

УДК 546.881/.171

УСВОЕНИЕ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ $V_2O_5 + Ca + Ca_3N_2$ В АЗОТЕ

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

*ФГБУН «Томский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,
e-mail: bbraverman@yandex.ru*

Нитриды ванадия получали горением смеси порошков пентаоксида ванадия и кальция в азоте при повышенных давлениях. Максимальные температуры горения превышали 2000 °С. При таких температурах в зоне горения присутствует жидкая фаза, затрудняющая фильтрацию. Однако газовыделение, обусловленное испарением кальция, способствует разрыхлению образца, что позволяет получать ванадий, содержащий до 15,5 % мас. азота. Увеличение давления азота способствует увеличению содержания азота в продукте. Продукт, состоящий из оксида и нитрида кальция и нитридов ванадия, получается пористым. Ситовой анализ порошка полученного после кислотного растворения соединений кальция, показал, что до 80 % частиц имеют размер менее 40 мкм.

Ключевые слова: ванадия оксид, азотирование, кальциетермическое восстановление, температура горения

ABSORPTION OF NITROGEN DURING THE COMBUSTION OF THE $V_2O_5 + Ca + Ca_3N_2$ MIXTURE IN NITROGEN

Braverman B.Sh., Maksimov Yu.M., Avramchik A.N., Chukhlomina L.N.

*Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk,
e-mail: bbraverman@yandex.ru*

Vanadium nitrides were obtained by the combustion of a powder mixture that contained vanadium pentoxide, calcium nitride and calcium at a high pressure under the nitrogen atmosphere. The maximum combustion temperatures were above 2000 °C. There is a liquid phase in a combustion zone at such a temperature, which complicates nitrogen filtration. However, gas release due to calcium evaporation loosens a sample to obtain vanadium containing up to 15,5 % wt. of nitrogen. The increase in pressure leads to the increase in the nitrogen concentration in a product. The combustion products are porous and consist of calcium oxides, calcium nitride and vanadium nitrides. The grain-size analysis of a powder obtained after the acid dissolution of the combustion products demonstrated that about 80 % of particles were less than 40 μm.

Keywords: vanadium oxide, nitriding, calciothermic reduction, combustion temperature

Твердость и жаростойкость нитрида ванадия позволяют рассматривать его в качестве перспективного компонента высокотемпературных композиционных материалов.

Одним из способов получения нитридов ванадия является азотирование порошка ванадия в режиме горения, например метод, изученный в работе [1]. Порошок ванадия может быть получен восстановлением оксидов. В книге [2] описана методика получения порошка ванадия восстановлением при нагреве в печи гидридом кальция оксида V_2O_3 , который получают восстановлением оксида V_2O_5 водородом. Наиболее устойчивый оксид V_2O_5 не может быть использован в этом методе из-за слишком большой величины удельного теплового эффекта реакции его восстановления, что приводит к взрыву.

Возможность получения нитридов металлов из окислов в одном процессе в режиме горения изучена в работе [3], где показано, что нитрид титана, может быть получен при горении смеси оксида титана с кальцием и нитридом кальция в атмосфере азота.

В связи с этим представляло интерес изучить возможность получения нитридов

ванадия из оксида V_2O_5 способом, аналогичным описанному в [3].

Исходными материалами служили: пентаоксид ванадия квалификации Ч по ТУ 6-09-4093-88, производства ЗАО «Вектон», порошок кальция гранулированного с диаметром гранул 0,5–2 мм производства ОАО «Чепецкий механический завод», газ азот повышенной чистоты ГОСТ 9293-74. Исходные порошки смешивали в керамической ступке и помещали в бумажный цилиндрический тигель диаметром 23 мм. Бумажный тигель устанавливали на графитовой подставке в металлический тигель диаметром 40 мм, таким образом, чтобы он не касался стенок. Температуру измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР-5/20. Термопару вводили через боковую поверхность на высоте 20 мм от дна бумажного тигля. Э.д.с. термопары преобразовывали в цифровой вид с помощью АЦП ЛА 20 USB и записывали на компьютер. Сборку с исходной смесью помещали в бомбу постоянного объема, которую заполняли азотом. Зажигание осуществляли спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм, на которую

