

Выводы

1. С помощью вакуумного отжига исследована структура волны горения системы $\text{Mo} + \text{B}$. Показано, что при $T_0 < 900 \text{ K}$ система горит в соответствии с моделью широких реакционных зон, а при $T_0 > 900 \text{ K}$ в соответствии с моделью узких реакционных зон.

2. Предложена макрокINETическая модель самоочистки продукта MoB от примесного кислорода.

3. На основании экспериментальных результатов показано, что в области начальных температур, где система $\text{Mo} + \text{B}$ горит в соответствии с моделью узких реакционных зон, самоочистка от примесного кислорода (путем испарения окисных пленок) происходит только в зоне прогрева волны горения, другими словами, для $\text{Mo} + \text{B}$ имеет место сильная зависимость скорости испарения от глубины превращения энергонесущей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блошенко В. П., Бокий В. А., Моравская Т. М. и др. ФГВ, 1988, 24, 1.
2. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизме дегазации при СВС-процессах. Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1984.
3. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Персиян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1980.
4. Хайкин Б. И.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.
5. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
6. Хайкин Б. И.— В кн.: Тепломассообмен в процессах горения/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1980.
7. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
8. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. 3-е изд. испр. и дополн.— М.: Стройиздат, 1971.
9. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1984, 20, 6, 87.
10. Новиков П. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.
11. Самсонов Г. В., Вишняцкий П. П. Тугоплавкие соединения (справочник) 2-е изд. перер. и дополн.— М.: Металлургия, 1976.
12. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 90.
13. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1985, 21, 2, 81.
14. Зельдович Я. Б.— В кн.: Теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1981.
15. Физико-химические свойства оксидов (справочник)/Под ред. Г. В. Самсонова. 2-е изд. испр. и дополн.— М.: Металлургия, 1978.

Поступила в редакцию 20/II 1986

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И БОРА

В. П. Блошенко, В. А. Бокий, Т. М. Моравская,
Ю. М. Шульга
(Черноголовка)

В [1—3] показано, что тугоплавкие соединения, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, оказываются значительно чище исходных компонентов, из которых они синтезированы. Снижение концентрации примесей в конечном продукте по сравнению с их содержанием в исходных компонентах (самоочистка) обусловлено прежде всего разнообразными процессами, протекающими при высокой температуре в волне горения [3—6].

Наиболее трудно удаляется кислород. В исходных образцах он находится в двух состояниях: одна часть в порах, куда он попадает с

воздухом при прессовании образцов, другая в связанном (конденсированном) состоянии, например в виде окисных пленок на частицах исходной шихты, растворов и т. д. Очевидно, что долей кислорода в порах (в газообразном состоянии) можно пренебречь по сравнению с его количеством в конденсированном состоянии.

Степень снижения концентрации примесного кислорода в продукте (самоочистка от примесного кислорода) определяется двумя факторами: 1) количеством кислорода, переходящего из конденсированного состояния в газообразное (например, путем испарения окисных пленок) под действием высоких температур, развивающихся в волне горения¹, 2) истечением газообразных продуктов из образца при прохождении волны горения. Любой из этих факторов может быть лимитирующим.

Продукт MoB, образующийся в результате реакции, представляет собой чрезвычайно пористое вещество в связи с тем, что ни исходные компоненты, ни конечный продукт не плавятся в зоне горения (адиабатическая температура горения ниже температуры плавления исходных компонентов и конечного продукта [7]). Очевидно, что при горении таких систем в вакууме (если к тому же диаметр образцов достаточно мал) глубина самоочистки будет определяться лишь первой стадией. Горение в вакууме возможно после предварительного отжига образцов [2]. Отжиг, в свою очередь, может приводить к изменению состояния примесного кислорода (например, при отжиге смеси, содержащей титан, окисные пленки, находящиеся на частицах титана, растворяются в металле [4]), а также к взаимодействию между компонентами исходной шихты (к образованию MoB).

