The kinetic parameters of silane decomposition have been determined within a temperature range of 800—1000°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. И. Змий,* Физика металлов и металловедение. 17, 94 (1964).
2. *В. Е. Иванов, А. И. Сомов, В. Г. Яровой,* ЖПХ, 35, 1960 (1962).
3. *В. И. Змий, А. С. Серюгина,* Неорг. материалы, 7, 1730 (1971).
4. *S. E. Mayer, D. E. Shea,* J. Electrochem. Soc., 111, 550 (1964).
5. *S. F. Bhola, A. L. Mayer,* RCA Review, 12, 511 (1963); *Н. Н. Шефталь,* Кристаллизация из газовой фазы. Изд. „Мир", М., 1965, стр. 158.
6. *A. A. Ioyce, R. R. Bramley,* J. Electrochem. Soc., 110, 1235 (1963).
7. *R. F. C. Farrow, I. D. Fliby,* J. Electrochem. Soc., 118, 149 (1971).
8. *С. М. Репинский, Л. В. Миронова,* Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук, 1975, вып. 1, № 2, стр. 44.
9. *А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, Л. Б. Машкинов, Ж. С. Вартанян,* Физика горения и взрыва, 11, 563 (1975).
10. *W. G. Townsend, M. E. Uddin,* Solid-State Electronics, 16, 39 (1973).
11. *I. S. Chiang, G. W. Looney,* J. Electrochem. Soc., 120, 550 (1973).
12. *И. Т. Горновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч,* Краткий справочник по химии, Изд. «Наукова думка», К., 1965.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 49—54 (1983 г.)

УДК 536.46,546.832

ГОРЕНИЕ В СИСТЕМАХ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ—УГЛЕВОДОРОД И СИНТЕЗ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ

Г. А. НЕРСИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Исследовано горенне в смесях Ме+С+тв. углеводород с целью получения мелкодисперсных порошков карбидов переходных металлов. Показано, что количеством введенного в исходную смесь углеводорода можно регулировать дисперсность получаемого порошка карбида от 50 до нескольких микрон .С помощью микротермопарной методики изучена тепловая структура зон горения смесей: Ti+C+тв. углеводород, Ta+C+тв. углеводород.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 10.

Порошки тугоплавких соединений переходных металлов (карбиды, бориды, нитриды и др.) имеют большое применение в абразивной технике, твердосплавном производстве, в производстве жаростойких, антифрикционных, электротехнических и прочих материалов. В последнее время широкое применение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1--2], на основе которого создана высокопроизводительная технология порошков тугоплавких соединений.

Для многих практических целей, например, для создания твердых сплавов, необходимы мелкодисперсные порошки (1—10 *мкм*) карбидов, получение которых затруднительно прямым синтезом из элементов.

Цель данной работы—исследование возможности получения мелкодисперсных порошков карбидов переходных металлов, а также тепловую структуру зон горения.

Для приготовления смесей использовались следующие порошки: титан марки ПТС размером частиц $50 \leqslant r_{Ti} \leqslant 150$ *мкм*, цирконий марки М-41 ($r_{Zr} \geqslant 50$ *мкм*), тантал ($r_{Ta} \sim 15$ *мкм*), ниобий ($r_{Nb} \sim 50 \div 100$ *мкм*), углерод (ламповая сажа) марки ПМ-16э. В качестве тв. углеводородов использовались порошкообразные углеводородные полимеры, в частности, полиэтилен, полистирол. Эксперименты проводились на цилиндрических образцах диаметром 10 *мм*, спрессованных до относительных плотностей 0,38—0,62 по методике [3], в бомбе постоянного давления в атмосфере инертного газа. Распределения температуры в волне синтеза получили микротермопарной методикой [4—6], используя термопары из сплавов ВР-5 и ВР-20 толщиной 7 *мкм*, которые запрессовывались в образцы исходных смесей.

Проведенные исследования показали, что для получения порошков карбидов заданной дисперсности необходимо часть углерода, входящего в состав исходной смеси, заменить порошкообразными углеводородными полимерами, в частности, полиэтиленом и полистиролом. Оптимальное количество введенного в исходную смесь порошка полимера определяется экспериментально. Исследования показали, что в зависимости от процента содержания полимера в исходной смеси можно регулировать дисперсность получаемого порошка в пределах от 50 до нескольких микрон. В некоторых случаях удается получить порошки карбидов дисперсностью 1 *мкм* (табл. 1). К тому же, не требуется дальнейшего дробления и измельчения конечного продукта.