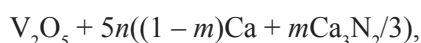
подавали кратковременный импульс тока. Первые эксперименты показали, что использование в качестве восстановителя металлического кальция приводило к образованию большого количества жидкой фазы из-за сильного тепловыделения при горении, материал образца растекался, расплавляя металлический тигель. Продукт невозможно было отделить от тигля. Для снижения температуры, часть кальция в шихте заменяли нитридом кальция, как в [3]. Замена 75 % кальция нитридом Ca_3N_2

фаза, что затрудняет фильтрацию азота. Однако происходившее при этом газовыделение, вызванное испарением кальция, способствует разрыхлению образца. Продукт, состоящий из оксида и нитрида кальция и нитридов ванадия, получается пористым. Ситовой анализ порошка, полученного после кислотного растворения соединений кальция, показал, что до 80 % частиц имеют размер менее 40 мкм. Результаты анализа на содержание азота и кислорода в продуктах приведены в таблице.

Состав исходных смесей и содержание азота и кислорода в продуктах

№ п/п	Состав смеси, г			коэффициенты		Р _{азота} МПа	Содержание в продуктах, % мас.	
	V ₂ O ₅	Ca	Ca ₃ N ₂	n	m		O	N
1	10	3,31	12,23	1,2	0,75	3	3,35	12,6
2	20	6,61	24,45	1,2	0,75	6	1,52	15,1
3	20	6,61	24,45	1,2	0,75	8	0,90	15,4
4	12	4,63	17,11	1,4	0,75	5	1,18	13,6
5	20	7,71	28,53	1,4	0,75	8	0,84	15,0
6	20	6,06	22,42	1,1	0,75	1	0,79	14,9
7	20	6,06	22,42	1,1	0,75	6	1,60	15,3
8	20	6,06	22,42	1,1	0,75	8	1,65	15,5

позволила избежать растекания продукта реакции. Порошок нитрида кальция получали синтезом в режиме горения в азоте при давлении 6 МПа порошка кальция (как описано в [4]) с последующим измельчением в ступке. С учетом разбавления состав шихты для получения азотированного ванадия рассчитывали по формуле



где n – отношение фактического содержания Ca в шихте к его стехиометрическому количеству, m – доля Ca, вводимая в виде Ca_3N_2 .

Продукты обрабатывали в 2 %-м растворе HCl для удаления образующихся при горении оксида и нитрида кальция и промывали в дистиллированной воде. Содержание N и O в отмытых пробах определяли на приборе LECO ONH 836 (ТОМ ЦКП СО РАН). Фазовый анализ проведён на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Максимальные температуры горения для всех приведенных в таблице образцов превышали 2000 °С. При таких температурах в зоне горения присутствует жидкая

Таким образом, показано, что азотированный ванадий с не очень большим содержанием кислорода может быть получен из пентаоксида (V_2O_5) в одном процессе в режиме горения. Увеличение давления азота способствует увеличению содержания азота в продукте.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-06862.

Список литературы

1. Максимов Ю.М. Взаимодействие ванадия с азотом в режиме горения / Ю.М. Максимов, М.Х. Зиятдинов, Л.Г. Расколенко, О.К. Лепаква // Физика горения и взрыва. – 1979. – Т. 15. № 3. – С. 161–164.
2. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – 248 с.
3. Браверман Б.Ш. Усвоение азота при горении смеси $\text{TiO}_2 + \text{Ca} + \text{Ca}_3\text{N}_2$ в азоте / Б.Ш. Браверман, Ю.М. Максимов, А.Н. Аврамчик, Л.Н. Чухломина, А.Б. Толынбеков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 8, ч. 3. – С. 474.
4. Аврамчик А.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов / А.Н. Аврамчик, Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, К.А. Болгару // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. № 3. – С. 26–28.