

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.А. Громов

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ III И IV ГРУПП**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 661.5(075.8)

ББК 35.20я73

Г87

Громов А.А.

Г87 Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III и IV групп: учебное пособие / А.А. Громов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 199 с.

ISBN 978-5-98298-514-9

В учебном пособии изложены современные методы получения нитридов и оксинитридов элементов III и IV групп и керамических материалов на их основе методом сжигания порошков металлов в воздухе.

Предназначено для магистров, обучающихся по специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

УДК 661.5(075.8)

ББК 35.20я73

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ

А.Б. Ворожцов

Доктор химических наук,

профессор Сибирского федерального университета

Г.А. Чиганова

ISBN 978-5-98298-514-9

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009

© Громов А.А., 2009

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, БОРА, ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КЕРАМИКЕ.....	10
1.1. Процессы нитридообразования при горении микронных порошков металлов в воздухе.....	11
1.1.1. Оксидные пленки на частицах металлов.....	11
1.1.2. Продукты горения частиц алюминия и бора в воздухе.....	14
1.2. Горение нанопорошков алюминия (экспериментальные предпосылки).....	17
1.3. Физическая модель горения металлической частицы.....	18
1.4. Образование нитридов металлов в присутствии кислорода воздуха.....	22
1.5. Сравнительные характеристики молекул азота и кислорода.....	23
1.6. Физико-химические свойства и способы получения нитридов и оксинитридов металлов.....	26
1.6.1. Физико-химические свойства нитридов алюминия, титана и циркония.....	27
1.6.2. Оксинитриды титана и циркония.....	35
1.6.3. Алумонитридная керамика.....	37
1.6.4. Физико-химические основы получения нитридов.....	38
1.6.5. Керамика на основе нитридов бора, титана и циркония.....	43
1.7. Заключение по главе 1.....	44
1.8. Контрольные вопросы к главе 1.....	45
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАГЕНТОВ СИНТЕЗА НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ СЖИГАНИЕМ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА.....	46
2.1. Нанопорошки металлов – реагенты синтеза нитридов сжиганием.....	47
2.1.1. Закономерности формирования оксидных пленок на наночастицах алюминия при их первичном окислении.....	49
2.1.1.1. Активность нанопорошков алюминия в реакциях с воздухом и азотом при линейном нагреве.....	60
2.1.1.2. Образование тугоплавких неоксидных покрытий на частицах нанопорошков алюминия и процессы старения порошков.....	65
2.2. Особенности состава, структуры и свойств нанопорошков металлов.....	74
2.2.1. Методики аттестации порошков.....	74
2.2.2. Физико-химические характеристики нанопорошков металлов.....	76
2.2.3. Реакционная способность нанопорошка алюминия при окислении воздухом.....	91
2.3. Использование микронных порошков металлов для синтеза нитридов и оксинитридов при горении в воздухе.....	95
2.4. Методика сжиганий порошков металлов, бора и их смесей в воздухе с образованием нитридов и оксинитридов.....	99
2.5. Контрольные вопросы к главе 2.....	102
3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ И ИХ МОРФОЛОГИЮ.....	103
3.1. Влияние массы (объема) образцов нанопорошка алюминия на выход нитридов при горении в воздухе.....	104
3.2. Регулирование пористости образцов нанопорошка алюминия и ее корреляция с содержанием нитрида алюминия в конечных продуктах горения.....	108

3.3. Горение гидрида алюминия в воздухе и фазово-морфологические характеристики продуктов горения	122
3.4. Контрольные вопросы к главе 3	124
4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА НИТРИДООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ.....	125
4.1. Нитридообразование при горении нанопорошка алюминия в присутствии добавок нанопорошков металлов и неметаллов.....	126
4.2. Регулирование выхода AlN при совместном горении нанопорошка алюминия и бора в воздухе	131
4.3. Горение нанопорошков алюминия в смесях с микронными порошками АСД в воздухе и синтез AlN	138
4.4. Контрольные вопросы к главе 4	141
5. ГОРЕНИЕ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ И ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ ...	142
5.1. Процессы нитридообразования при горении микронных порошков алюминия, титана и циркония.....	142
5.2. Горение смесей «микронный порошок алюминия-нанопорошок оксида алюминия» и синтез оксинитрида алюминия	150
5.3. Контрольные вопросы к главе 5	154
6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ III-IV ГРУПП В ВОЗДУХЕ И ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ.....	155
6.1. Причины стадийности горения порошков металлов в воздухе	157
6.2. Кинетические и термодинамические факторы в нитридообразовании при горении порошков алюминия в воздухе	161
6.3. Структура волны горения порошков металлов в воздухе.....	163
6.4. Получение оксидно-нитридных керамических материалов	166
6.5. Контрольные вопросы к главе 6	172
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	173
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	175

