

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Иртегов Ю.А., Ажгихин М.И., Коробочкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, пр. Ленина, 30), e-mail:irtegovu@gmail.com

Исследована зависимость скорости горения нанопорошка вольфрама с серой и степени превращения в волне горения от давления аргона, а также от избытка серы в шихте при постоянном давлении синтеза. Представлены фотографии процесса горения стехиометрической смеси металла с серой, на основании которых была определена скорость горения образцов. Исследовано влияние избытка серы в шихте (от 0 до 20 % мас.) на максимальную температуру горения. Установлено, что при давлении 3 МПа увеличение избытка серы в шихте снижает скорость горения нанопорошка вольфрама с серой с 0,27 до 0,12 см/с. Установлено, что зависимость скорости горения от расчетной степени превращения наноразмерного порошка вольфрама и серы соответствует параболическому закону окисления. Значение энергии активации процесса взаимодействия нанопорошка вольфрама с серой в режиме высокотемпературного самораспространяющегося синтеза составляет 90,1 кДж/моль, что указывает на одновременное лимитирование скорости процесса за счет химической реакции и диффузии серы.

Ключевые слова: дисульфид вольфрама, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, энергия активации.

KINETICS OF TUNGSTEN DISULFIDE NANOPOWDER SYNTHESIS UNDER SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS CONDITIONS

Irtegov Y.A., Azhgikhin M.I., Korobochkin V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail:irtegovu@gmail.com

Tungsten nanopowder with elementary sulfur combustion rate and conversion ratio in combustion wave dependence on argon pressure and on sulfur excess under constant pressure were studied. Synthesis was self-propagating high temperature synthesis (SHS). Stoichiometric mixture combustion process photographs based on which combustion rate was determined were represented. Effect of sulfur excess in reaction mixture (from 0 to 20 wt. %) on combustion temperature was studied under constant pressure. It was found that sulfur excess increasing under 3 MPa decreased combustion rate from 0.27 to 0.12 sm/s. Determined combustion rate dependence on conversion ratio tungsten nanopowder and sulfur is equal to parabolical oxidation law. Tungsten nanopowder and sulfur reaction energy activation under self-propagating high temperature synthesis conditions is equal to 90.1 kJ/mol that points to simultaneous rate process limitation on chemical reaction and sulfur diffusion.

Keywords: tungsten disulfide, self-propagating high temperature synthesis, activation energy.

Введение

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наноразмерным дихалькогенидам переходных металлов, в частности, к получению и исследованию физико-химических свойств наноразмерного дисульфида вольфрама. Это обусловлено как многообразием методов получения, так и морфологией и свойствами получаемых продуктов. Наносферические частицы дисульфида вольфрама, полученные гидротермальным методом [11], при добавлении в масло обладают лучшими трибологическими свойствами по сравнению с микронным порошком WS_2 . Сульфидирование нанопроволочек оксида вольфрама в токе сероводорода позволяет получить частицы дисульфида игольчатой

структуры [10]. Каталитические свойства наночастиц WS_2 , полученные в результате разложения тетраэтиловольфрамата аммония, исследовались в работе [9]. В ряде работ показана возможность получения наноразмерных частиц дисульфида вольфрама, обладающих высокими трибологическими свойствами, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при давлении аргона 3 МПа из наночастиц вольфрама и элементарной серы [1, 7]. В то же время остается малоизученной кинетика процесса взаимодействия исходных реагентов в условиях протекания СВС наноразмерного дисульфида вольфрама. Таким образом, целью настоящей работы является исследование кинетики взаимодействия нанопорошка вольфрама и элементарной серы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Материалы и методы исследования

