

УДК 546.1

К УСЛОВИЯМ ЦЕПНОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И СРАВНИТЕЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ С СИНТЕЗОМ ZNS ПОСРЕДСТВОМ ГОРЕНИЯ НА ОТКРЫТОМ ВОЗДУХЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ ДИАПАЗОНОМ ВЛАЖНОСТИ

¹Баринов В.Ю., ¹Умаров Л.М., ²Марков А.А., ¹Филимонов И.А.

¹ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН»,
Черноголовка, e-mail: e_filimonov61@inbox.ru;

²ФГБУН «Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского», Москва,
e-mail: a_a_markov@yahoo.com

В работе проведены экспериментальные исследования, доказывающие необходимость включения в соответствующую кинетическую схему реакции стадии окисления цинка парами воды, содержащимися в открытом воздухе, для исследования процесса синтеза сульфида цинка на воздухе. Установлено, что при горении смеси цинка с серой на воздухе продуктами горения являются сульфид и оксид цинка, при горении в аргоне – только сульфид цинка. Экспериментально определены границы полуострова цепного самовоспламенения гремучей смеси, образующейся в таких условиях, на плоскости данных «влажность – температура» (или ток поджигающей спирали). Представлены сравнительные характеристики синтеза сульфида цинка горением на открытом воздухе по отношению к другим, хорошо известным на сегодня методам синтеза материалов горением: CCSO (синтез сложных оксидов из смеси с углеродом) и CSS (синтез сульфидов в условиях горения).

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), сульфид цинка

TO CONDITIONS OF CHAIN SPONTANEOUS IGNITION AND TO COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COMBUSTION SYNTHESISSES WITH THAT FOR ZNS IN OPEN AIR AT THE LIMITED RANGE OF HUMIDITY

¹Barinov V.Y., ¹Umarov L.M., ²Markov A.A., ¹Filimonov I.A.

¹Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS, Chernogolovka,
e-mail: e_filimonov61@inbox.ru;

²Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
e-mail: a_a_markov@yahoo.com

Experimental investigations proving the need of inclusion of the reaction stage of zinc oxidation by water vapor containing in open air into the corresponding kinetic reaction scheme have been carried out in and analyzed in the paper presented by comparison of it with the other currently known synthesis by combustion: CCSO (carbon combustion synthesis of oxides) and CSS (combustion synthesis of sulfides). It has been established that that in case of combustion of a mixture of zinc and sulfur in air combustion products are sulphide and zinc oxide, in the case of combustion in argon, only zinc sulphide. The boundaries of the peninsula of the chain autoignition of the explosive mixture formed under such conditions are determined experimentally on the data plane humidity-temperature (or current of the igniting spiral).

Keywords: combustion, Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Zinc sulfide

Сульфид цинка обладает полезными сегнетоэлектрическими свойствами, широко и повсеместно применяется в качестве люминофора. Он, как оказалось, тоже может быть успешно синтезирован в волне горения. Применяемая на практике технология изготовления индикаторов из сульфида цинка [1,2] с достаточно широким оптическим спектром эмиссионного излучения несколько отличается от исследованных нами ранее условий [3], так как подразумевает использование стадии пассивации целевого материала, проводимой на открытом воздухе. Мы учли опыт [1] и провели синтез в воздушной атмосфере, совместив стадии отжига и пассивации конечного продукта.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали стехиометрическую реакционную смесь, приготовленную из порошков цинка марки ПЦ-3 (размер частиц менее 10 мкм) и серы (сорт 9990, размер частиц менее 5 мкм) методом сухого смешения в шаровой мельнице объемом 6 л в течение 4 часов. Предварительно для удаления влаги порошок цинка сушили в муфельной печи при температуре 150 °С. Цилиндрические образцы высотой $h = 15$ и диаметром $d = 12$ мм прессовали до относительной плотности 0,6.

Эксперименты проводили на воздухе при нормальных условиях при различных токах поджигающей спирали и разной влажности воздуха. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

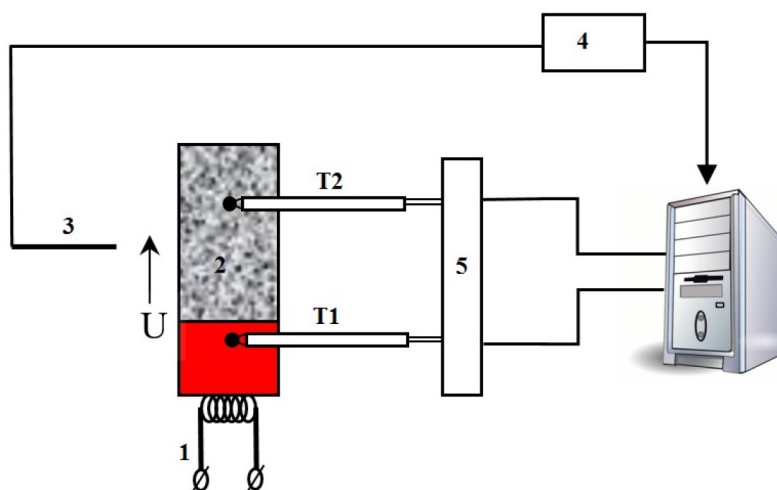


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по измерению линейной скорости горения смесей цинка и серы, определению оптического спектра эмиссионного излучения из фронта волны синтеза сульфида цинка на открытом воздухе:
 1 – поджигающая спираль; 2 – образец; 3 – световод; 4 – спектрометр; 5 – АЦП;
 T1, T2 – термопары ВР5/20

