

НАКОПЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ ТИПА $[MeO-Me_1]$
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В. Г. МАРТИРОСЯН, Т. А. КОСТАНЫАН и А. Р. ТОРОСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Сделана попытка выявления общих закономерностей в кинетике твердофазных окислительно-восстановительных реакций, протекающих под воздействием механической энергии и сопровождающихся взрывом.

Установлено, что взрывная кинетика взаимодействия реагентов в системах типа $[MeO-Me_1]$ в этих условиях связана с накоплением части передаваемой извне механической энергии в виде внутренней энергии системы и последующей ее релаксацией.

Рис. 1, библиографических ссылок 6.

Известно [1-3], что под импульсивным механическим воздействием (ИМВ) в вибрмельнице некоторые твердофазные реакции протекают с аномально высокой скоростью и сопровождаются взрывом. Нами впервые была осуществлена взрывная твердофазная реакция восстановления металла из оксида под воздействием механической энергии [2]. Было установлено, что в результате механической обработки систем типа $[MeO-Me_1]$ (MeO — оксид восстанавливаемого металла, Me_1 — металл-восстановитель) физико-химические свойства механически обработанной и исходной смесей резко различаются: уменьшаются температура воспламенения T_v (от 1100 до 450 К) и энергия активации химической реакции, на несколько

порядков увеличивается скорость горения V_r (от 10^{-2} до $2 \cdot 10^3$ м/с) [3]. Так как все исследуемые реакции имеют высокую энтальпию взаимодействия ($\Delta H = 600-1200$ кДж/моль), за счет происходящих изменений в значениях T_b и V_r через определенное время механической обработки происходит самовоспламенение и детонация реакционной смеси. Механизмы, приводящие систему в активированное состояние ($T_b \sim 450$ К, $V_r \sim 10^3$ м/с), еще полностью не выявлены. Однако исследования дериватограмм вышеуказанных систем позволяют нам предположить, что механизм взаимодействия компонентов во всех этих системах одинаков и связан с накоплением в них и релаксацией определенного количества механической энергии.

Целью настоящей работы является попытка обобщения кинетики протекания взрывных твердофазных реакций в системах типа $[MeO-Me_1]$ и качественной оценки накопленной энергии.

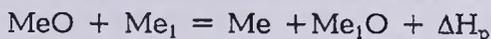
Экспериментальная часть

В качестве восстанавливающихся оксидов были использованы оксиды меди, свинца, вольфрама и молибдена квалификации "ч.д.а.", а в качестве металлов-восстановителей — порошки алюминия и магния квалификации "ч" с размерами частиц 1-50 мкм. Стехиометрическая смесь в количестве 5 г засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 стальными шарами диаметром 8 мм. Механическая обработка реакционной смеси проводилась при частоте колебаний 25 Гц и амплитуде 4 мм. Учитывая, что при вышеописанных условиях через определенное для данной системы время обработки $\tau_{кр}$ (критическое время обработки), определяемое для каждой системы экспериментально, происходит взрыв, реакционная смесь в каждом конкретном случае обрабатывалась в течение промежутка времени $\tau < \tau_{кр}$ и извлекалась из вибромельницы в активированном состоянии непосредственно перед взрывом. Как исходные, так и активированные смеси данной системы исследовались методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Дериватографические исследования проводились на дериватографе типа

"Q-1500 °C" (MOM-Budapest) в атмосфере азота, с навеской образца 400 мг и со скоростью нагрева 5°С/мин.

Результаты и обсуждение

На основании проведенных ранее ДТА исследований систем типа [MeO-Me₁] [3,4] на рисунке приведены обобщенные кривые зависимости изменения энергии от температуры для исходной (а) и активированной (б) смесей. Как видно из рисунка (а), во всех рассмотренных нами системах между компонентами реакционной смеси, не подвергшейся механической обработке, до определенной температуры T_p — большей температуры плавления металла-восстановителя (660°С), не происходит химического взаимодействия. Эндотермический пик с энергией ΔH_{пл} соответствует плавлению металла-восстановителя (T=T_{пл}) и одновременно служит мерой оценки термических эффектов реакций. Экзотермический пик с энергией ΔH_p описывает окислительно-восстановительную реакцию, протекающую по схеме:



Такой ход реакции для всех рассмотренных систем подтверждается методом рентгенофазового анализа [4-6].

На рисунке (б) приведена ДТА кривая для тех же систем после механической обработки. Взаимодействие между компонентами реакционной смеси в этом случае наблюдается уже при температурах T₁ (200°-300°С) гораздо низких, чем температура плавления металла-восстановителя, на что указывает экзотермический эффект (ΔQ₁). Исходя из предыдущих исследований подобных систем [2-6] можно утверждать, что механическая обработка приводит систему к напряженному состоянию. Резкий экзотермический эффект (ΔQ₂) характеризует процесс взаимодействия основной части смеси, сопровождающийся релаксацией накопленной энергии. Выделение же энергии ΔQ₃ является следствием реакции между недостаточно активированными частицами реакционной смеси, на наличие которых указывает также слабый сигнал эндотермического пика плавления металла-восстановителя.

