

УДК 544.45

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ АЗОТА ВОЗДУХА

А.П. Ильин, Л.О. Роот

Томский политехнический университет
E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Установлено, что при высокотемпературном горении в воздухе порошкообразных металлов, бора и кремния, смесей порошка алюминия с простыми веществами, оксидами и солями образуются нитриды в качестве самостоятельных кристаллических фаз. На основании результатов дифференциального термического анализа нанопорошка алюминия в различных газовых средах сделано предположение, что формирование нитридов связано со снижением активности кислорода воздуха за счет действия собственного излучения горящего порошка, переводящего фотохимически триплетный кислород в валентно-неактивное синглетное состояние. Следствием этих процессов и является образование нитридов металлов, бора и кремния, содержание которых в продуктах сгорания составляет 30...80 мас. %.

Ключевые слова:

Порошкообразные материалы, азот, кислород, реакционная способность, высокотемпературное горение, излучение, продукты сгорания, нитрид.

Key words:

Powdered materials, nitrogen, oxygen, reactivity, high-temperature combustion, radiation, combustion products, nitride.

Введение

Существование научных направлений и школ отечественных и зарубежных ученых позволяет решать многие фундаментальные и практические проблемы, но, вместе с тем, усиление научной идеологии не дает возможности шире рассмотреть многие научные направления. Долгое время (с 40-х гг. прошлого века) считалось, что металлы (алюминий, титан, цирконий и другие) при сгорании в воздухе образуют оксиды, а азот является химически инертным веществом. Согласно экспериментальным данным, конечным продуктом сгорания порошкообразного алюминия в воздухе является оксид алюминия [1].

Возможность образования нитридов допускалась только в качестве промежуточных веществ, обязательно доокисляющихся до оксидов, кроме того, согласно термодинамическим расчетам, окисление алюминия в воздухе должно протекать до оксида [2]. Тем не менее, при тщательном изучении конечных продуктов сгорания нанопорошка (НП) алюминия и других порошкообразных металлов выяснилось, что нитриды образуются в качестве самостоятельных кристаллических фаз [3].

Позднее в цикле экспериментальных работ установлено присутствие самостоятельных фаз нитридов металлов, бора и кремния в продуктах сго-

рания порошков алюминия, титана, циркония, сплава цирконий (80 % циркония), бора и смесей НП алюминия с простыми веществами (углерод, кремний, и др.), с оксидами (титана, циркония, гафния, тантала) и солями (силикатами, карбонатами, фосфатами) [4, 5]. Содержание нитридов в продуктах сгорания составляло от 30 до 80 мас. %: как правило, нитриды были представлены 100%-ми рефлексами на рентгенограммах, как в случае продуктов сгорания НП алюминия (рис. 1).

Также актуальным является исследование реакционной способности кислорода, азота, а также их смесей: эти газы широко используются в промышленных технологиях, они участвуют в дыхательных и в других биологических процессах [6]. Азот используется в качестве защитной среды в производстве алюминия, титана, ванадия и других металлов, а также в органическом синтезе. Азот и кислород участвовали в формировании атмосферы Земли и в трансформировании природных материалов [7]. Эти элементы и их реакционную способность необходимо изучать при исследовании химии планетных атмосфер. Реакционная способность порошкообразного алюминия изучена достаточно хорошо в связи с его использованием в ракетных топливах и в пиротехнике [8].

