечислим эти особенности, присущие только МСР [3]:

1) отсутствие возгорания в некоторых заведомо “горящих” реакционных смесях или безвзрывное разложение взрывчатого вещества [16];

2) влияние остановки механической обработки и ее последующего возобновления – неаддитивный, синергетический эффект прерывания горения [9];

3) взаимное подавление горения в сложных смесях, таких как Zn-Sn-S [13, 14];

4) множественное горение с потреблением малой доли реагентов (зажигание и потухание с реализацией серии локальных МСР [18]);

5) влияние нестехиометричности шихты на индукционный период зажигания МСР [9, 19];

6) существенное влияние размера исходных частиц термитной смеси на механизм и индукционный период зажигания МСР [20].

Наличие этих эффектов не только обеспечивает достижение некоторых специфических результатов [11], но и служит для теоретического исследования МСР.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены новые экспериментальные данные по изучению МСР и наблюдаемые особенности этих реакций в системе Zn-Sn-S, а также гипотеза о поэтапном механизме МСР в целом, которые могут способствовать развитию дальнейших работ по моделированию МСР в механохимических реакторах.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований "Университеты России" (грант 991092), гранта CRDF Res-008, грантов РФФИ 01-03-32834 и 01-05-65048, Интеграционного гранта СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chr. G. Tschakarov, G. G. Gospodinov, Z. Bontschev, *J. Solid State Chem.*, 41 (1982) 244.
- 2 X. Г. Чакъров, Автореф. дис. ... канд. физ. наук, Бургас, 1983.
- 3 L. Takacs, *Mater. Sci. Forum*, 269-272 (1998) 513.
- 4 P. Yu. Butyagin, in M. E. Vol'pin (Ed.), *Chemistry Reviews*, Vol. 23, Part 2, Harwood Acad. Publ., Amsterdam, 1998, p. 89.
- 5 Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринаева, Н. З. Ляхов, *Успехи химии*, 70 (2001) 52.
- 6 G. Mulas, L. Schiffini, G. Cocco, *Mater. Sci. Forum*, 235-238 (1997) 15.
- 7 G. Mulas, S. Loisel, L. Schiffini, *J. Solid State Chem.*, 129 (1997) 263.
- 8 G. Cao, S. Doppiu, M. Monagheddu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3218.
- 9 L. Takacs, *Mater. Lett.*, 13 (1992) 119.
- 10 N. J. Welham, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 619.
- 11 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, А. П. Чупахин и др., *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*, 6 (2001) 78.
- 12 А. Г. Мержанов, Процессы горения и синтез материалов, ИСМАН, Черногловка, 1998.
- 13 L. Takacs, M. A. Susol, *J. Solid State Chem.*, 121 (1996) 394.
- 14 A. Bakhshai, V. Soika, M. A. Susol, L. Takacs, *Ibid.*, 153, 2 (2000) 371.
- 15 Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка и др., *Журн. физ. химии*, 75 (2001) 2174.
- 16 Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, В. В. Болдырев, *Докл. РАН*, 377 (2001) 69.
- 17 F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technology*, 107 (2000) 93.
- 18 L. Takacs, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 436.
- 19 L. Takacs, M. A. Susol, *Mater. Sci. Forum*, 225-227 (1996) 559.
- 20 Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. С. Шевченко и др., *Журн. физ. химии*, 76 (2002) 1052.