

УДК 544.45

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ХИМИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ АЗОТА  
ВОЗДУХА**

А.П. Ильин, Л.О. Роот

Томский политехнический университет  
E-mail: tolbanowa@tpu.ru**Ильин Александр Петрович**,  
д-р физ.-мат. наук, профессор,  
зав. кафедрой общей  
неорганической химии  
Института физики высоких  
технологий ТПУ.

E-mail: genchem@mail.ru

Область научных интересов:  
физическая химия  
наноматериалов, горение,  
взаимодействие энергии  
высокой плотности мощности с  
металлами.**Роот Людмила Олеговна**, канд.  
техн. наук, доцент кафедры  
общей неорганической химии  
Института физики высоких  
технологий ТПУ.

E-mail: tolbanowa@tpu.ru.

Область научных интересов:  
физико-химические свойства  
нанопорошков, химическое  
связывание азота воздуха.

Установлено, что при высокотемпературном горении порошкообразных металлов, бора и кремния, смесей порошка алюминия с простыми веществами, оксидами и солями реакционная способность кислорода снижается. Показано, что снижение активности кислорода воздуха связано с собственным излучением горящего порошка, переводящего фотохимически триплетный кислород в неактивное синглетное состояние. Следствием этих процессов является образование нитридов металлов, бора и кремния, содержание которых в продуктах сгорания составляет 40...80 %.

**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.

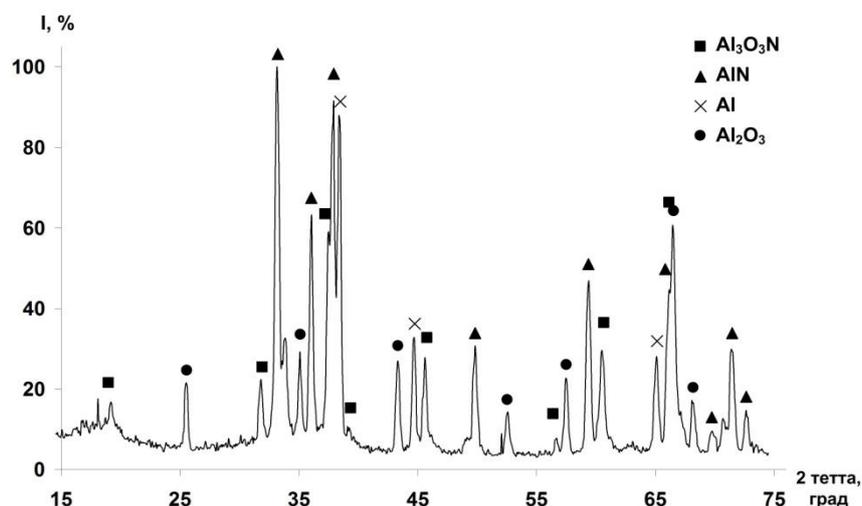
**Введение**

Отсутствие интереса к проблеме высокотемпературного связывания азота воздуха обусловлено устоявшейся точкой зрения, допускающей возможность образования нитридов в качестве лишь промежуточных веществ, но обязательно доокисляющихся до оксидов [1]. Действительно, согласно термодинамическим расчетам окисление алюминия в воздухе должно протекать до оксида [1]. Тем не менее, в цикле экспериментальных работ установлено присутствие самостоятельных фаз нитридов металлов, бора и кремния в продуктах сгорания порошков алюминия, титана, циркония, сплава цинка (80 % циркония), бора и смесей нанопорошка (НП) алюминия с простыми веществами (углерод, кремний, и др.), с оксидами (титана, циркония, гафния, тантала) и солями (силикатами, карбонатами, фосфатами) [2–8]. Содержание нитридов в продуктах сгорания составляло от 30 до 80 мас. %: как правило, нитриды были представлены 100 %-ным рефлексом на рентгенограмме (рисунок). Стабилизация нитридов в воздухе объяснялась кинетическим торможением процесса окисления нитридов кислородом, который термодинамически разрешен [2]. Предложенный механизм образования нитрида алюминия был разработан согласно состоянию системы Al-O-N с ростом температуры и позволял объяснить образование нитрида и его стабилизацию, а также колебательные высокотемпературные процессы при горении [9].

Процесс горения порошкообразных металлов, как правило, протекает в две стадии: низкотемпературную (до 1200 °С) с многократным прохождением тепловых волн по образцу и

высокотемпературную (2200...2200 °C), характеризующуюся однократным прохождением тепловой волны по образцу [3].

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,  $Al_3O_3N$ ) [10].



**Рисунок.** Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Анализ продуктов сгорания позволил сделать следующее заключение. Для формирования самостоятельной кристаллической фазы нитридов необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: взаимодействие алюминия только с азотом, а не с кислородом должно протекать в определенном объеме пространства, в определенное время, 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 [10].

Возможность протекания процесса в режиме фильтрационного горения с образованием фаз нитридов также была проверена экспериментально. Нанопорошок 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 виде конусообразных навесок 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 обнаружили признаков фильтрационного горения.

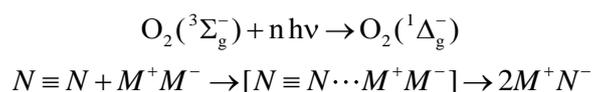
Целью настоящей работы являлось физико-химическое обоснование высокотемпературного химического связывания азота при горении порошкообразных металлов, бора и кремния и их смесей в воздухе на основании исследования реакционной способности смеси азота с кислородом при высоких температурах.