Полученные методом электрического взрыва [3] и прошедшие пассивацию наночастицы вольфрама со средним размером 60 нм, смешивались с фракцией дисперсной серы не более 45 мкм. Полученная шихта компактировалась в цилиндрические образцы, которые загружались в реактор для проведения СВ-синтеза [1]. Предотвращение уноса серы через боковую поверхность образца осуществлялось за счет запрессовки его в стеклянную обойму. Инициирование процесса взаимодействия реагентов осуществлялось с помощью нагревательной спирали, соединенной с источником постоянного тока. Измерение скорости распространения волны горения проводилось на основании видеозаписи процесса синтеза с помощью скоростной видеокамеры. Количество повторений экспериментов по определению скорости горения для каждого образца составляло три. Давление аргона в реакторе варьировалось от 0,5 до 4,0 МПа, избыток серы в шихте изменялся в пределах от 0 до 20% мас. с шагом 5% мас. Для определения температуры горения использовались вольфрам-ренийевые термопары из сплавов ВР-5 и ВР-20, горячий спай которых помещался в нижней части образцов.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученная с помощью видеокамеры последовательность фотографий процесса взаимодействия прессованной стехиометрической смеси из электровзрывного нанопорошка вольфрама и элементарной серы при давлении аргона 3 МПа представлена на рисунке 1. За начальную стадию ($t = 0$ с) была принята стадия нагрева образца с помощью нихромовой спирали (кадр №1). На следующем кадре запечатлен момент зажигания верхнего слоя цилиндрического образца, сопровождающийся яркой вспышкой, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением. После стадии инициирования следует стадия протекания экзотермической реакции (кадры №3-8) нанопорошка вольфрама с серой. Образующиеся после прохождения видимого фронта горения продукты

синтеза увеличиваются в объеме в 2-3 раза, но так как расширение в радиальном направлении ограничено стенками стеклянной обоймы, то оно идет в осевом направлении вверх. Скорость горения рассчитывалась как отношение высоты таблетки ко времени полного реагирования, начиная с момента зажигания и заканчивая моментом затухания видимого фронта горения.

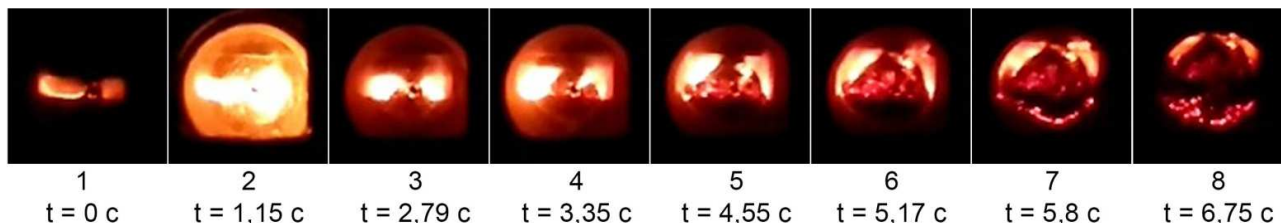


Рисунок 1 – Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанодисперсного порошка вольфрама с серой ($P = 3$ МПа.)

Зависимость изменения скорости горения нанопорошка вольфрама с серой в интервале давлений аргона 0,5-4,0 МПа представлена на рисунке 2. Видно, что с увеличением давления скорость горения возрастает с 0,1 до 0,3 см/с. Это обусловлено тем, что увеличение давления ведет к возрастанию температуры кипения серы, более интенсивному взаимодействию горячих паров серы с поверхностью наночастиц металла, меньшему уносу серы из зоны реакции и способствует лучшей диффузии серы сквозь слои образующегося сульфида.