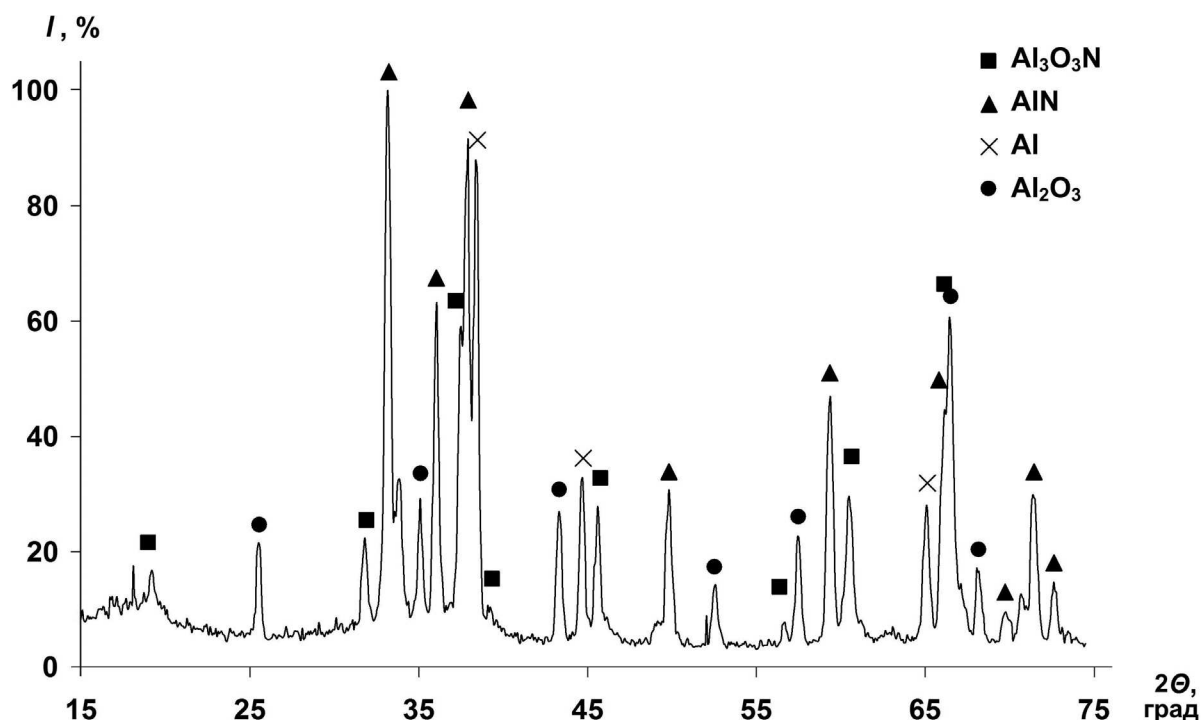


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Таким образом, получение нитридов является новым направлением в синтезе нитридсодержащих керамических материалов и, в то же время, нитридообразование даже на промежуточных стадиях горения ракетных топлив ухудшает их характеристики, а также снижает энергетические возможности металлизированных взрывчатых веществ (гексогена, октогена) [9].

Стабилизация нитридов в воздухе объяснялась кинетическим торможением процесса окисления нитридов кислородом, который термодинамически разрешен [2]. Предложенный ранее механизм образования нитрида алюминия был разработан в соответствии с состоянием системы Al-O-N с ростом температуры и позволял объяснить образование нитрида и его стабилизацию, а также колебательные высокотемпературные процессы при горении [5]. В то же время, некоторые экспериментальные результаты с помощью этого механизма не могли быть объяснены, например, отсутствие нитевидных кристаллов при сгорании порошков титана и циркония [4], преимущественное химическое связывание азота воздуха на промежуточных стадиях горения: соотношение нитрида и оксида алюминия в них составляло 5,5:1 [5].

Процесс горения порошкообразных металлов, как правило, протекает в две стадии: низкотемпературную (до 1200 °C) с многократным прохождением тепловых волн по образцу и высокотемпературную (2200...2200 °C), характеризующуюся колебательными процессами: повышением и понижением скорости прироста массы и соответствующим увеличением и снижением яркости свечения образца [10].

При прерывании горения на первой и второй стадиях установлено, что химическое связывание азота воздуха происходит на высокотемпературной стадии. Если предположить, что при повышении температуры реакционная способность кислорода и азота должна расти симбатно, то должен образовываться гомогенный продукт — оксинитрид (например, $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$) [11].

Анализ продуктов сгорания позволил сделать следующее заключение. Для формирования самостоятельной кристаллической фазы нитридов необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: взаимодействие алюминия должно происходить только с азотом, а не с кислородом, и протекать в определенном объеме пространства, в течение определенного времени, т. е. должно быть локализовано. Это действительно имеет место при горении и экспериментально подтверждено. Прерывание горения НП алюминия при высокой температуре показало, что на этой стадии достигается превышение выхода нитрида над выходом оксида в 5,0...5,5 раз [11].

Возможность протекания процесса в режиме фильтрационного горения с образованием фаз нитридов также была проверена экспериментально. НП алюминия помещали в кварцевую трубку и сжигали в потоке воздуха. В продуктах сгорания содержание нитрида алюминия снизилось лишь на 2 мас. %, т. е. в условиях сжигания в свободном сыпанном виде при свободном доступе воздуха и в течение достаточно длительного времени (1...2 мин) фильтрационного горения не наблюдалось. Специально анализировали различные слои продуктов сгорания в протяженных образцах и также не об-

наружили признаков фильтрационного горения. Скорость горения в воздухе НП алюминия и выход нитрида алюминия слабо зависят от давления [12].