Горение образца инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью (1). Температуру горения измеряли вольфрамовыми термопарами (T1 и T2) ВР5/20 (2) диаметром 200 мкм, которые устанавливали в образце на расстоянии 10 мм друг от друга. Электрические сигналы подавались на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) LTR-U-1 (5) и записывались в памяти компьютера (10).

Скорость горения смеси «цинк-сера» рассчитывали с учетом времени горения, измеренного между сигналами от двух термопар.

В некоторых экспериментах в процессе горения регистрировали оптический спектр с помощью компактного Usb-спектрометра (4) фирмы Thorlabs. Для этого на расстоянии 20–30 см от образца размещали кварцевый световод (3). Полученный спектр записывали в памяти компьютера.

Продукты горения изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке «Дрон-3». Двойной угол изменяли в интервале от 20 до 80 градусов с шагом 0,02 градуса.

Результаты исследования и их обсуждение

Основной объем полученных нами экспериментальных данных относится к характеристикам наблюдавшегося теплового фронта (скорости и температуры фронта горения). Для удобства читателя все они объединены в таблицу. Эта таблица выявляет взаимосвязь и взаимообусловленность различных способов синтеза сульфида цинка горением, изучавшихся членами авторского

коллектива. То, что начиналось с электрических измерений [3] в ходе синтеза сульфида цинка в аргоне, и с построенной на их основе, казалось бы, умопытельной кинетической схемы реакции в такой системе, теперь нашло четкое подтверждение посредством спектроскопии и РФА продуктов синтеза смеси цинка и серы на воздухе.

С помощью РФА установлено, что при горении смеси цинка с серой на открытом воздухе образуются сульфид цинка (90%) и оксид цинка (10%). Необходимо отметить, что при горении смеси цинка с серой в атмосфере аргона или сухого воздуха образуется только сульфид цинка ZnS. Сравнение дифрактограмм между собой позволило авторам сделать вывод о принципиально важной роли влажности воздуха при синтезе сульфида цинка в условиях открытой атмосферы Земли.

Для проверки этого вывода было принято решение определить границы полуострова цепного самовоспламенения гремучей смеси, образующейся в таких условиях, на плоскости данных «влажность – температура» (или ток поджигающей спирали).

На рис. 2 представлен полуостров взрывного (цепного) самовоспламенения стехиометрической смеси цинка и серы на открытом воздухе в координатах: влажность воздуха – ток поджигающей спирали. Можно выделить точечную область

регулярного воспламенения в точке с координатами (10А, 50%) и область взрывного или цепного самовоспламенения, расположенную правее точки (10А, 50%), между двумя ветвями верхней А(І) и нижней В(І) параметрической границы цепного самовоспламенения гремучего газа, сопровождающего горение стехиометрической смеси цинка и серы.

откуда путем простой оценки получалось значение для скорости фронта в диапазоне, указанном в таблице. Заметим, что это значение приблизительно в 2 раза превышает максимальные скорости распространения фронта при синтезе сульфида цинка в атмосфере сухого аргона [3]. На термограмме, полученной в области взрывного самовоспламенения стехиометрической смеси

Сравнительные характеристики синтеза горением: сложных оксидов (CCSO Carbon Combustion Synthesis of Oxides), синтеза сульфида цинка в аргоне CSS in Argon, (CSS Combustion Synthesis of Sulfide) и синтеза сульфида цинка на воздухе, CSS in open Air

Синтез горением/ Характеристика	CCSO	CSS in Argon	CSS in open Air
Скорость фронта, мм/с	0,1÷4	1÷7	4÷40
Температура фронта, °С	600÷1000	1200÷1400	1400÷1600
Возможный наноструктурированный продукт	Сложные оксиды	Не известно	ZnO
Твердая (конденсированная) фаза	Углерод, сложные оксиды	ZnS, Zn ²⁺	ZnS, ZnO
Газовая фаза	O ₂ , CO ₂	Ar, e,	H ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O, S ₂

Анализ экспериментальных термограмм, полученных при разной влажности и разном токе поджигающей спирали показал, что в области регулярного самовоспламенения стехиометрической смеси цинка и серы время горения составило 0,5 с,

цинка и серы (внутри полуострова цепного самовоспламенения гремучего газа), время горения сократилось до ≈ 0,25 с, что существенно повысило оценку скорости фронта до максимальных значений из диапазона ≈ 4÷40 мм/с.

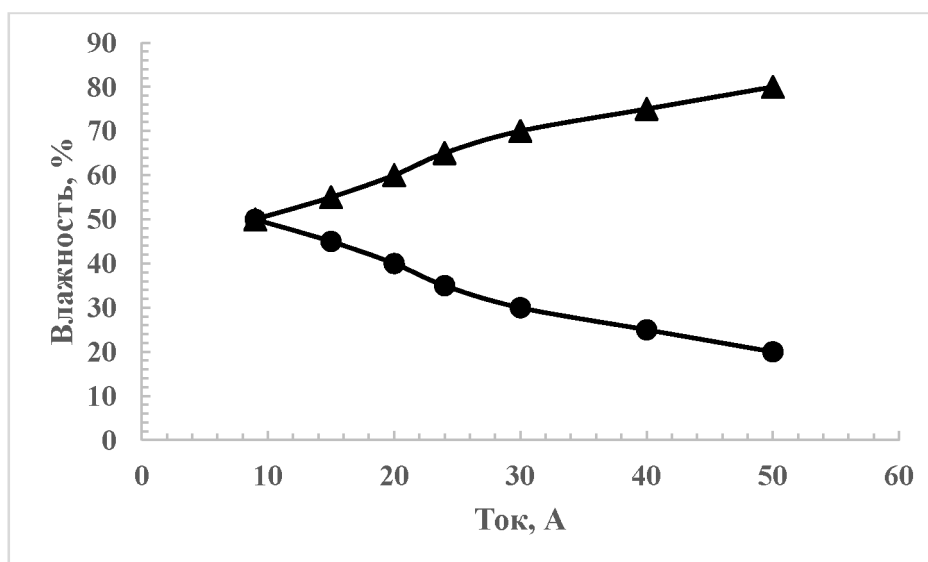


Рис. 2. Полуостров самовоспламенения стехиометрической смеси цинка и серы на открытом воздухе в координатах: влажность воздуха – ток поджигающей спирали

Как известно, непосредственно газобразный азот не реагирует с цинком. Поэтому, на первый взгляд, в чисто кинетическом отношении синтез ZnS на воздухе, за исключением некоторых особенностей, во многом аналогичен синтезу ZnS в аргоне. Коэффициенты теплопроводности аргона и сухого азота, на первый взгляд, недостаточно сильно отличаются друг от друга при одинаковых величинах температуры и атмосферном давлении. Однако, наш экспериментальный опыт (см. таблицу) инициирования процесса синтеза сульфида цинка как в аргоне, так и на открытом воздухе, проведенные расчеты, все же противоречат такому ожиданию и приводят нас к заключению, что при прочих равных параметрах исходного образца и температуре окружающей среды, инициирование синтеза ZnS на открытом воздухе происходит намного легче и быстрее, нежели в атмосфере аргона, и приводит к режимам горения с существенно большими скоростями и температурами теплового фронта, нежели в аргоне.

На наш взгляд, дело заключается в том, что окисление частиц цинка водяным паром, как неотъемлемая, а именно, достаточно мощная экзотермическая стадия синтеза сульфида цинка на открытом и влажном воздухе, существенно влияет на тепловой эффект реакции, и, соответственно, на интенсивность тепловыделения в ходе реакции, которая и определяет по большому счету скорость распространения теплового фронта в процессе синтеза сульфида цинка горением. Фактически, кинетическая схема синтеза сульфида цинка в условиях воздушной атмосферы с парами воды должна быть дополнена стадией окисления частиц цинка,

которая протекает на межфазной границе и является чрезвычайно экзотермической, сильно ускоряющей как собственно процесс химического тепловыделения, так и скорость распространения теплового фронта по реагирующему образцу.

Необходимо также отметить, что в ходе синтеза сульфида цинка на воздухе его частицы, как и частицы сопутствующего оксида цинка, имеют преимущественно субмикронные размеры. Возможность управления размерами частиц будет рассмотрена нами в последующих публикациях.

Заключение

Результаты проведенных исследований (см. таблицу) позволили не только качественно, но, прежде всего, количественно сравнить между собой известные на сегодня способы синтеза сульфида цинка в волне горения, детализировать схему физико-химических превращений для синтеза сульфида цинка на открытом воздухе.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

Список литературы

1. Bacherikov Yu. Yu., Kitsyuk N. V. Phosphors on the basis of doped zinc sulfide with the same spectral density of radiation in the range of 500–700 nm // Journal of Technical Physics, 2005, vol. 75, no 5 (in Russian).
2. Vereshagin I. K., Kovalev B. A., Kosyachenko L. A., et al. Electroluminescence sources of light / Energoatomizdat, 1990. – 168 p. (in Russian)
3. Markov A. A., Filimonov I. A., Poletaev A. V., Vadenchenko S. G., Martirosyan K. S. Generation of Charge Carriers during Combustion Synthesis of sulfides // Intern. J. SHS, 2013, vol. 22, no 2, pp. 69–76.