Азот при нормальных условиях химически инертен и не взаимодействует с металлами, за исключением лития и цезия, с которыми уже при комнатной температуре образует нитриды. В молекуле азота имеет место тройная связь:  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи. Особенностью структуры молекулы азота является высокая поляризуемость химической связи, т. е. две  $\pi$ -связи, которые характеризуются областями с повышенной электронной плотностью, находящейся вне прямой,

соединяющей ядра атомов. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам связь  $N \equiv N$  неустойчива, что подтверждает высокое поляризующее действие ионов  $Li^+$  и  $Cs^+$ , приводящее к образованию нитридов [11].

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях высока и связана с особенностями электронной структуры молекулы  $O_2$  [12]. Молекула кислорода является бирадикалом, т. е. парамагнитна, порядок связи равен 2. Радикалы обладают высокой реакционной способностью: их химическое взаимодействие протекает при низкой энергии активации. Поэтому кислород имеет преимущество в реакционной способности перед молекулой азота, к тому же энергия разрыва связей 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 %.

Молекула кислорода при действии электромагнитного излучения и высоких температур может переходить из парамагнитного триплетного состояния  $O_2 (^3\Sigma_g^-)$  в синглетное состояние  $O_2 (^1\Delta_g^-)$ , т. е. формирование нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [13]. Таким образом, собственное излучение горящего образца, сопровождающее процесс горения, снижает активность кислорода, а азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью [12]:



Состояние  $O_2 (^1\Delta_g^-)$  вырождено и характеризуется временем полураспада 72 мин [14].

Таким образом, дезактивация кислорода продолжительна и охватывает значительный объем окружающего пространства.

### Результаты экспериментов

Для проверки предложенного механизма были проведены эксперименты по дополнительному переводу триплетного кислорода в синглетное состояние не за счет собственного излучения при горении, а за счет излучения внешнего источника. Для этого использовали ртутно-кварцевую лампу БУВ-30 с максимумом излучения 254 нм. Расстояние от лампы до образца составляло 8 см, что обеспечивало энергетическую освещенность в плоскости образца 0,03 Вт/см<sup>2</sup>. Измерение светового потока проводили с помощью радиационного термостолбика РТ-0589. До инициирования горения нанопорошка алюминия образец конусообразной формы облучали УФ излучением, и продолжали облучать до прекращения свечения горящего образца. Продукты сгорания НП алюминия после полного охлаждения измельчали в агатовой ступе и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА). Для статистики параллельно сжигали по три образца. Согласно РФА сравнение выхода нитрида алюминия по рефлексу 100 %-ной интенсивности показало, что при действии УФ излучения выход нитрида алюминия увеличился с 52,4 до 74,6 мас. %.

Аналогичным образом проводили облучение образцов горящих НП алюминия и его смесей ИК излучением. Излучение трех ламп с йодным циклом мощностью 120 Вт каждая (максимум излучения в ближней ИК области) фокусировали внутри сферы. Для проведения эксперимента сжигали также по три образца НП алюминия и его смеси с грубодисперсным порошком диоксида титана (квалификация «ч.д.а.») с целью увеличения выхода нитрида титана. Воздействие ИК излучения на горящий НП алюминия приводило к дополнительному

нагреву образца на 600 °С и снижению выхода нитрида алюминия на 3...5 мас. % ( $T_{\text{окисл. (AlN)}}=800$  °С). При горении смесей НП алюминия с диоксидом титана образуется нитрид титана – более устойчивый к окислению ( $T_{\text{окисл. (TiN)}}=1400$  °С) [15]. При действии ИК излучения на процесс горения смесей выход нитрида титана увеличился 4...6 мас. %.

### Обсуждение

В результате действия ИК излучения на процесс горения НП алюминия выход нитрида алюминия уменьшился, вероятно, вследствие его недостаточной термической устойчивости, т. к. при облучении продукты сгорания дольше находятся при высокой температуре. При сгорании грубодисперсных порошков цинка, титана, циркония в воздухе в конечных продуктах горения нитевидные кристаллы не наблюдались, но соответствующие нитриды были основными продуктами [16]. Образование нитевидных кристаллов характерно только для порошков алюминия [6]. Во всех случаях процесс горения сопровождался ярким свечением, которое снижало активность кислорода. Согласно электронной структуре молекулы кислорода, ее перевод в синглетное состояние, возможно, происходит при действии собственного теплового потока за счет многоквантовых процессов [13].

### Выводы

1. Реакционная способность кислорода и азота воздуха при температурах 1800...2400 °С изменяется за счет фотохимической дезактивации кислорода – триплет-синглетного перехода и снижения его реакционной способности. В то же время азот воздуха при взаимодействии с металлами образует нитриды. Содержание нитридов в конечных продуктах сгорания составляет 40...80 мас. %.
2. Предлагаемый фотохимический механизм позволяет объяснить имеющийся фактический материал по формированию кристаллических фаз нитридов при высоких температурах и не противоречит законам термодинамики.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1988, № 905-хп – 88 с.
3. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.
4. Ильин А.П. О возможности образования нитридов в геохимических процессах // Геохимия. – 1993. – № 9. – С. 1371–1374.
5. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 33. – № 2. – С. 108–110.
6. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

7. Амелькович Ю.А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
8. Ильин А.П., Толбанова Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 80–85.
9. 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.
10. 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.
11. Новое в химической фиксации азота / под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. – М.: Мир, 1963. – 259 с.
12. Физическая энциклопедия. Т. 1 / под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 32.
13. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.
14. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.
15. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 320 с.
16. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

Поступила 08.11.2011 г.