Таблица 1

Результаты анализов

Исходная смесь	Результаты химического анализа				Размер частиц	
	$C_{общ.\ р.}$	$C_{св.\ р.}$	$C_{общ.\ э.}$	$C_{св.\ э.}$	исх. мет., *мкм*	конечный продукт, *мкм*
$Ti + 0{,}95C + 0{,}05C[(C_8H_8)_n]$	20,06	0	19,6	19,3	50÷150	30÷35
$Ti + 0{,}8C + 0{,}2C[(C_8H_8)_n]$	20,06	0	19,4	0,15	50÷150	10÷15
$Ti + 0{,}65C + 0{,}35C[(C_8H_8)_n]$	20,06	0	19,3	0,17	50÷150	1÷3
$Zr + 0{,}95C + 0{,}05C[(C_8H_8]_n]$	7,4	0	7,25	0,15	50	30÷40
$Zr + 0{,}08C + 0{,}2C[(C_8H_8)_n]$	7,4	0	7,2	0,15	50	10÷20
$Zr + 0{,}65C + 0{,}35C[(C_8H_8)_n]$	7,4	0	7,1	0,2	50	1÷5
$Nb + 0{,}95C + 0{,}05C[(C_2H_4)_n]$	11.4	0	10,6	0,1	50÷75	40÷45
$Nb + 0{,}8C + 0{,}2C[(C_3H_4)_n]$	11.4	0	10,2	0,14	56÷75	25÷30
$Nb + 0{,}65C + 0{,}35C[(C_2H_4)_n]$	11,4	0	9,9	0,18	50÷75	5÷15

Образование конечного продукта можно представить следующим образом. В начале процесса металл взаимодействует с углеродом с образованием нестехиометрического карбида. Реакция экзотермична и идет с выделением большего количества тепла. Часть выделившегося тепла рас-

ходуется на разложение полимера, в результате чего выделяется углерод в активном состоянии, который реагирует с нестехиометрическим карбидом с образованием стехиометрического карбида соответствующего металла:

$$Me + xC \longrightarrow MeC_x + Q \qquad (x < 1)$$

где Q — тепло, выделяющееся за счет химической реакции.

$$\text{Полимер} + Q \longrightarrow C + H_2$$

$$MeC_x + (1 - x)\,C \longrightarrow MeC$$

Следует отметить, что количество вводимого порошка полимера в исходную смесь ограничено и может меняться в определенных пределах (от 5 до 35 вес. % от веса углерода).

Нижний предел по количеству вводимого порошка полимера (5 вес. % от веса углерода) определяется тем, что при меньших его содержаниях в смеси невозможно регулировать дисперностью готового порошка. При таких условиях синтеза температура процесса уменьшается всего на 323—423°К при температуре горения Т=3473°К, а поток образовавшегося водорода настолько мал, что при таких температурах не сможет предотвращать спекание продукта.

Верхний предел по количеству вводимого порошка полимера (35 вес. % от веса углерода) связан со снижением выхода и качества готового продукта из-за сильного снижения температуры процесса (температура процесса падает на 773÷973°К). Это связано с затратой на разложение полимера части тепла, выделяемого при взаимодействии металла с углеродом. Уменьшение температуры, в свою очередь, приводит к увеличению непрореагировавшего углерода в конечном продукте, ухудшая свойства продукта. Допустимое количество непрореагировавшего углерода $\varepsilon = \dfrac{C_{\text{своб}}}{C_{\text{общ}}}\ 100\%$ составляет примерно от 0,1 до 2%. Количество свободного углерода в продукте при добавке полимера выше верхнего предела оказывается больше допустимой нормы.

При изучении температурных распределений по зонам синтеза было выявлено два типа распределений—одно- и многостадийные (рис. 1, 2). Из рисунков видно, что распределение температуры начинается с теплового слоя с экспоненциально растущей температурой. При $\sim$1273°К рост температуры быстро замедляется, что вызывается началом экзотермических реакций (Т*). В зоне реакции температура растет до конечной температуры $T_г$ (температура горения). Протяженность l теплового слоя определяется как расстояние, на котором (начиная с Т*) температура падает в e раз. Протяженность L зоны реакции определяется как расстояние от T^* до $T_г$.

