

УДК 661.84:66.091

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Н. Аврамчик, Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, К.А. Болгару*

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

*Томский политехнический университет

E-mail: liudnik@yandex.ru

В системе кальций–азот проведены термодинамические расчеты адиабатических температур ($T_{ад}$) и состава продуктов взаимодействия в зависимости от давления азота и количества введённой в исходную смесь добавки нитрида кальция. Показано, что $T_{ад}$ ограничена диссоциацией нитрида кальция. Рост давления, подавляя диссоциацию, повышает расчётную температуру. Экспериментально изучены зависимости скорости горения и усвоения азота кальцием от давления азота и формы исходного кальция (стружка, гранулы). Установлено, что стружка кальция является более активным исходным компонентом, чем гранулы. Конечный продукт формируется в виде слитка при давлении азота не менее 4 МПа при сжигании стружки и 6 МПа – при сжигании гранул кальция.

Ключевые слова:

Нитрид кальция, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, адиабатическая температура, равновесный состав, скорость горения.

Key words:

Calcium nitride, self-propagating high-temperature synthesis, adiabatic temperature, equilibrium composition, combustion speed.

Нитрид кальция – типичная соль с ионным типом связи [1]. Его используют как компонент нитридной керамики функционального назначения [2]. Нитрид кальция применяется также в качестве нитридирующей добавки, которая одновременно играет роль восстановителя. В этом качестве Ca_3N_2 представляет интерес для синтеза тугоплавких нитридов и может быть использован в химической технологии производства как нитридов переходных металлов, так и нитридного ядерного топлива. Высокая теплота образования Ca_3N_2 из элементов (431,8 кДж/моль) позволяет получать его сжиганием кальция в газообразном азоте (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – СВС). Исходные компоненты для процесса СВС не относятся ни к дорогим, ни к дефицитным. Так, металлический кальций широко используется как восстановитель при получении металлов для атомной техники, РЗЭ и переходных металлов с высоким сродством к кислороду [3, 4]. Однако закономерности синтеза Ca_3N_2 в режиме СВС не исследованы.

Цель работы – получение Ca_3N_2 СВС-методом, определение зависимости скорости горения и усвоения азота от давления N_2 и формы исходного кальция (стружка, гранулы).

Эксперименты проведены в толстостенном химическом реакторе (рис. 1), известном как «бомба постоянного давления Б150» [5]. Его конструкция позволяет изучать процессы горения при давлении газовой среды до $P=15$ МПа.

Исходные компоненты – кальций металлический ТУ 95-824-88 в форме стружки либо круглых гранул, диаметр которых 0,5...1,0 мм, газ азот ГОСТ 9293-74. Исследования проведены на прессованных цилиндрических образцах диаметром $\varnothing=20$ мм, высотой $h=28...35$ мм. Стружка кальция

прессовалась до относительной плотности 51...59 %, гранулы – до относительной плотности 77...84 %. Образцы с меньшей плотностью не обладали достаточной механической прочностью и поэтому не использовались. Степень азотирования (η) рассчитывалась по привесу образцов после сгорания. Состав фаз определяли на дифрактометре ДРОН-УМ1, излучение CoK_{α} .

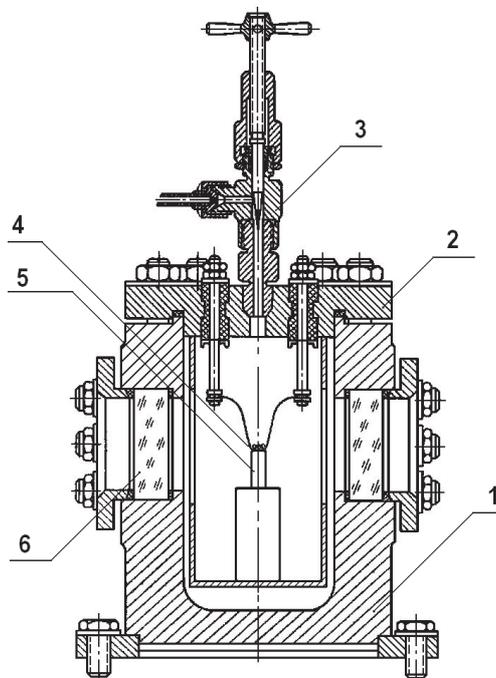


Рис. 1. Бомба постоянного давления Б150: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – вентиль газовой магистрали; 4 – поджигающая электроспираль; 5 – цилиндрический образец; 6 – окно

Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесного состава продуктов синтеза при $T_{ад}$ были выполнены с использованием программного комплекса ТЕРРА [6].