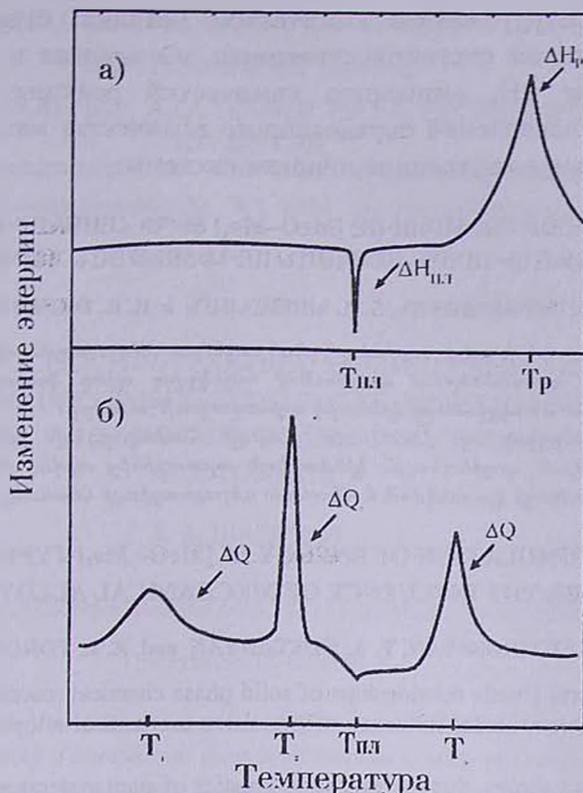


Рис. Обобщенные ДТА кривые систем типа $[MeO-Me_1]$ для исходной (а) и активированной (б) реакционных смесей.

Как уже отмечалось, качественную оценку (с точностью до 10%) энергетических эффектов реакции исходных и активированных систем можно проводить, используя эндотермический пик плавления металла-восстановителя ($\Delta H_{пл}$), т.к. энергия $\Delta H_{пл}$ для определенного количества данного металла является известной величиной. Оцененная таким образом суммарная ΔQ энергия, выделившаяся при взаимодействии компонентов активированной системы в 1,5-2 раза, превосходит ΔH_p энергию реакции системы, не подвергшейся механической обработке

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = \Delta Q > \Delta H_p$$

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: а) механическая обработка реакционной смеси значительно снижает энергию активации и, следовательно-

но, температуру начала химической реакции; б) выделенная активированной системой суммарная ΔQ энергия в 1,5-2 раза превосходит ΔH_p энтальпию химической реакции, что указывает на накопление определенного количества механической энергии в виде внутренней энергии системы.

ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԿՈՒՏԱԿՈՒՄՔ [MeO–Me₁] ՏԻՊԻ ՀԱՍԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՆԵՐՔՈՒ

Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Տ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Ռ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Այնատանքում փորձ է արված ընդհանրացնելու իմպուլսային մեխանիկական ազդեցության պայմաններում պայթուցով ուղեկցվող պինդ ֆազային օքսիդավերականգնման ռեակցիաների կինետիկ օրինաչափությունները:

Ցույց է արված, որ [MeO–Me₁] տիպի համակարգերի կոմպոնենտների փոխազդեցության պայթուցային կինետիկան արտաքինից տրվող մեխանիկական էներգիայի մասնակի կուտակման և հետագա ռելաքսացիայի հետևանք է:

THE ACCUMULATION OF ENERGY IN [MeO– Me₁] TYPE SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF MECHANICAL ALLOYING

V. G. MARTIROSSYAN, T. A. KOSTANYAN and A. R. TOROSSYAN

The general kinetic relationships of solid phase chemical reactions having an explosive character under influence of impulsive mechanical alloying (IMA) are investigated.

It has been shown, that the explosive kinetics of such systems as [MeO–Me₁] under IMA conditions is connected with the accumulation of a part of mechanical energy and its further relaxation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rusanov V., Chakurov C. // J.of Solid State Chemistry, 1989, v.79, №2, p.181
- [2] Danelian N.G., Janazian S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopian N.S. // Modern Phys. Letters B, 1991, v.5, №19, p.1301.
- [3] Danelian N.G., Melnichenko V.V., Janazian S.K., Yenikalopian N.S. Reports at the XI All Union Symposium on Mechenachemistry and Mechanoemission of Solid Bodies.Chernigov, September 1990, v.1, p.45
- [4] Torossyan A.R., Martirossyan V.G., Karakhanyan S.S. // Int.Journ.of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1998, v.7, №1, p.87.
- [5] Danelian N.G., Janazian S.K., Melnichenko V.V. // Modern Physics Letters B, 1991, v.5, №20, p.1355.
- [6] Костанян Т.А., Торосян А.Р., Мартиросян В.Г. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.80.