

УДК 541.16:182

ЯВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ АЗОТА ВОЗДУХА С ОБРАЗОВАНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НИТРИДОВ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ, БОРА И КРЕМНИЯ

Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О.

ГОУ ВПО «Томский политехнический университет»

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Рассмотрены этапы исследования явления химического связывания азота воздуха при горении ряда порошкообразных металлов, бора и кремния с образованием самостоятельных кристаллических фаз нитридов. Необычность этого явления связана с противоречием: согласно термодинамическим расчетам нитриды должны окисляться кислородом. Показано, что это явление является междисциплинарным: его проявления возможны во многих областях науки. Предложен вероятный механизм образования нитридов в условиях высоких температур в присутствии кислорода воздуха.

Введение

Проблема реакционной способности молекулярного азота остается актуальной по ряду причин [30]. Он является основным компонентом земной атмосферы и участвует в биохимических процессах. В последние годы резко возрастает использование воздуха в высокотемпературных процессах: при сжигании топлив на тепловых станциях, в двигателях внутреннего сгорания, при крупных техногенных и природных пожарах, в ряде промышленных производств и т.д.

Долгое время проблема образования и стабилизации нитридов путем связывания азота воздуха решалась в направлении поиска катализаторов и сильных восстановителей для получения азотсодержащих соединений при комнатной температуре [5, 25]. Существенных результатов в этом направлении не было достигнуто: даже в восстановительной атмосфере выходы азотсодержащих соединений были крайне малы.

В ряде работ [24, 26] отмечалось, что в составе конденсированных продуктов сгорания твердых ракетных топлив обнаружен азот в следовых количествах, причем не уточнялось в виде каких соединений он фиксируется.

Отсутствие интереса к проблеме высокотемпературного связывания азота воз-

духа было также обусловлено устоявшейся точкой зрения, допускающей возможность образования нитридов в качестве лишь промежуточных веществ, но обязательно доокисляющихся до оксидов [2]. Действительно, элементарные расчеты и расчеты с использованием современных программ показывают, что нитриды не должны стабилизироваться в качестве конечных продуктов. Согласно сложившейся точке зрения, при получении нитридов даже небольшие примеси кислорода недопустимы [28].

Цель данной работы – экспериментальное и теоретическое обоснование ранее неизвестного явления химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния.

Экспериментальные результаты

Впервые образование и стабилизация нитрида были обнаружены при сгорании ультрадисперсных порошков (нанопорошков) алюминия, полученных с помощью электрического взрыва алюминиевых проволочек в среде аргона, водорода, гелия [19-21]. Уже первые эксперименты показали, что в конечных продуктах горения содержалось до 40 % мас. нитрида алюминия в основном в виде кристаллической фазы. Позже, в 1998 г., вышла статья

[31], в которой утверждалось, что в продуктах сгорания алюминия также обнаружен нитрид алюминия, но на рентгенограмме в статье рефлексы AlN отсутствовали. К этому времени нами были получены также нитриды бора, кремния, титана и циркония [7, 9, 17]. Кроме того, в качестве подтверждения возможности нитридообразования, была опубликована информация о получении нитрида лантана при горении металлического лантана в воздухе [32]. Процессы горения алюминия и других металлов были подробно изучены [12-13]. Установлено, что при сгорании составленных и покрытых толстой оксидной оболочкой грубодисперсных порошков в конечных продуктах стабилизируются также соответствующие нитриды [8]. Проведены исследования влияния добавок различных нанопорошков на выход нитрида алюминия при сгорании нанопорошка алюминия [23]. Установлены зависимости выхода нитрида алюминия от массы сгораемого образца [14], от объема воздуха в закрытой камере [18], от давления воздуха в камере [33], от степени агломерированности и от природы пассивирующего функционального покрытия [16]. За счет подбора условий горения были достигнуты максимальные выходы нитридов (% мас.): AlN – 69; BN – 52; ZrN – 90; TiN – 88.

Кроме нитридов элементов III и IV групп Периодической системы недавно были получены нитриды хрома и, возможно, молибдена и вольфрама при сжигании их смесей с нанопорошком алюминия в воздухе [22, 29].

Сжигание в воздухе смесей оксидов (TiO_2 , ZrO_2) с нанопорошком алюминия также приводит к связыванию азота воздуха с образованием стехиометрических по составу нитридов (TiN и ZrN) [10].

Относительно высокое содержание нитрида алюминия (~ 50 % мас.) было обнаружено также при сжигании штатного гидрида алюминия в воздухе [11].