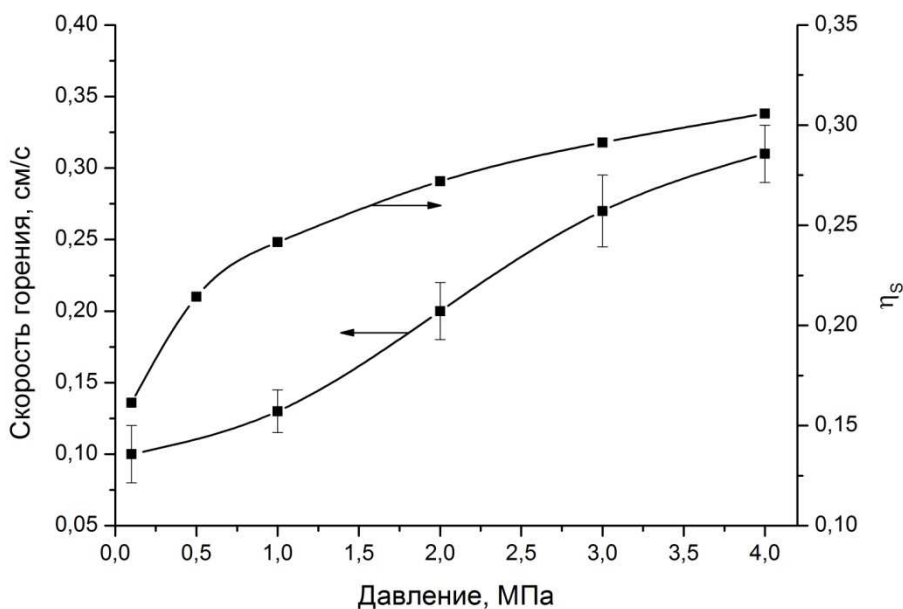


Рисунок 2 – Зависимость скорости горения и степень превращения η_s стехиометрической смеси нанопорошка вольфрама с серой от давления аргона

Согласно [5], горение в системах с легкоплавким реагентом описывается элементарной моделью горения 2-го рода. К таким системам можно отнести смесь дисперсного вольфрама с серой, при этом скорость горения вольфрама с серой определяется расчетной

степень превращения η_s и температурой T_s на поверхности, отделяющей участки смеси с жидким и газообразным компонентами и характеризующейся условиями $\eta_s < 1$, $T_s < T_{\max}$, где T_{\max} – максимальная температура горения. Температура этой поверхности в смеси W+S равна температуре кипения серы, зависящей от давления. Степень превращения на поверхности определяется по формуле:

$$\eta_s = \frac{\bar{C}_u(T_s - T_0)}{Q + (\bar{C}_u - \bar{C}_{np})(T_s - T_0)}, \quad (1)$$

где \bar{C}_u , \bar{C}_{np} – средняя теплоемкость исходных веществ и продуктов в интервале температур $T_0 - T_s$ и определяется по выражению $\bar{C} = \frac{1}{T_s - T_0} \int_{T_0}^{T_s} C(T) dT$; Q – тепловой

эффект реакции, рассчитанный на 1 моль продукта. Значение теплового эффекта образования дисульфида вольфрама, по данным [8], составляет – 240,8 кДж/моль.

Для стехиометрической смеси вольфрама с серой степень превращения будет определяться температурой T_s и средней теплоемкостью компонентов. Температура кипения серы в зависимости от давления определялась интерполированием значений, представленных в [4, 6]. Рассчитанные значения степени превращения η_s представлены на рисунке 2. Как показано в [2], при синтезе наноразмерного дисульфида молибдена при давлении аргона более 4,0 МПа наблюдается резкое увеличение скорости горения без существенного увеличения степени превращения, что делает нецелесообразным проведение синтеза при большем давлении аргона.

На втором этапе исследовалось влияние избытка серы в шихте на скорость горения и степень превращения реагентов при постоянном давлении газа. Давление аргона в реакторе для синтеза всех образцов было выбрано 3 МПа. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от избытка серы представлена на рисунке 3.