Таким образом, косвенными экспериментальными результатами установлено, что формирование нитридов при горении происходит не обязательно из газовой фазы: тугоплавкие нитриды титана, циркония и других металлов образуются по реакции газ-твердое тело с сохранением размеров и других признаков исходного металла. Также подтверждением снижения реакционной способности кислорода является сам факт образования нитридов при высокотемпературном горении и преимущественное химическое связывание азота воздуха, на что указывает соотношение $[AlN]:[Al_2O_3]$, достигающее 5,5:1 в промежуточных продуктах.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое обоснование высокотемпературного химического связывания азота при горении нанопорошка алюминия в воздухе на основании исследования реакционной способности азота с кислородом при высоких температурах.

Для достижения цели в работе использовали метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором нагрев образцов НП алюминия происходит до начала его реакции и последующего саморазогрева за счет тепла химической реакции. В этом случае использовали модельные смеси газов: аргон + кислород (18 об. %), азот + кислород (18 об. %) и чистый азот. Смеси газов готовили путем добавления газа из баллона с более высоким давлением в баллон с более низким давлением. Расчет проводили по уравнению Менделеева–Клапейрона.

Для повышения чувствительности метода ДТА в работе использовали относительно большие навески НП алюминия (~50 мг). При большей массе навески достигается более высокая температура, что приводит к нежелательным последствиям: сгоранию платинового тигля, взаимодействию паров алюминия с алундовым тиглем и его разрушению и т. д. Для исследования использовали дериватограф Q-1500D, нагрев образца НП со скоростью 10 град/мин проводили в потоке смесей газов.

Для получения продуктов сгорания НП алюминия в воздухе готовили навески исходного НП массой 2...4 г и инициировали их горение с помощью нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током.

Результаты экспериментов

1. Реакционная способность азота. Процесс нагревания НП алюминия проводили в ячейке термоанализатора SDT Q 600 в потоке азота квалификации «ос. ч.», масса образца — 10 мг, скорость нагрева — 10 град/мин (рис. 2).

2. Реакционная способность кислорода. Горение НП алюминия в чистом кислороде сопровождается взрывом, поэтому для снижения скорости горения в экспериментах использовали смеси кислорода (18 об. %) с аргонном и кислорода (18 об. %) с азотом. Дериватограммы представлены на рис. 3.

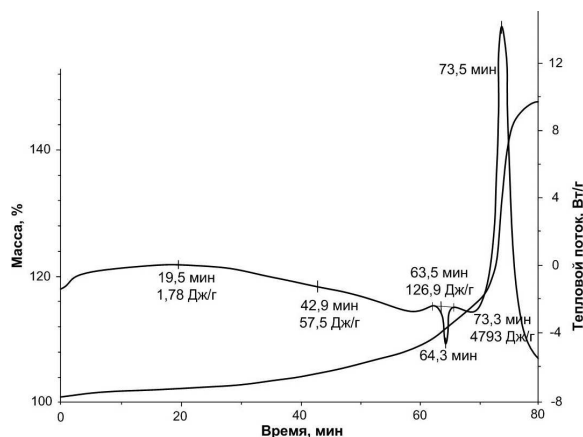


Рис. 2. Термограмма нанопорошка алюминия в атмосфере азота

Согласно полученным результатам, процесс окисления НП кислородом в смеси с аргонном протекал быстрее, чем в смеси с азотом, что заметно по скорости прироста массы (ТГ зависимости, рис. 3). В то же время, в обоих случаях на дериватограмме наблюдали колебательные процессы при высокой температуре. Длительность одного колебательного цикла не превышала 4 мин, всего наблюдали максимально 5 циклов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что неплавное изменение реакционной способности смесей кислорода с аргонном и с азотом (воздух) (рис. 3) связано только с участием кислорода, а для азота без кислорода процесс взаимодействия протекал плавно (рис. 2). Участие аргона в процессе горения маловероятно [13].

Обсуждение

Азот при нормальных условиях химически инертен и не взаимодействует с металлами, за исключением лития, с которым уже при комнатной температуре образует нитриды. В молекуле азота имеет место тройная связь: σ - и две π -связи. Особенностью структуры молекулы азота является высокая поляризуемость химической связи: две π -связи, характеризующиеся областями с повышенной электронной плотностью, находящейся вне прямой, соединяющей ядра атомов, легко поляризуются под действием реагентов. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам связь неустойчива, что подтверждает высокое поляризующее действие ионов Li^+ , приводящее к образованию нитридов при комнатной температуре [14].