В составе конденсированных продуктов сгорания модельного ракетного топлива на основе октогена обнаружен также нитрид алюминия [34].

Процессы горения нанопорошков и грубодисперсных порошков алюминия,

титана и др., гидрида алюминия, смесей металлов и химических соединений с нанопорошком алюминия, с диоксидом титана и циркония в случае образования нитридов протекают в две стадии: сначала происходит выгорание абсорбированного водорода при 800 - 1200°C (первая стадия), переходящее в высокотемпературное горение при 2000 - 2400°C (вторая стадия). Синтез нитридов происходит именно при протекании второй – высокотемпературной – стадии. При этом определяющей выход нитридов является температура при горении: чем выше температура и, соответственно, светимость, тем больше выход нитридов. Такая закономерность получена при введении добавок (9 % мас.) в нанопорошок алюминия [23]: добавки нанопорошков (железа, молибдена, вольфрама), способствующие росту температуры, повышали выход нитрида алюминия максимально на 14 % мас. Необходимо отметить, что длительность первой стадии может изменяться от единиц секунд до нескольких минут, в то время как вторая стадия, как правило, протекает с высокой скоростью за 5 – 20 секунд (без учета времени остывания) [13]. При протекании второй стадии над горящим порошком наблюдается образование светящегося факела из газообразных продуктов горения [15].

Механизм связывания азота воздуха

Известно, что молекула азота имеет тройную химическую связь между атомами, энергия ее разрыва составляет 940 кДж/моль, что значительно превышает энергию разрыва связи в молекуле кислорода, водорода и других газов [4]. В то же время, тройная связь сильно поляризуется, и молекула азота становится реакционно-способной даже при комнатной температуре: одним из продуктов окисления металлического лития является нитрид Li_3N [27]. Согласно расчетам и экспериментальным данным диссоциация молекул азота становится заметной лишь при 4000°C [4], поэтому образование нитридов при горении, вероятно, протекает по другому механизму.

Наиболее подробно механизм связывания азота воздуха изучен для горения алюминия. Высокая скорость горения на

второй стадии и температура позволили предположить, что на первой стадии процесс окисления алюминия протекает по диффузионному механизму:



а затем переходит в газофазный процесс. При этом разрушение оксидной оболочки на алюминии выше 800°C происходит с образованием летучих субоксидов:



В работах [19-21] было предложено на основании термодинамических расчетов, что образование нитрида алюминия протекает при взаимодействии летучего субоксида алюминия (I) с молекулой азота:



причем реакция образования нитрида алюминия даже при прямом взаимодействии алюминия с азотом при 2000 - 2400°C является эндотермической, что способствует стабилизации нитрида алюминия.

Необходимым условием образования нитрида алюминия в виде самостоятельной фазы является протекание в определенном объеме и в определенном интервале времени только реакции образования нитрида алюминия. Это, в свою очередь, требует накопления исходных для этой реакции реагентов.

В диссертациях [1, 3, 29] и в монографиях [12, 13] приведены термограммы

и дериватограммы, на которых видно, что в условиях высокотемпературного горения наблюдаются колебательные процессы: повышение и последующее понижение температуры реакционной смеси (ДТА). Объяснение этим процессам дано в работе [29]: показано, что образование нитрида алюминия, как эндотермический процесс, понижает температуру. Таких колебаний может быть несколько (рис. 1): чем активнее нанопорошок, тем больше колебаний. При этом возможно полное окисление металлического алюминия.