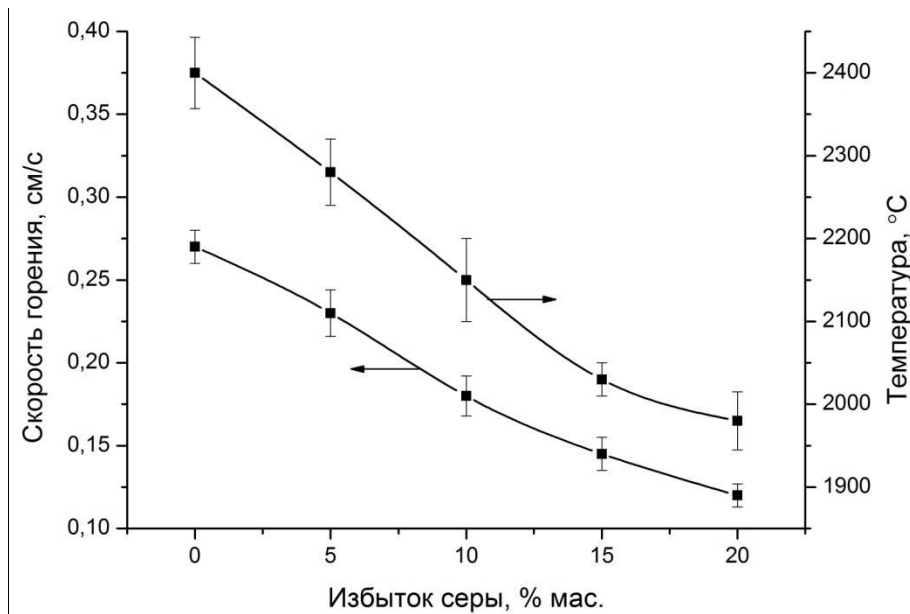


Рисунок 3 – Зависимость скорости и максимальной температуры горения от избытка серы в смеси с нанопорошком вольфрама (P = 3 МПа)

Увеличение избытка серы приводит к снижению скорости и максимальной температуры горения нанопорошка вольфрама с серой вследствие разбавления избыточной серой, что ведет к расходованию выделяемого в процессе синтеза дисульфида тепла на плавление и испарение избыточной серы, согласно уравнению (2):

$$Q = Q_{cmex.} \cdot (nS_{cmex.} + nMe_{cmex.}) - (C_{(S)} \cdot (T_s - T_0) \cdot nS_{ocm.} + Q_{кип(S)} \cdot nS_{ocm.} + Q_{исп(S)} \cdot nS_{ocm.}), \quad (2)$$

где $Q_{cmex.}$ – тепловой эффект реакции; $nS_{cmex.}$, $nMe_{cmex.}$ – массовые доли исходных веществ в стехиометрическом соотношении; $C_{(S)}$ – средняя теплоемкость серы; $nS_{ocm.}$ – массовая доля остаточной серы; $Q_{кип(S)}$, $Q_{исп(S)}$ – теплота кипения и испарения серы соответственно.

При этом степень превращения на поверхности η_s при постоянном давлении будет определяться изменением теплового эффекта (рисунок 4).