В настоящей работе с целью последующего выяснения механизма самоочистки от примесного кислорода при горении смеси Mo + B в вакууме изучено изменение состояния примесного кислорода и взаимодействие между исходными компонентами в процессе вакуумного отжига шихты. В опытах использовали порошок молибдена дисперсностью 4—8 мкм с массовым содержанием примесного кислорода 0,28%. Содержание основного вещества в порошке бора составляло $96 \pm 0,5\%$, кислорода — $4,6 + 0,09\%$. Цилиндрические образцы смеси диаметром 5—8 мм и высотой 20—30 мм помещали в камеру, где создавалось разрежение до 10^{-5} Торр. Температуру отжига контролировали вольфрам-рениевой термопарой, которая вводилась в тонкий канал, просверленный вдоль образца на некоторую глубину. Образцы оставались в вакуумной камере до полного остывания.

Затем определяли содержание примесного кислорода и удельное электросопротивление ρ , после чего образцы исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), которая позволяет получать информацию об электронном строении и соотношении элементов в тонком приповерхностном слое $\sim 5 \div 30 \text{ \AA}$ [8]. Калибровку спектров проводили по C1S-линии (285,0 эВ). Атомные отношения элементов на поверхности вычисляли из интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков с использованием значений сечения фотоионизации, приведенных в [8].

На рис. 1 представлена зависимость концентрации примесного кислорода в порошке молибдена, бора и их смеси от температуры отжига $T_{\text{отж}}$. Как следует из рисунка, общее содержание кислорода во всех случаях практически не изменяется. Анализ РФС-спектров показал, однако, значительное перераспределение примесного кислорода между молибденом и бором.

На рис. 2, а представлены 3d-спектры Mo. Видно, что в исходной шихте наряду со слабой линией металлического молибдена (энергия свя-

¹ В волне горения, где синтезируется конечный продукт, кислород может вступать в различные реакции, в том числе и с конечным продуктом. Речь идет о кислороде, входящем в состав газообразных продуктов (например, в состав паров окислов металлов, летучих соединений и т. д.). Нельзя, очевидно, исключать и образование молекулярного кислорода под действием высоких температур волны горения.

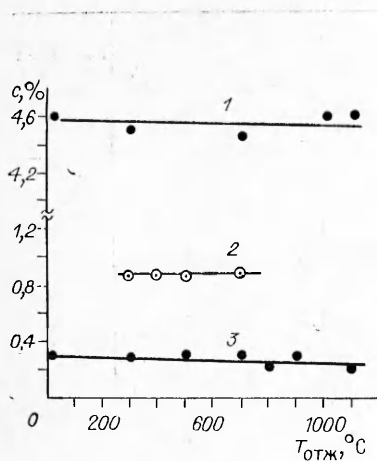


Рис. 1. Зависимость содержания примесного кислорода от температуры отжига в образцах из порошка молибдена (3), бора (1) и смеси (Mo + B) (2); $\tau_{отж} = 10$ мин, $p = 10^{-5}$ Торр.

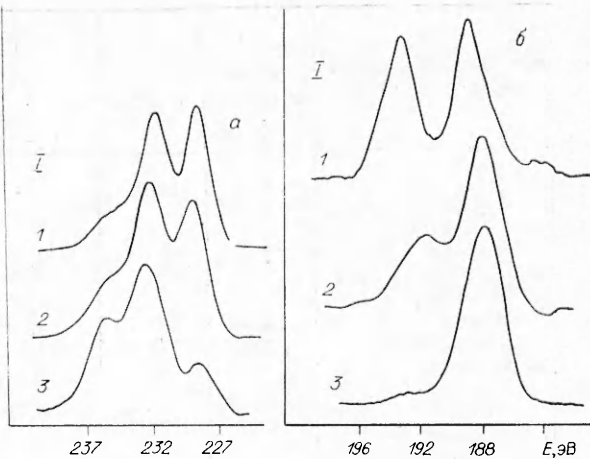


Рис. 2. 3d-спектры Mo (а) и В1S-спектры (б).

Температура и длительность отжига: 1 — 800°C, 10 мин; 2 — 700°C, 15 мин; 3 — исходная шихта.

зи $E = 228,9$ эВ) присутствует интенсивная линия от MoO_3 ($E = 232,8$ эВ). В процессе отжига (кривая 2) интенсивность линии металлического молибдена резко возрастает — относительная интенсивность линии MoO_3 падает.