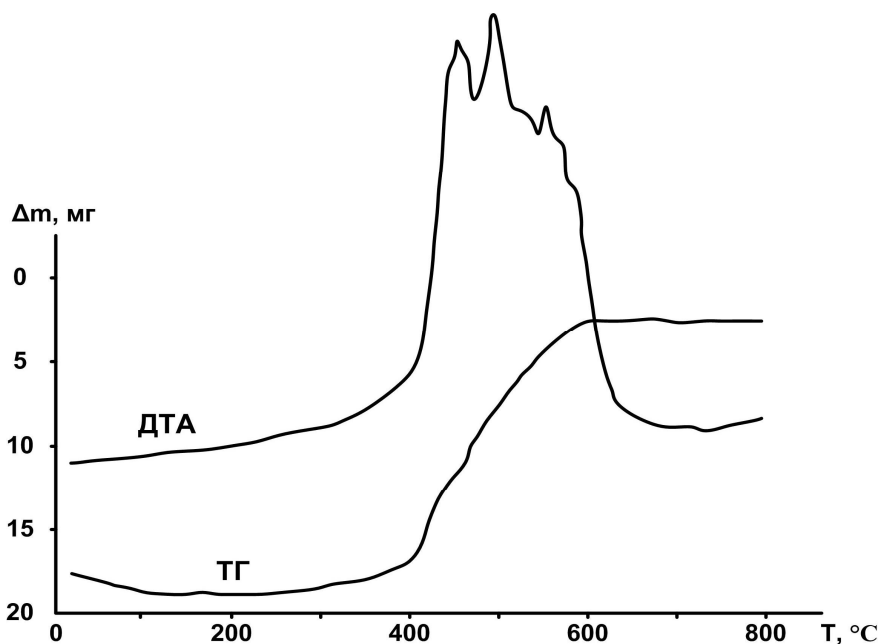


Рис. 1. Дериватограмма нанопорошка алюминия: $m = 50$ мг, скорость нагрева – 10 °/мин, атмосфера – воздух, тигель – платина.

При горении малоактивных нанопорошков и грубодисперсных порошков колебательные процессы не наблюдались. Тем не менее, оставался неясным процесс запуска реакции взаимодействия интермедиата Al_2O с азотом.

Еще в ранних работах были обнаружены колебательные процессы при горении порошков алюминия в воздухе [24, 26]. Считалось, что гетерогенное горение может сопровождаться тепловыми флуктуациями, не связанными с нитридообразованием. Аналогичное объяснение дается при анализе колебательных и пульсационных процессов при горении твердых ракетных топлив и пиротехнических составов. Процессы при горении и других порошкообразных металлов: титана, циркония, хрома, неметаллов: бора и кремния [7] протекают также через образование субоксидов.

Междисциплинарный характер явления

Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния до наших работ не было известно и связано с протеканием высокотемпературных химических реакций с участием двух окислителей – кислорода и азота. Оно проявляется в процессах горения металлизированных и борсодержащих ракетных топлив и пиротехнических составов: переход горения в газовую фазу увеличивает скорость, а образование и стабилизация нитридов снижает энергетику топлив [34]. Таким образом, необходимо учитывать это влияние на характеристики составов: при окислении 1 моля алюминия до Al_2O_3 выделяется 837 кДж/моль, а до AlN – только 320 кДж/моль.

Ряд проблем геохимии горных пород может быть разрешен, если допустить, что на определенных этапах эволюции земной коры образовывались нитриды ряда металлов и неметаллов [7]. Дело в том, что в цепочках геохимических превращений имеются так называемые «белые пятна», существование которых можно объяснить участием нитридов.

Перспективным направлением в синтезе нитридсодержащих керамических материалов является синтез сжиганием

порошкообразных металлов, бора и кремния, а также их смесей со сложными веществами в воздухе [29]. При этом не требуется сложного оборудования, чистого азота и высоких энергозатрат. Уникальные свойства нитридов могут использоваться при эксплуатации изделий в виде керамических и композиционных материалов.

Связывание азота воздуха сжиганием может быть положено также в основу производства аммиака: сжигание порошка алюминия – гидролиз продуктов сгорания – сушка продуктов гидролиза – электролиз – получение порошка – сжигание [3]. Предварительные расчеты показали, что такой цикл выгоднее в 3 – 4 раза в сравнении с синтезом аммиака по Габеру. При этом расходным компонентом в новой схеме является электроэнергия.

Связывание азота воздуха возможно в условиях техногенных и природных пожаров, особенно при сгорании нефти, угля, сланцев и торфа. Наличие угля и углеводородов как восстановителей при горении способствует образованию и стабилизации нитридов [23].

Заключение

Таким образом, проведенный в течение 20 лет цикл исследований, показал, что высокотемпературное (> 2000 °C) горение порошкообразных металлов: алюминия, титана, циркония, хрома и неметаллов: бора и кремния в воздухе сопровождается образованием и стабилизацией соответствующих нитридов в виде самостоятельных кристаллических фаз, причем их содержание в конечных продуктах при определенных условиях превышает 50 % мас. Согласно термодинамическим расчетам нитриды должны доокисляться кислородом воздуха: наблюдается кинетическое торможение термодинамически разрешенного химического процесса.