На рис. 1 приведены полные распределения температуры в волне синтеза смесей $Ti + \alpha C + n\%\,(C_8H_8)_n$. Надо отметить, что с изменением α на температурных профилях появляются изотермические участки протекания реакции. Так, при $\alpha \leqslant 0{,}6$ имеется изотермический участок (Т = 1923°К), который, по-видимому, соответствует плавле-

нию титана. При значениях $0{,}8 \leqslant \alpha \leqslant 1{,}5$ изотермического участка протекания реакции нет. Когда часть углерода в исходной смеси заменяется порошкообразным полимером, на температурных распределениях появляются новые участки замедленного роста температуры. Так, при горении состава $Ti + 0{,}6C + 0{,}4C$ (в виде $(C_8H_8)_n$) (рис. 1) на кривых распределения температуры вблизи 573 и 1373°К появляются участки замедленного роста температуры, связанные, по-видимому, с деструкцией полистирола до мономера и его распадом на углерод и водород. При этом температура горения уменьшается (табл. 2).

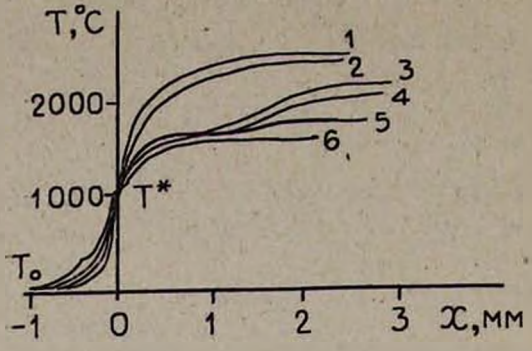

Рис. 1. Усредненное распределение температуры по зонам горения смесей: 1) $Ti + 1{,}5C$, 2) $Ti + 0{,}8C$, 3) $Ti + 0{,}6C$, 4) $Ti + 0{,}6C + 0{,}2C$ (в виде полистирола).

Многостадийный характер имеют распределения температуры при горении смесей $Ta + \alpha C + n\%\ (C_8H_8)_n$. Возможная причина температурной стадийности в данном случае обусловлена химической стадийностью взаимодействия Ta с C. При $\alpha = 0{,}6$ и 1,0 можно предполагать, что карбидизация идет в две стадии:

$$Ta + C \longrightarrow \frac{1}{2} Ta_2C + \frac{1}{2} C \longrightarrow TaC$$

Это связано с тем, что коэффициенты диффузии углерода в фазе Ta_2C несколько раз больше, чем в TaC [7—9]. При $\alpha = 0{,}7$ на температурных распределениях (рис. 2) появляется еще один изотермический участок с температурой 2323°К. При сравнении с фазовой диаграммой [10] можно предполагать, что этот участок, по-видимому, соответствует образованию ξ-фазы ($TaC_{0{,}64}$), которая имеет очень узкую область гомогенности $0{,}64 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}75$ и предшествует образова-

Таблица 2

Параметры зон горения смесей $Ti + \alpha C + n\%\ (C_8H_8)_n$

Смесь	U, см/с	l, мкм	T^*, °К	L_1, мм	T_1, °К	L_2, мм	$T_г$, °К
$Ti + 1{,}5C$	2,0	~150	1273	—	—	2,0	2723
$Ti + 0{,}8C$	2,0	~140	1273	—	—	2,2	2723
$Ti + 0{,}6C$	0,7	~190	1273	1,0	1973	1,6	2423
$Ti + 0{,}6C + 0{,}2C[(C_8H_8)_n]$	0,6	~240	1273	1,0	1953	1,8	2323
$Ti + 0{,}6C + 0{,}4C[(C_8H_8)_n]$	0,3	~280	1273	1,0	1923	1,0	1943
$Ti + 0{,}4C + 0{,}2C[(C_8H_8)_n]$	0,45	~250	1273	—	—	2,0	1923

нию фазы TaC. Введение в исходную смесь порошкообразного полистирола приводит к появлению на температурных кривых тех же участков замедленного роста температуры, что и в случае титана. При этом падают скорость и температура горения (U, $T_г$), размеры зоны прогрева l увеличиваются, а протяженность реакционной зоны L может как увеличиться, так и уменьшиться.