В исходной шихте на рис. 2, б присутствует пик от элементарного бора ($E = 188$ эВ) и очень слабый пик от B_2O_3 ($E = 193$ эВ)². При $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$ появляется пик от B_2O_3 , интенсивность которого резко возрастает при дальнейшем увеличении температуры. Рост интенсивности линии B_2O_3 происходит одновременно (синхронно) с увеличением интенсивности линии металлического молибдена (или уменьшением интенсивности линии MoO_3) (см. рис. 2, а, б). Соответствующее этим линиям изменение толщины окисных пленок на молибдене и боре приведено в таблице. Толщину пленки вычисляли по формуле

$$d = \lambda \ln(1 + I_{ок}/I_{эл}),$$

где λ — глубина выхода фотоэлектронов из окисла; $I_{ок}$, $I_{эл}$ — интенсивность линии окисла и элемента. В расчетах принимали: для 3d-линии Mo $\lambda = 14 \text{ \AA}$, для B1S-линии $\lambda = 22 \text{ \AA}$ [9]. Видно, что толщина пленки MoO_3 уменьшается с 17,9 до 3,4 \AA , в то время как толщина B_2O_3 увеличивается с 1,2 до 14,1 \AA . Из таблицы следует также, что изменение толщины окисной пленки на молибдене и боре зависит от условий отжига.

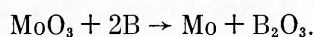
При отжиге порошка молибдена толщина окисной пленки уменьшается с 17,9 до 5 \AA , т. е. ее изменение практически такое же, как и при отжиге в составе шихты. Это, очевидно, можно объяснить свободным испарением окисла в вакууме, поскольку температура кипения этого окисла довольно низкая [10].

При отжиге порошка бора толщина окисной пленки увеличивается с 1,2 до 2,9 \AA , что существенно отличается от соответствующего изменения при отжиге в составе шихты (в последнем случае окисная пленка

² Химический анализ порошка исходного бора дает массовое содержание примесного кислорода $\sim 4,6\%$. В то же время на В1S-спектре исходной шихты пик от B_2O_3 практически отсутствует. На основании этого можно предположить, что примесный кислород в порошке бора содержится не в виде окисной пленки на частицах бора.

Состав образца, время и температура отжига	Mo3d5/2		B1S		B/Mo	Толщина пленки, Å		Удельная поверхность, м²/г
	Окисел на поверхности	Mo-металл	B₂O₃ на поверхности	B-элемент		MoO₃	B₂O₃	
Исходная шихта	232,8	228,9	—	188,0	9,5	17,9	1,2	1,2
Шихта, отжиг при T = 700°C, τ = 15 мин	232,1	228,8	193,2	188,1	10,4	9,1	9,0	1,0
Шихта, отжиг при T = 800°C, τ = 10 мин	232,0	228,7	193,0	188,8	2,3	3,4	14,1	0,5
Соединение MoB	232,3	228,9	192,8	189,2	0,95	5,2	7,8	—
Mo (порошок), отжиг при T = 800°C, τ = 10 мин	232,2	228,3	—	—	—	5,0	—	—
B (порошок), отжиг при T = 800°C, τ = 10 мин	—	—	192,6	187,8	—	—	2,9	—

растет от 1,2 до 14,1 Å). Анализ этих результатов, а также термодинамические расчеты позволяют заключить, что перераспределение примесного кислорода между молибденом и бором может происходить следующим образом. При отжиге шихты MoO₃ испаряется и его пары вступают в реакцию с бором:



В результате этой реакции бор окисляется (что приводит к увеличению интенсивности пика B₂O₃ на B1S-спектрах), а молибден восстанавливается (это приводит к увеличению интенсивности пика металлического молибдена на 3d-спектрах Mo). Рассмотренная реакция наиболее вероятна, так как для нее изменение свободной энергии, согласно [10], составляет $-F_{298\text{ K}} - F_{1000\text{ K}} = 521 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Рассмотрим взаимодействие между молибденом и бором. На рис. 3 показана зависимость удельного электросопротивления отожженных образцов от температуры и времени отжига. Видно, что независимо от условий отжига при повышении температуры удельное электросопротивление отожженной шихты стремится к удельному электросопротивлению образцов MoB. На основании этого можно предположить, что при отжиге шихты происходит частичное борирование молибдена. К этому же выводу приводит и анализ положения пиков на B1S-спектре. Как видно из таблицы (пятый столбец), положение пика бора в исходной шихте (188,0 эВ) практически совпадает с положением пика в порошке элементарного бора (187,8 эВ). При нагреве шихты пик смещается и при $T_{\text{отж}} = 1100$ К его положение близко к положению пика борированного молибдена (189,2 эВ). Максимальному смещению пика B1S-спектра соответствует минимальное значение удельной поверхности образцов. Уменьшение удельной поверхности образцов легко объяснить, если учесть, что наряду с частичным спеканием шихты, борирование молиб-