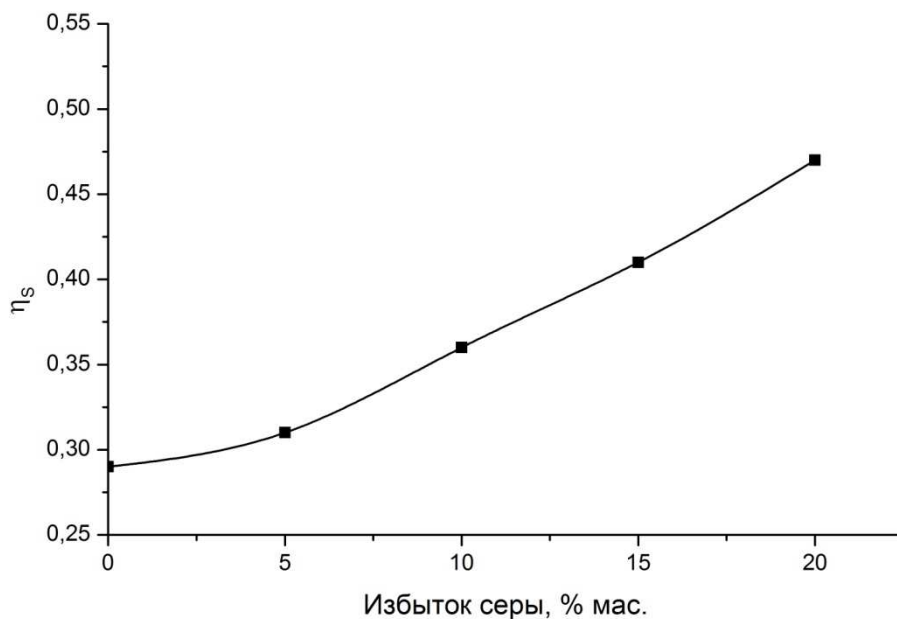


Рисунок 4 – Зависимость степени превращения реагентов при СВС дисульфида вольфрама от избытка серы в шихте (P = 3 МПа)

Для моделей горения 2-го рода скорость горения определяется следующим уравнением [5]:

$$u^2 = \frac{\bar{\lambda}}{Q_p} \frac{RT_s^2}{E} k_0 \cdot \exp(-E / R \cdot T_s) / f(\eta_s), \quad (3)$$

где $\bar{\lambda}$ – эффективное значение теплопроводности; Q_p – тепловой эффект реакции; k_0 и E – предэкспоненциальный фактор и энергия активации реакции соответственно.

При $T_s = T_{\text{кип}} = \text{const}$ выражение (3) будет иметь вид $u^2 = a\eta_s^{-m}$. Зависимость $u = f(\eta_s)$ на основании рисунков 3-4 для системы W+S аппроксимируется выражением $u = 0,034\eta_s^{-1,66}$ (рисунок 5, а), что соответствует параболическому закону окисления [5].

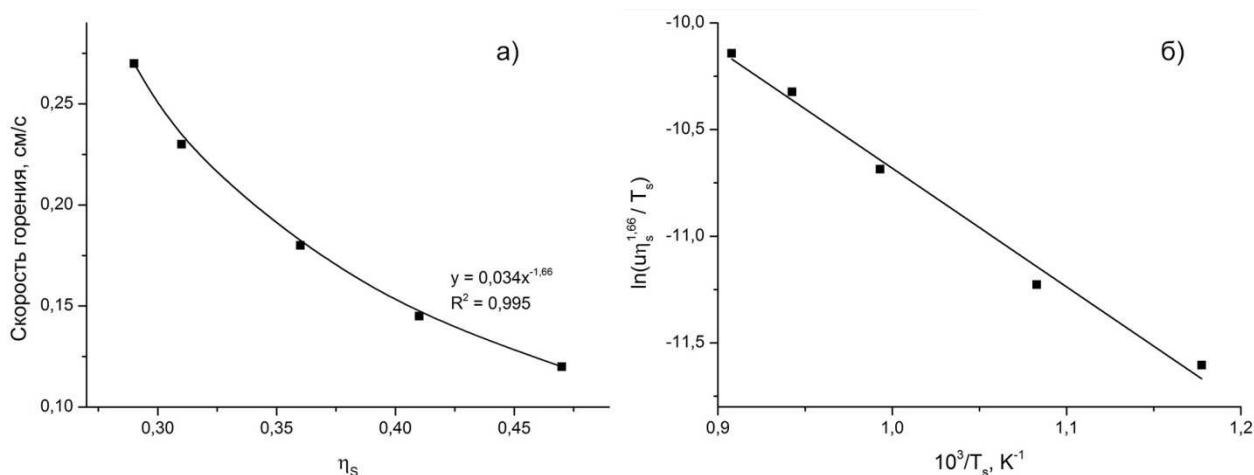


Рисунок 5 – Зависимость скорости горения от степени превращения (а) и зависимость $\ln(u \cdot f(\eta_s) / T_s)$ от $1/T_s$ (б) при СВС дисульфида вольфрама (P = 3 МПа)

