

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ В ВОЗДУХЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ИЗ ИХ ДИОКСИДОВ

Л.О. Роот, Е.В. Шинкевич, В.В. Кривошеина

Научный руководитель – профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение

В настоящее время для России актуальна проблема глубокой переработки минерального сырья, что отражено в решении РАН. В частности, предлагается осуществлять глубокую переработку минерального сырья на основе диоксидов титана и циркония. Кроме того, известно [6], что, например, нитриды титана и циркония неустойчивы к гидролизу и окислению в воздухе, но являются значимыми материалами в электронике. Существующие технологии получения нитридов титана и циркония основаны на процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в среде очищенного азота в аппаратах под давлением [5]. Недостатками этого способа являются: необходимость измельчения полученных спеков, использование очищенного азота и аппаратов, выдерживающих большое давление. В то же время, нитриды титана и циркония необходимы для нанесения декоративных покрытий [4], для изготовления обрабатывающего инструмента [1], в производстве композиционных материалов [1, 9]. На рынке цена нитрида титана в 3 раза выше, чем цена соответствующего диоксида, а цена нитрида циркония – выше в 4 раза также в сравнении с диоксидом [7].

Цель работы разработка энергосберегающего метода получения нитридов титана и циркония из их диоксидов путем синтеза сжиганием нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами.

Методики исследования

В работе использовали TiO_2 и ZrO_2 марки осч. Площадь удельной поверхности диоксида титана составляла $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$, а диоксида циркония – $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Для проведения синтеза использовали нанопорошок (НП) алюминия, который получен в условиях электрического взрыва проводника в среде аргона [3]. Частицы этого порошка имели среднеповерхностный диаметр 200 нм, распределение частиц по диаметру подчинялось нормальнологарифмической функции, содержание металлического алюминия – 91 мас. %. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям (микроскоп SM-50), порошок TiO_2 представлен агломератами, ZrO_2 – кристаллитами вытянутой формы, а НП алюминия – сферическими частицами с гладкой поверхностью.

Смеси НП алюминия с диоксидами титана или циркония приготавливали их смешением в сухом виде, высыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске коническую форму. Состав смесей приведен в табл. 1, масса смесей составляла 3 г. Процесс горения инициировали нагретой нихромовой спиралью. Конечные продукты сгорания смесей дезагрегировали, пропускали через сито с размером ячеек 63 мкм и проводили их рентгенофазовый анализ (дифрактометр Дифрей-401). Для идентификации кристаллических фаз в работе использовали картотеку JCPDS-ICDD. До сжигания все смеси анализировали с помощью дифференциально-термического анализа (термоанализатор SDT Q 600 Научно-аналитического центра Национального исследовательского Томского политехнического университета) и рассчитывали четыре параметра активности [2] для определения чувствительности смесей к нагреванию до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздухе.

Таблица 1

Параметры химической активности исследуемых смесей

Обозначение образца	Содержание НП алюминия в образце, мас. %	$t_{н.о.}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\max}, \text{ мг/мин}$	$H_{y0}, \text{ Дж/г}$
Смеси нанопорошка алюминия с диоксидом титана					
Ti-1	11,1	535	59,46	0,06	9016
Ti-2	20,0	500	60,90	0,12	9030
Ti-3	33,3	455	64,68	0,17	8920
Ti-4	42,9	463	64,83	0,19	9359
Ti-5	50,0	460	64,78	0,25	8888
Ti-6	55,6	413	63,60	0,29	8884
Ti-7	66,7	460	53,37	0,85	6937
Смеси нанопорошка алюминия с диоксидом циркония					
Zr-1	11,1	545	51,62	0,08	8045
Zr-2	20,0	455	59,15	0,08	8514
Zr-3	33,3	455	59,73	0,16	9708
Zr-4	42,9	413	60,75	0,25	9141
Zr-5	50,0	455	61,92	0,26	9356
Zr-6	55,6	413	61,74	0,25	8568
Zr-7	66,7	440	59,45	0,34	9001

Экспериментальные результаты

В таблице 1 приведены составы исследуемых смесей и их параметры химической активности: температура начала окисления алюминия в смеси ($t_{н.о.}, \text{ }^\circ\text{C}$), степень окисленности алюминия после нагревания

до 660 °С (α , %), максимальная скорость окисления (V_{max} , мг/мин), удельный тепловой эффект при нагревании до 660 °С ($H_{уд}$, кДж/г) [2].

Для всех смесей НП алюминия с диоксидами температура начала окисления превышала 400 °С, что указывает на термическую устойчивость этих составов смесей. Степень окисленности НП алюминия в смесях с ростом его содержания проходила через максимум 64,83 % для смесей с TiO_2 и 61,92 % для смесей с ZrO_2 . Максимальная скорость окисления с увеличением содержания НП алюминия в смеси монотонно возрастала до 0,85 мг/мин для смесей с TiO_2 и до 0,34 мг/мин для смесей с ZrO_2 . Удельный тепловой эффект сгорания алюминия в смесях с TiO_2 с ростом содержания НП алюминия в целом снижался, а в смесях с ZrO_2 – проходил через максимум 9708 Дж/г.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов сгорания смесей НП алюминия с диоксидами титана и циркония приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа

Обозначение образца	Содержание НП алюминия в образце, мас. %	Содержание TiN в продуктах сгорания, отн. %	Обозначение образца	Содержание НП алюминия в образце, мас. %	Содержание ZrN в продуктах сгорания, отн. %
Смеси нанопорошка алюминия с диоксидом титана			Смеси нанопорошка алюминия с диоксидом циркония		
Ti-1	11,1	0	Zr-1	11,1	0
Ti-2	20,0	51,5	Zr-2	20,0	48,8
Ti-3	33,3	54,1	Zr-3	33,3	76,8
Ti-4	42,9	48,2	Zr-4	42,9	83,7
Ti-5	50,0	51,1	Zr-5	50,0	76,3
Ti-6	55,6	42,1	Zr-6	55,6	73,5
Ti-7	66,7	36,5	Zr-7	66,7	67,3

Процесс горения НП алюминия и его смесей протекал в две стадии, при этом нитридообразование происходило на второй (высокотемпературной) стадии [8]. Согласно РФА в состав продуктов сгорания смесей НП алюминия и диоксидов входили следующие соединения: нитрид титана/циркония, нитрид алюминия, гамма-оксид алюминия, несгоревшие НП алюминия и соответствующий диоксид. Распределение частиц продуктов сгорания по диаметру имело максимум в области менее 1 мкм, т.е. полученные нитридсодержащие продукты – это субмикронные порошки. Максимальный выход нитрида титана наблюдался для образца Ti-3 и достигал 54,1 %, а также для образца Ti-5 – 51,1 % (табл. 2). Вместе с тем, для этих образцов тепловой эффект окисления алюминия на первой стадии был ниже, чем для образцов Ti-1, Ti-2 и Ti-4. Вероятно, эти результаты связаны между собой, поскольку стандартная энтальпия образования оксида титана имеет более низкое значение (–943,90 кДж/моль), чем стандартная энтальпия образования нитрида титана (– 337,82 кДж/моль). Максимальный выход нитрида циркония наблюдался для образца Zr-4 и составлял 83,7 %. Для данного образца тепловой эффект окисления алюминия на первой стадии ниже, чем для образцов Zr-3 и Zr-5, что также может быть связано с энтальпией образования оксида циркония (– 1100,60 кДж/моль) и нитрида циркония (– 371,05 кДж/моль).

Выводы

1. При сгорании смесей нанопорошка алюминия с диоксидами циркония и титана в воздухе при атмосферном давлении конечные продукты максимально содержали в виде самостоятельных кристаллических фаз: нитрида титана – 54,1 %, нитрида циркония – 83,7 %.

2. Экспериментально показано, что максимальный тепловой эффект (обр. Ti-4 и обр. Zr-3) не соответствует получению продуктов сгорания соответствующих смесей с максимальным выходом нитридов.

3. Согласно полученным результатам увеличение доли нитридов в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония привело к снижению величины теплового эффекта, что объясняется большей величиной энтальпии образования нитридов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05385.

Литература

1. Высокотемпературные материалы / В.П. Елютин, В.И. Костиков, Б.С. Лысов и др. – М.: Металлургия, 1973. – 464 с.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58 – 62.
3. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. – 274 с.

4. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др. М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
5. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157 – 170.
6. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь – М.: Недра, 1987. – 494 с.
7. <http://univerxim.ru/>
8. Il'in A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O. Growth of Aluminum Nitride Single Crystals under Thermal Explosion Conditions // Technical Physics Letters. – 2011. – Vol. 37. – No. 10. – P. 965 – 966.
9. Ilyin A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V. The Influence of Aluminium Nanopowder Density on the Structure and Properties of its Combustion Products in Air // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 685. – P. 521 – 524.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

А.В. Томшина, С.В. Эрдман

Научный руководитель доцент С.В. Эрдман

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Потребности в вяжущих строительных материалах для индивидуального строительства в настоящее время возрастают. Разработка вяжущих и изделий на их основе с использованием природного сырья – новое направление в исследованиях, как в химии, так и в технологии вяжущих строительных материалов [3].

Из-за современных проблем строительного комплекса должны совершенствоваться существующие технологические процессы и создаваться новые, и также должно быть направлено на разработку и производство эффективных и конкурентно-способных строительных материалов, изделий и конструкций при минимальном использовании местных и нетрадиционных видов природного сырья [1].

Объектами исследования являются магнезит Савинского месторождения и золошлаковые материалы Северной ТЭС.

Известно, что топливно-сжигательные установки ТЭС ежегодно производят огромные количества золы, загрязняющей почву и воду регионов. Поэтому использование золы в качестве добавки к магнезиальным вяжущим дает возможность не только эффективно использовать для улучшения прочности и повышения водостойкости, но и улучшить экологическую ситуацию [2].

Таблица 1

Активность каустического магнезита от температуры обжига

Температура обжига, °С	Активность, %
400	32,66
500	35,48
600	38,51
700	41,33
800	77,62
900	67,94
1000	65,72

По результатам, представленным в таблице видно, что каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, содержит наибольшее количество активного оксида магния (77,62%). Следовательно, прочность изделий на основе каустического магнезита, прокаленного при 800 °С, будет максимальной. Для дальнейших исследований будет использоваться данный магнезит.

Таблица 2

Изменение удельной поверхности от температуры обжига

Исходный магнезит	Т _{обж} , °С					
	400	500	600	700	800	1000
	S _{уд} , м ² / г					
1,3	1,458	2,293	5,424	19,534	24,106	2,278

По результатам определения удельной поверхности видно, что каустический магнезит, обожженный при температуре 800 °С, обладает наибольшей удельной поверхностью. То есть, данный результат подтверждает, что каустический магнезит, обожженный при 800 °С обладает наилучшими активными свойствами.