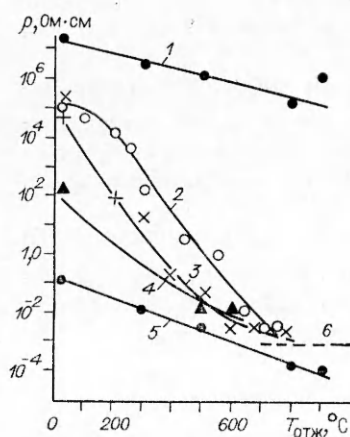


Рис. 3. Удельное электросопротивление образцов, приготовленных из порошков бора (1) и молибдена (5) ($\tau_{\text{отж}} = 10$ мин), шихты из предварительно отожженных порошков молибдена и бора (4), исходной шихты при $\tau_{\text{отж}} = 1$ мин (2) и $\tau_{\text{отж}} = 10$ мин (3).

6 — удельное электросопротивление образцов MoB, полученных сжиганием исходной шихты в вакууме непосредственно после отжига.

дена должно происходить, в первую очередь, за счет самых мелких фракций исходной шихты.

Таким образом, из изложенного следует, что отжиг шихты ($Mo + W$) в вакууме (необходимая стадия для дальнейшего устойчивого горения образцов в вакууме) сопровождается перераспределением примесного кислорода с одновременным частичным борированием молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян П. А., Долуханян С. К. и др. Порошковая металлургия, 1977, 7, 36.
2. Блошенко В. П., Боклий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1985, 21, 2, 81.
3. Блошенко В. П., Боклий В. А., Боровинская И. П. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 90.
4. Блошенко В. П., Боклий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1984, 20, 6, 87.
5. Блошенко В. П., Боклий В. А., Боровинская И. П.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1.— Черноголовка, 1981.
6. Блошенко В. П.— В кн.: Проблемы тепло- и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах.— Минск, 1983.
7. Новиков И. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.
8. Методы анализа поверхностей/Под ред. Запруды.— М.: Мир, 1979.
9. Penn D. V. Electron Spectrosc., 1976, 9, 1, 29.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. 2-е изд. испр. и дополн.— М.: Металлургия, 1978.

Поступила в редакцию 20/II 1986,
после доработки — 25/II 1987

ВОПРОСЫ ОРГАНИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ СО-ЛАЗЕРАХ ПРИ СЖИГАНИИ СЕРОУГЛЕРОДА В ДОЗВУКОВЫХ ПОТОКАХ

В. А. Дудкин, В. Б. Рухин
(Москва)

При работе лазерных устройств непрерывного действия, использующих реакцию окисления сероуглерода, важны моменты стабилизации пламени вблизи оси оптического резонатора и увеличения поперечного сечения активной среды. Эти задачи решаются в зависимости от скорости газового потока (дозвуковой или сверхзвуковой), при которой работает устройство.

В первом лазере, использующем свободное горение сероуглерода [1], реагенты в реакционный объем подавали через трубки с отверстиями, параллельные оси резонатора (24 шт.). В соседние трубки вводились различные реагенты, так что расстояние между струями CS_2 и O_2 составляло 6 мм. Перемешивание реагентов осуществлялось посредством их диффузии внутри реакционного объема. По-видимому, большой масштаб неоднородности смеси и низкая скорость перемешивания горючего и окислителя обуславливали низкие энергетические характеристики лазера.

В работе [2] горение CS_2 стабилизировалось у поверхности плоской горелки длиной 40 см, в корпусе которой имелось более 5000 отверстий для подачи смеси горючего и окислителя. Улучшение качества смешения и равномерности подачи реагентов позволило значительно увеличить мощность генерации даже при меньшей, чем в [1], длине активной среды. Однако это достигнуто за счет существенного усложнения конструкции горелки и технологии ее изготовления.

Горелка подобного типа, но с меньшей длиной активной среды (20 см) исследована в [3]. Выяснилось, что порог генерации на ней может быть достигнут только при добавлении в рабочую смесь закиси азота, существенно улучшающей свойства активной среды лазера на