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях высока и связана с особенностями электронной структуры молекулы O_2 [15]. Молекула кислорода в условиях, близких к стандартным, является бирадикалом, т. е. парамагнитна, порядок связи равен 2. Радикалы обладают высокой реакционной способностью: их химическое взаимодействие протекает при низкой энергии активации. Поэтому кислород в стандартных условиях имеет преимущество в реакционной спо-

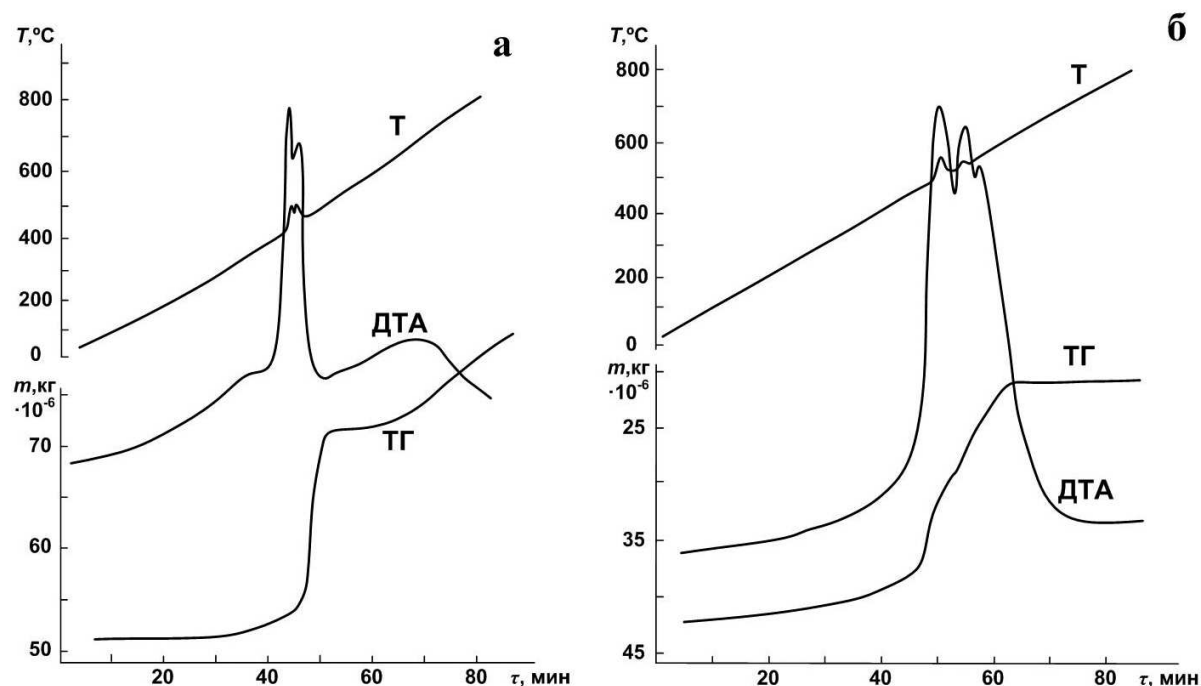


Рис. 3. Дериватограммы нанопорошка алюминия в смесях кислорода с аргоном и с азотом (скорость нагрева – 10 град/мин, ТГ – 50 мг, ДТА – 1/15): а) смесь с аргоном, содержание кислорода 18 об. %, масса образца – 50,4 мг, степень окисленности образца – 41,9 %; б) смесь с азотом, содержание кислорода 18 об. %, масса образца – 49,9 мг, степень окисленности образца – 41,1 %

способности перед молекулой азота, к тому же энергия разрыва связи в молекуле O_2 составляет 493 кДж/моль, что в 2 раза меньше энергии диссоциации молекулы N_2 (940 кДж/моль), порядок связи в которой равен 3. Даже при 3000 °С степень диссоциации молекул азота достигает всего 0,1 %.

В настоящей работе в качестве гипотезы предложено обоснование высокотемпературного химического связывания азота воздуха с формированием и стабилизацией фазы нитрида алюминия, исходя из общих представлений о реакционной способности веществ.

