

УДК 536.462:542.913-977

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

А. Н. Аврамчик, Б. Ш. Браверман, Ю. М. Максимов, Л. Н. Чухломина

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
combustion2005@yandex.ru

Показана возможность получения тугоплавкого нитрида титана TiN в кальциетермическом процессе. Изучена зависимость температуры и скорости горения от давления азота. Обнаружено явление сверхадиабатического разогрева при горении системы Ca—TiO₂—N₂.

Ключевые слова: тугоплавкие нитриды, кальциетермический процесс, сверхадиабатический разогрев.

ВВЕДЕНИЕ

Кальциетермическое восстановление применяется для получения металлов, имеющих высокое сродство к кислороду [1, 2]. Представляет интерес использование кальциетермического восстановления оксидов в среде азота для синтеза тугоплавких нитридов, включая UN и PuN, в связи с ключевой ролью последних в создании перспективного топлива для ядерной энергетики. Возможности этого процесса, его физико-химические особенности желательны изучать не на системах, обладающих выраженной радиоактивностью, а на нетоксичных имитаторах. Имитаторами UN и PuN могут служить ZrN и TiN, так как термодинамические свойства исходных диоксидов и нитридов этих металлов близки. Расчеты показали, что процессы химического взаимодействия в системах Ca—TiO₂(ZrO₂)—N₂ достаточно экзотермичны, чтобы протекать в режиме горения [3]. Однако горение подобных систем не изучалось. Наиболее важным параметром процесса является температура горения, так как именно от нее зависят скорость химических реакций и равновесный состав продуктов. Цель работы — на примере системы Ca—TiO₂—N₂ доказать возможность получения этим методом нитрида титана, выступающего аналогом других тугоплавких нитридов, и изучить зависимость температуры горения от давления азота.

Исходными компонентами были кальций гранулированный с диаметром гранул до 2 мм,

азот и пигментный диоксид титана (структура анатаза). Кальций для восстановления TiO₂ вводили с избытком 70 %. Избыток восстановителя является обычной практикой в технологии кальциетермии. Горение изучали на образцах диаметром 30 мм и высотой 60 мм в установке постоянного объема при давлении азота до 6 МПа, плотность исходной смеси 990 ÷ 1010 кг/м³. Температуру измеряли вольфрам-рениевыми термодарами ВР-5/ВР-20. Среднюю скорость горения определяли по результатам видеосъемки камерой Nikon P510. Расчеты проводили с использованием программы ТЕРРА [4].

Для исследования образцов методом рентгенофазового анализа продукты синтеза отмывали в 10%-м растворе соляной кислоты и в дистиллированной воде для удаления оксида и нитридов кальция, после чего анализировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ (излучение CoK_α).

Измерения показали, что скорость и температура горения коррелируют между собой (рис. 1). Температура превышает расчетные значения адиабатической температуры при избытке кальция 70 %, но находится ниже результатов расчета для стехиометрического состава.

По-видимому, это связано с тем, что реальная система Ca—TiO₂—N₂ не является изолированной. Избыточный кальций, испаряясь, покидает систему, не достигнув температуры максимального адиабатического разогрева. Общая теплоемкость оставшихся продуктов становится меньше, чем было изначально заложено в расчет. Но тепловыделение от химических превращений сохраняется на преж-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00962-а).

© Аврамчик А. Н., Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., 2014.

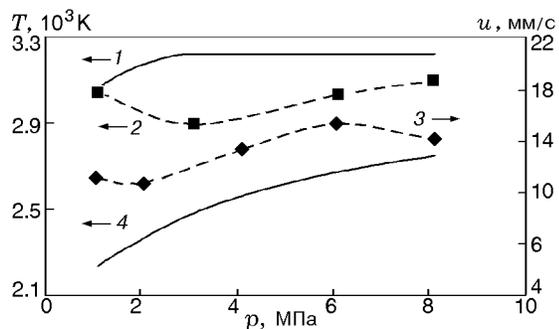


Рис. 1. Зависимость параметров горения от давления N_2 :

1, 4 — расчет адиабатической температуры горения смеси без избытка кальция и с избытком 70 %, 2, 3 — экспериментальные значения максимальной температуры и скорости горения

нем уровне. Температура горения, которую можно рассматривать как отношение выделившегося тепла к осредненной теплоемкости продуктов, в этом случае становится выше расчетной. Причем превышение тем больше, чем ниже температура вынесенного из зоны горения кальция и чем больше кальция покидает зону химических превращений. Рост давления приводит к снижению уноса кальция и приближению максимальной температуры горения к расчетному значению.

Практический интерес представляют продукты горения. В образцах системы $Ca-TiO_2-N_2$, сгоревших при давлении азота 6 МПа, обнаружена только фаза TiN (рис. 2). При аналогичном сжигании системы $Ca-ZrO_2-N_2$ получен ZrN . Все это указывает на возможность синтеза других тугоплавких нитридов этим методом.

Исследование горения системы $Ca-TiO_2-N_2$ показало:

— кальциетермическое восстановление оксида TiO_2 в азоте позволяет в режиме горения получать TiN — аналог других тугоплавких нитридов;

— испарение кальция и унос его паров из зоны горения приводят к увеличению темпера-

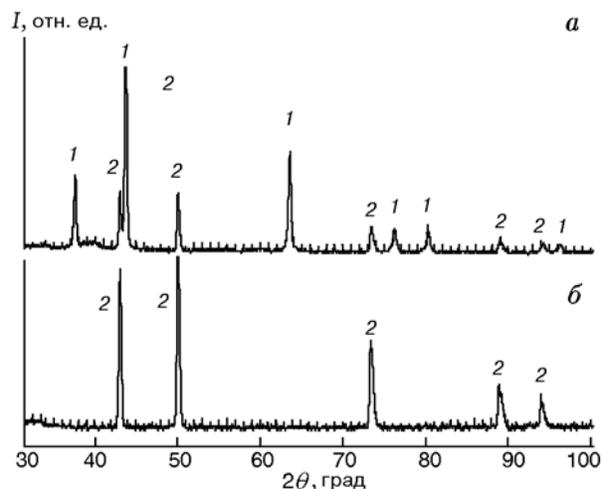


Рис. 2. Рентгенограммы продукта горения системы $Ca-TiO_2-N_2$ до (а) и после (б) кислотной обработки:

1 — рефлексы CaO , 2 — рефлексы TiN

туры горения выше расчетных значений. Подобный сверхадиабатический разогрев следует ожидать и при получении этим способом нитридов других металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Редкоземельные металлы** / под ред. Ф. Х. Спеддинга и А. Х. Даана. — М.: Металлургия, 1965.
2. **Zheng H., Ito H., Okabe T.** Production of titanium powder by the calciothermic reduction of titanium concentrates or ore using the preform reduction process // Mater. Trans. — 2007. — V. 48, N 8. — P. 2244–2251.
3. **Аврамчик А. Н., Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Дедов Н. В.** Синтез нитридов в системах $Ca-TiO_2-N_2$ и $Ca-ZrO_2-N_2$ методом СВС // Огнеупоры и техн. керамика. — 2012. — № 11–12. — С. 15–19.
4. **Трусов Б. Г.** Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: III Междунар. симпоз. — Алматы: Изд-во Казахского нац. ун-та, 2005. — С. 52–57.

Поступила в редакцию 8/X 2013 г.,
в окончательном варианте — 5/XI 2013 г.