Расчет адиабатической температуры процесса важен для понимания возможности его осуществления в режиме СВС. Из практики работы известно, что, как правило, реализовать процесс СВС можно, если $T_{ад} > 2000$ К. Расчеты показали, что $T_{ад}$ горения Ca в N_2 ограничена температурой диссоциации Ca_3N_2 на элементы и превышает 2000 К при величинах давления $P \geq 0,3$ МПа. Повышение давления подавляет диссоциацию, что приводит к росту $T_{ад}$. Введение конечного продукта снижает термичность процесса, что также уменьшает диссоциацию Ca_3N_2 . При этом $T_{ад}$ остается выше 2000 К вплоть до степени разбавления 40 % (рис. 2).

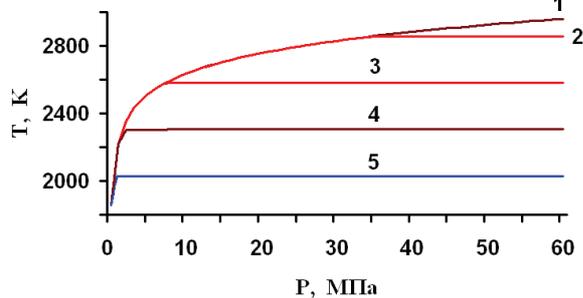


Рис. 2. Расчетная $T_{ад}$ горения составов $(1-x)(3Ca+N_2)+xCa_3N_2$ в зависимости от давления и от степени разбавления: 1) $x=0$; 2) $x=0,1$; 3) $x=0,2$; 4) $x=0,3$; 5) $x=0,4$.

Расчетные значения температур указывают на принципиальную возможность осуществления процесса СВС даже при некотором разбавлении кальция его нитридом. Однако и стружка, и гранулы кальция являются грубодисперсными компонентами, что приводит к торможению азотирования из-за диффузионных затруднений транспорта азота через слой продукта. Поэтому при изучении на практике процесса азотирования кальция в режиме горения разбавление реакционной смеси продуктом реакции не применялось. Экспериментально установлено, что стружка кальция является более активным исходным компонентом, чем гранулы.

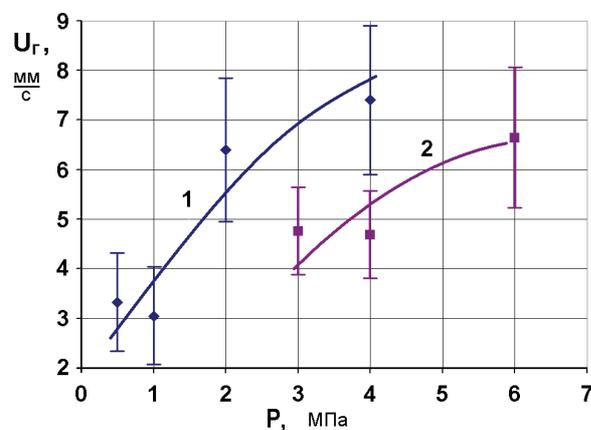


Рис. 3. Средняя скорость горения (U) и степень азотирования (η) при горении Ca в N_2 : 1 – стружка; 2 – гранулы кальция

Устойчивое горение стружки кальция в азоте начинается при давлении $P \geq 0,5$ МПа, в то время как для гранул необходимо давление $P \geq 3$ МПа. Рост скорости горения при росте давления хорошо коррелирует с увеличением степени азотирования (рис. 3).

Температура плавления Ca_3N_2 равна 1468 К [7]. Установлено, что при давлении азота менее 3 МПа конечный продукт в виде слитка не формируется, что указывает на недостаточно высокую температуру горения в этих условиях. Причинами невысокой T_f являются неполная степень азотирования при указанных давлениях и теплопотери. Хорошо сформированный в процессе СВС слиток продукта получен при давлениях $P \geq 4$ МПа для стружки и $P \geq 6$ МПа для гранул кальция.