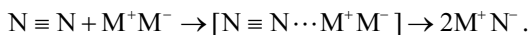
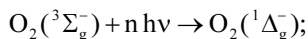
В общем виде скорость (константа скорости) химической реакции зависит от температуры, энергии активации и энтропии активации следующим образом [2, 6, 16]:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}},$$

где Z – в первом приближении общее число столкновений между молекулами; E_a – энергия активации; ΔS_a – энтропия активации; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная. Это уравнение отражает вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь энергию, до

статочную для взаимодействия ($e^{-\frac{E_a}{RT}}$) и вероятность столкнувшихся молекул в благоприятной для реакции ориентации в момент соударения ($e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$). Схема, отражающая взаимодействие НП алюминия с кислородом в триплетном и синглетном состояниях, приведена на рис. 4.

Молекула кислорода при действии электромагнитного излучения и высоких температур может переходить из парамагнитного триплетного состояния $O_2(^3\Sigma_g^-)$ в синглетное состояние $O_2(^1\Delta_g^-)$, вероятно, таким образом, энтальпия кислорода возрастает, с чем многие ученые связывают понижение энергии активации в реакциях с участием синглетного кислорода [17]. Но перевод кислорода из триплетного состояния в синглетное – это перевод его из валентно-активного состояния в неактивное [16], что повышает энтропию активации [18] и в целом энергию активации реакций с участием синглетного кислорода (рис. 4). Как установлено, время жизни синглетного кислорода при комнатной температуре превышает десятки минут [19]. В условиях горения время жизни синглетного кислорода сокращается и составляет ~2 мин, что достаточно для осуществления реакции НП алюминия с азотом без участия кислорода при высоких температурах. Вероятно, что при высоких температурах квантовые химические запреты на прямой переход триплетного кислорода в синглетное состояние снимаются [17]. Следовательно, формирование нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [18]. Таким образом, собственное излучение горящего образца, сопровождающее процесс горения, снижает активность кислорода, а азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью (рис. 2) [15]:



Состояние $\text{O}_2(^1\Delta_g^-)$ вырождено и характеризуется временем полураспада 72 мин в условиях близких к стандартным [19]. Таким образом, дезактивация кислорода за счет излучения горящего НП продолжительна и охватывает значительный объем окружающего воздуха.

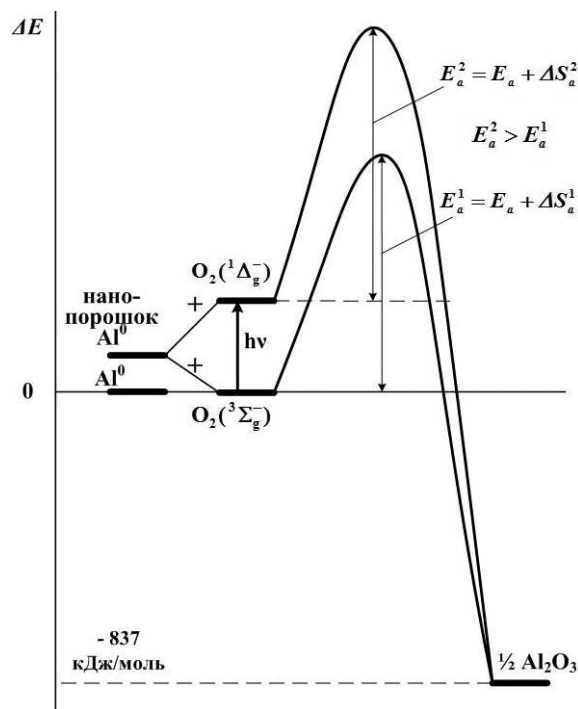


Рис. 4. Схема предполагаемых процессов окисления нанопорошка алюминия кислородом в синглетном и триплетном состояниях

Установленные закономерности высокотемпературного химического связывания азота в при-

сутствии кислорода коренным образом изменяют существующие представления о реакционной способности веществ и могут быть отнесены к ранее неизвестному явлению. С учетом этого явления необходимо пересмотреть модели горения топлив и возможность неучастия кислорода, влияние этого процесса на длительность горения и на другие макрокинетические параметры. В то же время, в материаловедении явление открывает новое направление: синтез тугоплавких нитридов сжиганием порошкообразных металлов и их смесей в воздухе. Разработан замкнутый цикл и проведен синтез аммиака с использованием нитрида алюминия, полученного при сгорании порошкообразного алюминия в воздухе: себестоимость аммиака по предложенному способу в 2 раза ниже, чем в существующем промышленном способе по Габеру [20].