Полученные результаты позволяют сформулировать: «установлено ранее неизвестное явление химического связывания азота воздуха при высокотемпературном горении порошкообразных веществ элементов III, IV и VI групп Периодической системы с образованием и стабилизацией соответствующих фаз нитридов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ан В.В. Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. - Томск: ТПУ. - 1999. - 160 с.
2. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. // ФГВ. - 1983. - №3. - С.22.
3. Громов А.А. Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. - Томск: ТПУ. - 2000. - 197 с.
4. Гурвич Л.В., Карачавцев Л.В., Кондратьев Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. - М.: Наука. - 1974. - 351 с.
5. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф. // Кинетика и катализ. - 1996. - Т. 37. - № 4. - С. 528.
6. Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. Томск: ТПУ, 2006 г. - 22 с.
7. Ильин А.П. // Геохимия. - 1993. - № 9. - С. 1371.
8. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. // Стекло и керамика. - 1998. - № 3. - С. 24.
9. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. // ФГВ. - 2000. - Т. 36. - № 2. - С. 56.
10. Ильин А.П., Астанкова А.П., Амелькович Ю.А., Толбанова Л.О. Способ получения нитридов металлов. Заявка № 2007112044. Приор. от 02.04.2007.
11. Ильин А.П., Бычин Н.В., Громов А.А. // ФГВ. - 2001. - Т. 37. - № 4. - С. 139.
12. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. - Томск: ТПУ. - 1999. - 131 с.
13. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. - Томск: Изд-во Том. ун-та. - 2002. - 154 с.
14. Ильин А.П., Громов А.А., Попенко Е.М. и др. // ФГВ. - 2001. - Т.37. - №6. - С.56.
15. Ильин А.П., Громов А.А., Тихонов Д.В. и др. // ФГВ. - 2002. - Т.38. - №1. - С.139.
16. Ильин А.П., Громов А.А., Фозе-Бат У., и др. // ФГВ. - 2006. - Т. 42. - № 2. - С. 1.
17. Ильин А.П., Каратаева Е.А., Хабас Т.А., Верещагин В.И. Способ получения графитоподобного нитрида бора. А. с. СССР № 1805627, приор. 16.01.90.
18. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А. и др. // ФГВ. - 2002. - Т. 38. - №6. - С.1.
19. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. ТПИ. Томск. Деп. в ОНИИ ГЭХИМ. - 1988. - № 905. - 22 с.
20. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. // ФГВ. - 1990. - Т. 26. - № 2. - С. 71.
21. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. // Порошковая металлургия. - 1990. - № 9. - С. 32.
22. Ильин А. П., Толбанова Л.О. // ФГВ. - 2007. - Т. 43. - № 4.
23. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. // ФГВ. - 1996. - Т. 32. - №2. - С.108.
24. Мальцев В.М., Мальцев М.М., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. - М.: Химия. - 1977. - 320 с.
25. Николаева Г.В., Денисов Н.Т., Ефимов О.Н. и др. // Кинетика и катализ. - 1993. - Т. 34. - № 1. - С. 186.
26. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. - М.: Наука. - 1972. - 298 с.
27. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. - Т.1. - М.: Мир. - 1971. - 560 с.
28. Самсонов Г.В. Нитриды. - Киев: Наукова думка. - 1969. - 371 с.
29. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. - Томск: ТПУ. - 2007. - 215с.
30. Чатт Дж. Ричардс Л. Новое в химической фиксации азота. - М.: Мир. - 1983. - 304 с.

31. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Булатов М.А. и др. // ФГВ. - 1998. - №1. - С.45.
32. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Лукин И.В. и др. // ФГВ. - 1999. - № 1. - С. 85.
33. Il'in A.P., Kwon Y.S., Gromov A.A., Popenko E.M. // Combustion and Flame. - 2003. - Vol. 133. - No. 4. - P. 349.
34. Il'in A.P., Kwon Y.S., Gromov A.A., Popenko E.M. // Combustion Science and Technology. - 2004. - Vol. 176. - No. 2. - P. 277.

**ATMOSPHERE NITROGEN CHEMICAL BONDING OCCURRENCE WITH
NITRIDE CRYSTAL PHASE FORMATION AT BORON AND SILICON POWDER
METALS BURNING**

Il'yin A.P., Gromov A.A., Tolbanova L.O.
Tomsk polytechnical university

Investigation stages of the phenomenon of air nitrogen chemical binding at burning of a number of powdered metals, boron and silicon with independent nitride crystal phases formation are considered. The singularity of this phenomenon is connected with the contradiction, i.e. according to thermodynamic calculations nitrides should be oxidized by oxygen. It is shown, that this phenomenon is interdisciplinary, i.e. it can appear in many scientific areas. The probable mechanism of nitrides formation at high temperatures in the presence of air oxygen is suggested.