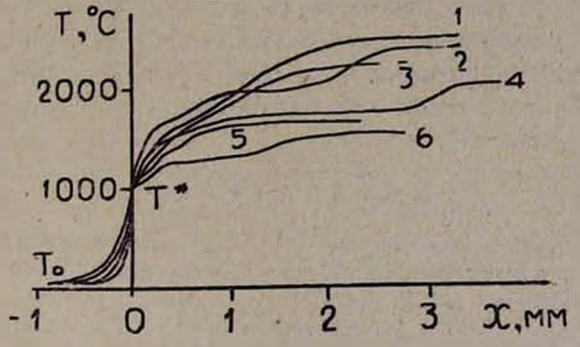

Рис. 2. Усредненное распределение температуры по зонам горения смесей: 1) Ta + C, 2) Ta + 0,7C, 3) Ta + 0,6C, 4) Ta + 0,7C + 0,075C (в виде полистирола), 5) Ta + 0,7C + 0,12C (в виде полистирола)—кр. условия погасания.

Таблица 3

Параметры зон горения смесей Ta + aC + n% $(C_8H_8)_n$

Смесь	U, *см/с*	l, *мкм*	T^*, °K	L_1, *мм*	T_1, °K	L_2, *мм*	T_2, °K	L_3, *мм*	$T_г$, °K
Ta + C	0,45	250	1273	0,8	2043	—	—	2,6	2673
Ta + 0,7C	0,55	140	1273	0,6	2023	1,2	2223	1,0	2673
Ta + 0,6C	0,47	240	1273	0,8	2013	—	—	1,2	2423
Ta + 0,7C + 0,075$[(C_8O_8)_n]$	0,45	250	1273	0,6	1873	2,8	2023	1,2	2273
Ta + 0,7C + 0,1C$[(C_8H_8)_n]$ крит. условия	0,35	290	1273	0,9	1523	—	—	1,0	2773

ԱՅՐՈՒՄԸ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂ–ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՓՈՇԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հ. Հ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՉԱՏՅԱՆ

Անցումային մետաղների կարբիդների նուրբ փոշիներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել է այրումը Me+C+ածխաջրածին խառնուրդներում։ Սլնելով խառնուրդում եղած ածխաջրածնի քանակից կարելի է կարգավորել ստացվող կարբիդի մասնիկի չափսերը 50-ից մինչև մի քանի միկրոն։ Միկրոթերմոզուգային մեթոդով ուսումնասիրվել է Ta+C+պինդ ածխաջրածին, Ti+C+պինդ ածխաջրածին համակարգերի այրման ջերմային կառուցվածքն ըստ այրման զոնաների։

COMBUSTION IN METAL-HYDROCARBON SYSTEMS AND THE FORMATION OF CARBIDE POWDERS

G. A. NERSISSIAN and S. L. KHARATIAN

The combustion of Me + C + solid hydrocarbon mixtures to yield highly dispersed powders of transition metal carbides has been studied. It has been shown that in is possible to regulate the dispersity of the carbide powder formed from 50 up to a few microns. The combustion thermal structure according to combustion zones has been investigated in Ta + C + solid hydrocarbon and Ti + C + solid hydrocarbon systems by means of a microthermocouple technique.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская,* ДАН СССР, 204, 336 (1972).
2. Процессы горения в химической технологии и металлургии, Сб. под ред. А. Г. Мержанова, ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1975.
3. *Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев,* Горение гетерогенных конденсированных систем, Изд. «Наука», М., 1976.
4. *А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян,* ДАН СССР, 250, 880 (1980).
5. *А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян,* Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного безгазового взаимодействия элементов в системах Ti ÷ Si и Zr—Si, Препринт, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980, стр. 35.
6. *А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян,* Горение конденсированных и гетерогенных систем, материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 1980, стр. 63.
7. *Р. Ф. Войтович,* Тугоплавкие соединения, справочник, Изд. «Наукова думка», К., 1971, стр. 63.
8. *Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор,* Физическое материаловедение карбидов, Изд. «Наукова думка», К., 1974, стр. 65.
9. *В. С. Дергунов, Ю. В. Левинский, А. Н. Шуршаков, Г. А. Кравецкий,* Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами, Изд. «Металлургия», М., 1974, стр. 286.
10. *Э. Стормс,* Карбиды, Изд. «Атомиздат», М., 1970, стр. 96.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 54—59 (1983 г.)

УДК 542.921.4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Ю. С. САРДАРЯН, Л. С. АБОВЯН, А. А. САРКИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Электротермографическим методом изучены закономерности гетерогенного разложения CH_4, C_2H_4, C_2H_2 при высоких температурах на пирографите, осажденном на переходных металлах (Ti, Zr, Nb, Ta). Показано, что разложение протекает стадийно: I стадия обусловлена образованием карбидов металлов, а II—ростом пирографитового