Выводы

1. Реакционная способность кислорода и азота воздуха при 1800...2400 °С изменяется, согласно предложенной гипотезе, за счет фотохимической дезактивации кислорода — триплет-синглетного перехода и снижения его реакционной способности (переход в валентно-неактивное состояние). В то же время, реакционная способность азота воздуха с повышением температуры плавно возрастает, и он взаимодействует с алюминием, образуя нитриды. Содержание нитридов в конечных продуктах сгорания алюминия в воздухе составляет 40...80 мас. %.
2. Предлагаемый механизм образования и стабилизации нитридов в воздухе, включающий стадию фотохимической дезактивации кислорода, позволяет объяснить имеющийся экспериментальный материал по формированию кристаллических фаз нитридов при высоких температурах и не противоречит законам термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972. — 294 с.
2. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19. — № 3. — С. 22–29.
3. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / Ильин А.П., Проскуровская Л.Т.; Томск. политехн. ин-т. — Томск, 1988. — Рус. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1988, № 905 хп — Д88.
4. Амеликович Ю.А., Астанкова А.П., Толбанова Л.О., Ильин А.П. Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 64–67.
5. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 2007. — 19 с.
6. Новое в химической фиксации азота: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. — М.: Мир, 1983. — 304 с.
7. Ильин А.П. О возможности образования нитридов в геохимических процессах // Геохимия. — 1993. — № 9. — С. 1371–1374.
8. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. — М.: Химия, 1977. — 320 с.
9. Попенко Е.М., Громов А.А., Шамина Ю.Ю., Ильин А.П. и др. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43. — № 1. — С. 54–59.
10. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26. — № 2. — С. 71–72.
11. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 19–24.
12. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.

13. Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 32 с.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
15. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
16. Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 6. – С. 490–494.
17. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. – М.: Наука, 1976 – 192 с.
18. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.
19. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.
20. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

Поступила 07.08.2012 г.

УДК 544.016.2:543.572.3

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТОВ Cu, Ni, Co

Д.А. Пивоваров, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: genchem@mail.ru

Изучены процессы и продукты термического разложения оксалатов Cu, Ni, Co. Установлено, что процесс термораспада происходит в интервале 260...365 °С. Продуктами термического разложения оксалатов в воздухе являются оксиды, а в среде собственных газообразных продуктов термического разложения образуются порошкообразные металлы с примесью оксидов. Дисперсность продуктов термолитиза зависит от размеров и характеристик кристаллов исходных оксалатов.

Ключевые слова:

Оксалаты, термолитиз оксалатов, нанопорошки, термический анализ.

Key words:

Oxalates, thermolysis of oxalates, nanopowders, thermal analysis.

В последние годы интенсивно развивается направление исследований: физика, химия и технология нанопорошков. Согласно современным представлениям нанопорошки представляют собой совокупность частиц с характерным размером частиц от 10 до 100 нм [1]. Нанопорошки применяют для создания подшипников скольжения, обладающих высокими механическими и антифрикционными свойствами, высокоэффективных катализаторов и т. д. Переход к наноструктурированным материалам позволит улучшить свойства традиционных материалов, но технология их производства потребует существенной модернизации. В настоящее время известно множество методов получения нанопорошков (НП) металлов, в то же время, метод, основанный на термическом разложении солей органических кислот, имеет ряд преимуществ: высокую производительность и воспроизводимость, не требует сложного и дорогостоящего оборудования [2]. Вместе с тем проведенные исследования термического разложения оксалатов металлов не дают возможность регулировать дисперсность получаемых частиц, и получать порошки с заданными свойствами [3].

Целью данной работы являлась разработка технологических основ получения субмикронных и наноструктурированных порошков металлов Cu, Ni, Co и их оксидов при термическом разложении их оксалатов.

Методики эксперимента

Для получения нанопорошков металлов был выбран метод термического разложения оксалатов [3, 4] – солей щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$: оксалатов меди (II) $CuC_2O_4 \cdot 2H_2O$, никеля (II) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, кобальта (II) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Этот метод был выбран в связи с относительно простотой его осуществления и с определенностью состава продуктов и их выхода. В работе использовали химические реактивы марки ч.д.а. Соли получали по обменной реакции между сульфатами соответствующих металлов и оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, в водном растворе при 20 °С:

