

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРЕВА ПОРОШКООБРАЗНОГО ЛАНТАНА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОЗДУХОМ

Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Лукин Н. В.,  
Латош И. Н., Чупова И. А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219 Екатеринбург

Методами термогравиметрии, дифференциально-термографического, химического и рентгенофазового анализа изучено влияние скорости нагрева порошкообразного лантана в воздухе на природу продуктов взаимодействия. Установлено, что при скоростях нагрева до 150 К/мин взаимодействие с воздухом заканчивается образованием оксида лантана. В интервале скоростей 150 ÷ 600 К/мин наряду с  $\text{La}_2\text{O}_3$  образуется нитридная фаза. Дальнейшее повышение скорости нагрева вновь приводит к образованию лишь оксидной фазы. Рассмотрены причины такого поведения лантана.

Окисление порошкообразного лантана в условиях программированного нагрева в воздухе со скоростями 2, 5, 10 и 15 К/мин сопровождается образованием гидроксида и заканчивается при температуре выше 930 К окислением навески до оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$  [1]. Однако дальнейшие исследования, проведенные нами, показали, что при увеличении скорости нагрева до 150 К/мин и более в продуктах взаимодействия обнаруживается нитрид лантана. В известной авторам литературе нет сведений о таком характере взаимодействия лантана с воздухом, а изобарно-изотермические потенциалы образования нитридной и оксидной фаз свидетельствуют в пользу образования оксидной фазы [2, 3]. Широко известные методы получения нитридов редкоземельных металлов [4] сводятся, в основном, к взаимодействию металла с  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$ . При этом интенсивное взаимодействие с  $\text{N}_2$ , как отмечено в [4], начинается при температуре плавления лантана, а с  $\text{NH}_3$  протекает при более низких температурах и идет интенсивнее за счет одновременного образования и разложения гидридной фазы, имеющей кубическую решетку, близкую к решетке  $\text{LaN}$  [5].

Настоящая работа посвящена изучению влияния скорости нагрева порошкообразных образцов лантана в воздухе на его взаимодействие с компонентами воздушной среды.

Исследования проводили на термографической установке с дифференциальным датчиком температуры на основе хромель-алюмелевых термопар. Установка позволяла в автоматическом режиме фиксировать термические

эффекты в зависимости от температуры и времени нагрева образца. Скорость нагрева образца регулировали изменением температуры печи. При этом навеска находилась вне печи. После предварительного разогрева печь опускали на измерительную ячейку малой инерционности. По достижении заданной температуры печь поднимали, и ячейку с образцом охлаждали до комнатной температуры. Предельная температура разогрева печи составляла 1373 К. Точность поддержания режима в пределах  $\pm 1$  К обеспечивалась регулятором температуры ВРТ-3. Масса навески порошкообразного лантана 30 ÷ 50 мг, средний размер частиц 30 ÷ 40 мкм. При скорости нагрева до 20 К/мин исследования проводили на дериватографе Q-1500Д. Продукты взаимодействия лантана с воздухом анализировали на дифрактометре ДРОН-2,0 и химическими методами. Для исследований использовали лантан марки «Лам-3».

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение навески лантана в печь, разогретую до температуры  $T^* = 673$  К (рис. 1), не приводило к появлению значительных термических эффектов на дифференциальной кривой. В этом случае скорость нагрева образца не превышала 100 К/мин. Увеличение массы навески после подъема печи при достижении заданной температуры, определяемое дополнительным взвешиванием, свидетельствовало об окислении менее 5% металла. При повышении температуры разогрева печи до 720 ÷

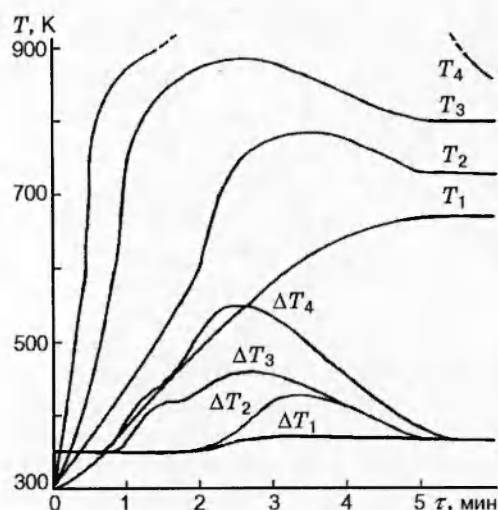


Рис. 1. Температура образца и значения  $\Delta T$  при различных температурах нагрева печи ( $T^*$ ) в зависимости от времени нагрева:

$T^*$ , К: 1 — 673, 2 — 723, 3 — 800, 4 — 858

730 К скорость нагрева образца приближалась к 150 К/мин. При этом изменялся характер термических кривых (см. рис. 1), что связано с интенсивным разогревом образца. Навеска, извлеченная из печи сразу же после достижения заданной температуры и оставленная на воздухе, взаимодействовала с влагой. При этом обнаруживался характерный запах  $\text{NH}_3$ . Как отмечают авторы [4], выделение аммиака возможно лишь при образовании  $\text{LaN}$  в результате взаимодействия лантана с азотом и последующего гидролиза  $\text{LaN}$  во влажной среде:



Интенсивное взаимодействие образца с влагой воздуха, как показали изменения его массы во времени в атмосферных условиях, свидетельствует о том, что  $\sim 20 \div 25\%$  металла прореагировало с азотом и лишь  $\sim 5 \div 10\%$  образовало оксид. Это подтверждают результаты химического анализа и полученная на дериватографе при скорости нагрева 20 К/мин кривая степени превращения образца, окислившегося после извлечения из печи (рис. 2). Из рис. 2 следует, что в навеске сохранилось  $\approx 70\%$  металла.

Дальнейшее повышение температуры печи, а следовательно, и скорости нагрева увеличивало до 50% содержание нитрида в продуктах взаимодействия; остальную массу составляли оксид и непрореагировавший металл. Однако при  $T^* \approx 790 \div 800$  К на кривой  $\Delta T(\tau)$  наблюдалось два максимума (см.

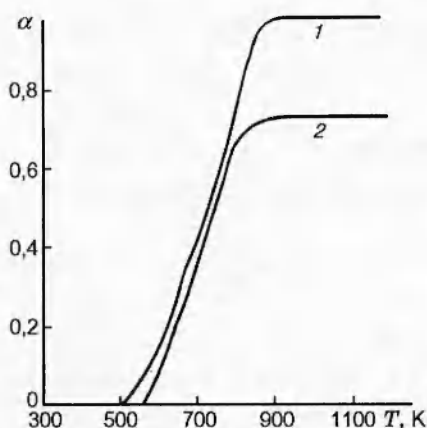


Рис. 2. Степени превращения порошка лантана (1) и лантана, предварительно подвергнутого скоростному нагреву до 723 К (2)

рис. 1). При этом, если нагрев останавливали на первом этапе тепловыделения (поднятием печи), в продуктах взаимодействия обнаруживалось до 50% нитрида, а также оксид и непрореагировавший металл (рис. 3). При дальнейшем нагреве, без прерывания его после перехода ко второму участку тепловыделения, в конечных продуктах в основном присутствовала оксидная фаза.

При скорости нагрева  $\approx 600$  К/мин и выше ( $T^* > 860$  К) взаимодействие лантана с воздухом идет с еще более интенсивным выделением тепла и образованием лишь оксидной фазы (см. рис. 3). Остановить процесс поднятием печи после начала тепловыделения не удается, а в продуктах взаимодействия фиксируется лишь оксидная фаза.

Представляется, что одной из причин образования нитридной фазы в условиях повышенных скоростей нагрева порошкообразного лантана на воздухе является интенсивное взаимодействие металла с кислородом воздуха на первоначальном этапе. Это приводит к значительному разогреву навески за счет большого количества тепла, выделяющегося при образовании оксида. Расчеты показали, что при сгорании менее 50% металла дополнительно выделяющегося тепла достаточно для разогрева навески более чем на 600 К. Это приводит к тому, что оставшийся металл достигает температуры плавления, при которой, как отмечалось в [5], интенсифицируется взаимодействие с азотом. Необходимо отметить, что в условиях скоростного нагрева реакционное пространство вокруг образца обедняется по кислороду