Предисловие

В XXI веке нитридная и оксинитридная керамика, в том числе наноструктурированная, будет по ряду применений конкурировать с традиционной оксидной, поэтому разработка новых методов получения нитридов алюминия, бора, титана и циркония и материалов на их основе является актуальной научной и технологической проблемой. Уходят в прошлое длительные «печные» методы получения нитридов и оксинитридов. Их место в технологиях занимают высокоскоростные, низкоэнергетические технологии синтеза сжиганием на основе сильнонеравновесных процессов горения, исследованию которых посвящена данная работа.

В основу учебного пособия положены результаты работ, выполненных автором в лаборатории наноматериалов НИИ высоких напряжений ТПУ (зав. лаб. – д.ф.-м.н., проф. А.П. Ильин), а затем на кафедре технологии силикатов и наноматериалов химико-технологического факультета ТПУ (зав. каф. – д.т.н., проф. В.И. Верещагин). Значительная часть экспериментальных работ по исследованию процессов нитридообразования при горении порошкообразных металлов в воздухе была выполнена на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета в коллективе под руководством к.х.н., проф. Е.М. Попенко. В ряде экспериментальных работ принимали участие аспиранты автора, а ныне ассистенты кафедры технологии силикатов и наноматериалов химико-технологического факультета ТПУ к.т.н. А.А. Дитц и к.т.н. Ю.И. Строкова. Результаты по исследованию свойств нанопорошков металлов были получены с использованием современного аналитического оборудования совместно с коллегами из Исследовательского центра деталей машин и обработки материалов Университета г. Ульсан, Южная Корея (директор – профессор Я.С. Квон), Института химической технологии Фраунхофера, Германия (проф. У. Тайпель) и Исследовательского центра г. Карлсруэ (доктор Х.-И. Ритцхаупт-Кляйсель).

Автор искренне благодарен профессорам А.П. Ильину, Е.М. Попенко, В.И. Верещагину и другим коллегам за помощь в экспериментах и обсуждении научных и методических результатов.

Отзывы и замечания по данному учебному пособию можно направлять по электронному адресу gromov@tpu.ru.

Автор

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. АСД – алюминий сферический дисперсный
2. АТФ – аденозинтрифосфат
3. АЦП – аналогово-цифровой преобразователь
4. БПД – бомба постоянного давления
5. БЭТ – теория адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера
6. ВВ – взрывчатое вещество
7. ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения
8. ДТА – дифференциально – термический анализ
9. ДЭС – двойной электрический слой
10. ИК – инфракрасный
11. КСП – контрольный самопишущий потенциометр
12. ЛОП – лабораторный оптический пирометр
13. МП – микронный порошок
14. НП – нанопорошок
15. НП Al – нанопорошок алюминия
16. ОВП – окислительно-восстановительный потенциал
17. ОЭС – оже-электронная спектроскопия
18. ПТМ – порошок титановый мелкий
19. ПЦрК – порошок циркония кальцийтермический
20. РФА – рентгенофазовый анализ
21. РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
22. РЭМ – растровая электронная микроскопия
23. СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез
24. ССж – синтез сжиганием
25. ТГ – термогравиметрия
26. ТГА – термогравиметрический анализ
27. ЧДА – чистый для анализа
28. ЭВП – электрический взрыв проводников
29. ЭДС – электродвижущая сила
30. ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
31. [Э] – содержание (концентрация) вещества или химического соединения Э в образце, ед. изм.
32. e/e_c – удельная введенная в проводник энергия при взрыве
33. HV – твердость материала по шкале Виккерса

* Обозначения математических символов приведены в тексте.

ВВЕДЕНИЕ

Перевод веществ в ультрадисперсное (нано-)* состояние и их использование в гетерогенных химических процессах, например, в виде ультрадисперсных (сверхтонких, нано-) порошков (НП) позволяет выделить «дисперсность» как самостоятельный термодинамический параметр, наряду с температурой, давлением и концентрацией реагентов. В процессах окисления и горения, твердофазного синтеза и спекания применение НП позволяет увеличить скорость реакций, снизить энергию активации процессов за счет малых размеров твердофазных реагентов. Закономерности классической физической химии становятся мало применимыми для анализа процессов горения в системах «наночастица – газ (жидкость)».