Вопрос о скорости протекания процесса гидролиза Ca_3N_2 на воздухе представляет практический интерес. Слитки конечного продукта измельчались вручную в фарфоровой ступке до консистенции порошка в течение 5 мин. Затем проводили съемки на рентгеновском дифрактометре. Экспериментальные данные по изменению фазового состава порошка полученного продукта в зависимости от времени приведены на рис. 4.

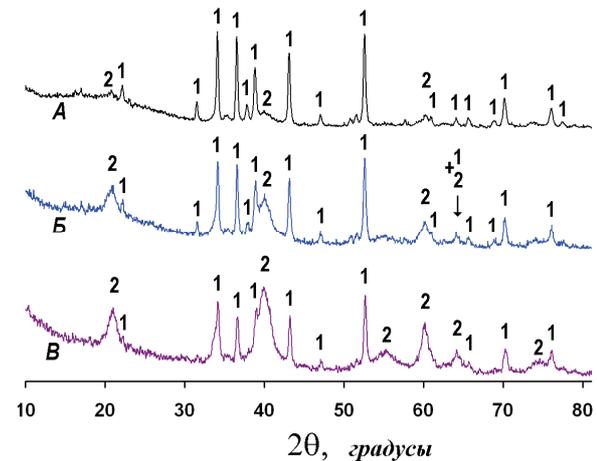
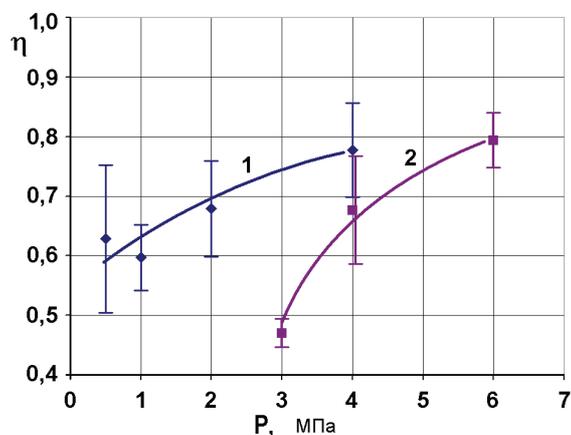


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм продукта сгорания Ca в N_2 . Съемки после синтеза: А – через 5 мин.; Б – через 1 ч; В – через 2 ч. Рефлексы: 1 – Ca_3N_2 ; 2 – $Ca(OH)_2$



Из рисунка видно, что рефлексы на рентгенограммах относятся только к двум фазам: Ca_3N_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Доля последней с течением времени увеличивается. Но даже на первой рентгенограмме (А), съемки которой сделаны сразу после измельчения, явно видны рефлексы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рефлексов металлического кальция не выявлено. Это указывает на тот факт, что время измельчения продукта при комнатной температуре и обычной влажности воздуха оказывается достаточным для взаимодействия непрореагировавшего в процессе СВС кальция с атмосферной влагой и образования из него гидроксида. Из приведенных данных следует, что контакт полученного продукта с воздухом должен быть исключен. Учитывая высокую скорость процесса взаимодействия Ca_3N_2 с атмосферной вла-

гой, работы с ним следует проводить в сухих перчаточных боксах.

Выводы

1. Сжиганием в азоте металлического кальция получен Ca_3N_2 как из стружки, так и из гранул кальция.
2. Устойчивое горение стружки кальция в азоте начинается при давлении $P_{\text{N}_2} \geq 0,5$ МПа, в то время как для гранул необходимо давление азота $P_{\text{N}_2} \geq 3$ МПа.
3. Слиток продукта формируется при давлении $P_{\text{N}_2} \geq 4$ МПа при сжигании стружки кальция и $P_{\text{N}_2} \geq 6$ МПа при сжигании гранул, при этом степень азотирования составляет около 80 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00962а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 378 с.
2. Пальгуйев С.Ф., Лесунова Р.П., Бурмакин Е.И., Коровенкова Е.С. Электрохимические свойства нитридных фаз в системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca}_3\text{N}_2$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Ca}_3\text{N}_2$ // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 812–816.
3. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
4. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн. Кн. 1 / Коровин С.С., Зиминая Г.В., Резник А.М. и др. / под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСиС, 1996. – 376 с.
5. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 227 с.
6. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: Матер. III Междунар. симп. – Алматы: Изд-во Казахского национального ун-та, 2005. – С. 52–57.
7. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 1280 с.

Поступила: 29.12.2012 г.