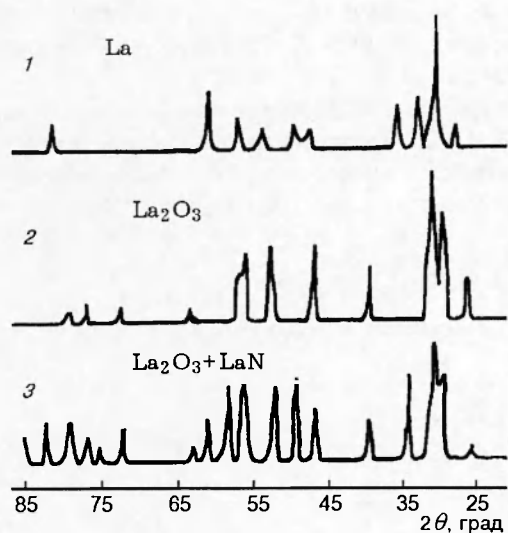


Рис. 3. Дифрактограммы исходного порошка лантана (1) и продуктов его взаимодействия с воздухом при  $T^* = 858$  (2) и  $800$  К (3) (после остановки нагрева на первом участке тепловыделения)

вследствие интенсивного взаимодействия, и металл, по существу, находится в среде чистого азота. Температура в этот момент совпадает с температурой начала фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  для лантана — около  $583$  К [6]. При такой температуре низкотемпературная ГПУ-структура лантана перестраивается в ГЦК-структуру с параметром решетки  $a = 5,304$  Å, практически совпадающим с параметром решетки нитрида лантана ( $a = 5,294$  Å [7]) того же типа (ГЦК). Ориентационное и размерное соответствие, а также обогащение зоны химической реакции азотом и резкое повышение температуры определяют взаимодействие с азотом, а не с кислородом воздуха. Аналогичная картина взаимодействия (образование нитрида за счет обеднения зоны химической реакции по кислороду) наблюдалась ранее при окислении на воздухе ультрадисперсных порошков алюминия и некоторых его сплавов [8]. Следует отметить, что в процессе фазового перехода в твердом теле возникает активное состояние, обусловленное неравновесными дефектами, инициирующими протекание реакций на его поверхности [9].

В опытах, проведенных в среде технического азота, при тех же скоростях нагрева нитрид не образовывался. При этом на кривой дифференциально-термического анализа также наблюдался экзотермический эффект, но при температуре более  $673$  К. В продуктах взаимодействия обнаружен лишь оксид лантана.

Это можно объяснить тем, что в условиях пониженного содержания кислорода в техническом азоте металл навески не нагревается до температуры его плавления, а при достижении температуры  $673 \div 973$  К весь металл окисляется имеющимся в азоте кислородом, которого достаточно в объеме реакционного сосуда ( $\approx 500$  мл), поскольку в исходном газе содержалось  $\approx 3 \div 4$  % кислорода.

Следует отметить, что образование нитрида происходит и при механической обработке лантана в воздухе (об этом свидетельствует выделяющийся аммиак). По-видимому, механохимическое воздействие на свежобразующую поверхность металла приводит к ее локальному разогреву и образованию нитрида, который при последующем охлаждении реагирует с влагой воздуха, образуя аммиак.

## ВЫВОДЫ

Обнаружено образование нитрида лантана при скорости нагрева порошкообразного металла в воздухе  $150 \div 600$  К/мин. Результаты экспериментов объясняются обеднением по кислороду окружающего металл реакционного объема вследствие первоначального активного взаимодействия с кислородом; разогревом оставшегося металла до температуры плавления за счет выделяющегося при взаимодействии тепла; ориентационным и размерным соответствием решеток  $\gamma$ -лантана и нитрида и активированным состоянием твердой фазы при фазовом переходе в лантане.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Чупова И. А. и др. Окисление порошков легких редкоземельных металлов при нагревании // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1989. Т. 25, № 7. С. 1155–1159.
2. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / Под ред. И. В. Тананаева М.: Наука, 1983.
3. Kordis I., Genderich K. A. Heat of vaporization and standard heats of formation of rare-earth mononitrides // J. Nuclear Mater. 1977. V. 66. P. 197–199.
4. Лютая М. Д., Самсонов Г. В., Кулик О. Л. Получение и физико-химические свойства нитридов // Химия и физика нитридов. Киев: Наук. думка, 1968. С. 21–46.
5. Лютая М. Д., Самсонов Г. В. Получение и свойства нитрида лантана // Укр. хим. журн. 1963. Т. 24, № 3. С. 251–255.

6. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Мир, 1965.
7. Young K. A., Liegler W. T. Crystalline structure of LaN // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74, N 21. P. 5251-5253.
8. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др. Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 32, № 5. С. 68-71.
9. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наук. думка, 1990.

*Поступила в редакцию 28/XI 1997 г.*

---