Полученная зависимость скорости горения нанопорошка вольфрама с серой от давления (рисунок 2) для модели горения 2-го рода равносильна зависимости от температуры T_s кипения серы, что при известном кинетическом законе взаимодействия и расчетном значении η_s , позволяет, согласно [2], определить энергию активации процесса по углу наклона прямой, построенной в координатах $\ln(u \cdot f(\eta_s) / T_s), 1/T_s$. Найденное значение энергии активации для системы W+S на основании зависимости, приведенной на рисунке 5, б, составляет 90,1 кДж/моль, что, согласно ранее полученным значениям энергии активации процесса синтеза сульфидов молибдена, железа и цинка [2, 4] говорит о переходной области протекания процесса, осложненной диффузией серы через слои образующихся сульфидов. Таким образом, исходя из значения энергии активации, процесс синтеза наноразмерного дисульфида вольфрама зависит также от степени уплотненности шихты в исходной таблетке, т.е. от эффективной площади контакта между наночастицами вольфрама и элементарной серы.

Выводы

Увеличение давления синтеза до 4 МПа приводит к возрастанию скорости горения при СВ-синтезе наноразмерного дисульфида вольфрама до 0,3 см/с.

Увеличение избытка серы в шихте с 0 до 20% мас. при давлении 3 МПа снижает скорость горения нанопорошка вольфрама с серой с 0,27 до 0,12 см/с вследствие снижения максимальной температуры горения и общего торможения реакции, вызванного расходом теплоты на нагрев и испарение избыточной серы.

Зависимость скорости горения от расчетной степени превращения η_s при взаимодействии нанопорошка вольфрама с элементарной серой описывается уравнением $u = 0,034\eta_s^{-1,66}$, что соответствует параболическому закону окисления.

Значение энергии активации процесса взаимодействия нанопорошка вольфрама с серой составляет 90,1 кДж/моль, что указывает на одновременное лимитирование скорости процесса за счет химической реакции и диффузии серы через слои образующихся сульфидов.

Список литературы

1. Ан В.В., Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И., Погребенков В.М. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. — 2011. — Т. 54. - № 11. — С. 326-331.
2. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30. - №5. — С. 54-58.
3. Иртегов Ю.А., Ан В.В., Яворовский Н.А. Получение наноструктурных сульфидов вольфрама, молибдена, железа, меди и исследование их свойств // Известия Высших учебных заведений. Физика. — 2012. — Т.55. - №5/2. — С. 140-145.
4. Кирдяшкин А.И., Казарбина Т.В, Максимов Ю.М. О горении металлов с серой // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24. - №2. — С. 26-32.
5. Мержанов А.Г, Мукасян А.С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007. — 336 с.
6. Справочник серноокислотчика. — М.: Химия, 1971. — 744 с.
7. An V., Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y. // Materials Letters. — 2011. — Vol. 65. — P. 2381-2383.
8. O'Hare P.A.G., Hubbard W.N., Johnson G.K., Flotow H.E. // J. Chem. Thermodynamics. — 1984. — Vol. 16. — P. 45-49.

9. Romero-Rivera R., Berhault G., Alonso-Nunez G., Del Valle M., Paraguay-Delgado F., Fuentes S., Salazar S., Aguilar A., Cruz-Reyes J. // *Applied Catalysis A: General*. — 2012. — Vol. 433. — P. 115–121.
10. Suna S., Zou Z., Min G. Synthesis of tungsten disulfide nanotubes from different precursor // *Materials Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 114. — P. 884–888.
11. Wu J., Fu X. A low-temperature solvothermal method to prepare hollow spherical WS₂ nanoparticles modified by TOA // *Materials Letters*. — 2007. — Vol. 61. — P. 4332–4335.

Рецензенты:

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск.

Погребенков В.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий НИ ТПУ, г. Томск.