В СССР ультрадисперсные (нано-) порошки впервые были получены в 50-х годах XX века. В 60-е годы началось изучение физикохимии, поверхностных явлений с участием НП и возможностей совершенствования промышленных технологий при использовании НП в качестве сырьевых материалов в нескольких отраслевых институтах и лабораториях нашей страны. В 1977 г. в монографии И.Д. Морохова с соавторами были оценены базовые способы получения НП металлов [1], что произошло на 20–30 лет раньше, чем в Западной Европе и США, где термин «нанокристаллические материалы» появился в 1989 году [2].

Одновременно в СССР в 70-е годы XX века интенсивно развивалось использование порошкообразных металлов в качестве и реагентов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – синтеза сжиганием** (ССж) и компонентов горючих смесей. Было издано несколько монографий, в которых подробно освещены вопросы окисления и горения микронных порошков металлов (10–500 мкм) в высокотемпературных окислительных средах [3]. Изучение закономерностей горения порошкообразных металлов проводилось, в основном, на примере Al, Be***, Mg, Ti, Zr и V***. Интерес представляет изучение особенностей горения НП металлов в различных модельных окислительных средах, анализ стадийности горения частиц, расчет возможных промежуточных и конечных продуктов горения, выявление температурных

* Наноразмерный диапазон – 10^{-9} м.

** По мнению автора, термин «синтез сжиганием» наиболее полно отражает процессы, исследованные в работе.

*** Хотя по ряду химических свойств бериллий и бор – неметаллы, но в терминологии физики горения они исследуются в одном ряду с металлами.

характеристик процессов и, как следствие, заключение об их применимости в качестве реагентов ССЖ. Развитие научных представлений об использовании порошков металлов в процессах получения керамических азотсодержащих материалов показало, что, например, для получения достаточно высоких выходов нитридов при горении металлов в азоте требуются огромные давления (100 МПа и более) и разбавление металлических порошков продуктами – нитридами для большей полноты превращения.

В данной работе проводится анализ использования НП металлов и их смесей с микронными порошками в качестве реагентов ССЖ в воздухе, что открывает возможность получения нитридов при атмосферном давлении. Энергия Гиббса (ΔG°) реакций доокисления нитридов Al, бора, циркония и титана отрицательна до 3000 °С, то есть нитриды при высоких температурах могут догорать при свободном доступе кислорода.

В ряде работ был теоретически изучен процесс горения металлов на уровне элементарных стадий [4], но учет образующихся азотсодержащих промежуточных и конечных продуктов горения не проводился, т. к. считалось, что формирование оксидов в высших степенях окисления в качестве продуктов горения металлов в топливах является неоспоримым [5]. Образование значительных количеств (более 50 % мас.) фазы AlN в составе конечных продуктов горения НП Al при атмосферном давлении в воздухе позволило обосновать новые аспекты гетерогенного горения порошкообразных металлов в азот-кислородных средах, в пиротехнических и смесевых композициях, в направленном синтезе керамических материалов в воздухе.

Керамика на основе нитридов и оксинитридов металлов (Me_xN_y , $Me_xO_yN_z$, где Me = Al, B, Zr, Ti) широко используется в электротехнике, атомном материаловедении и в качестве защитных покрытий, контактирующих с агрессивными продуктами горения газовых смесей в топливно-энергетической промышленности. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств: AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью серебра (до $260 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при высоких значениях электрического сопротивления (до $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$); кубический BN является сверхтвердым материалом; ZrN – твердый и термостойкий компонент композитов; TiN – тугоплавкий и декоративный высокопрочный материал ($HV \leq 17 \text{ ГПа}$) с высокой химической стойкостью в агрессивных средах. Оксинитриды имеют более высокую стойкость к окислению и гидролизу по сравнению с нитридами из-за наличия кислорода в кристаллической решетке. Промышленное производство нитридов металлов III–IV групп и BN является чрезвычайно энергоемким процессом.

В последние годы, благодаря работам научной школы академика А.Г. Мержанова, широкое распространение получил СВС нитридов и нитридсодержащих композитов. При СВС нитридов для снижения температуры и степени их диссоциации исходные реагенты (Al, Ti, В и др.) разбавляют конечными продуктами до 60 % мас. В качестве азотсодержащего реагента для синтеза нитридов используется азот (аммиак) при избыточном давлении до 100 МПа, азиды щелочных металлов или азотсодержащие окислители.

Применение НП металлов (среднеповерхностный диаметр частиц $a_s=20-200$ нм) или небольших добавок нанопорошков металлов к микронным порошкам ($a_s=1-200 \cdot 10^3$ нм) в качестве исходных реагентов получения нитридов и оксинитридов ССЖ позволяет оптимизировать кинетические характеристики синтеза – проводить процесс синтеза с высокой скоростью (до 10 см/с), в том числе в режиме теплового взрыва при низкой энергии активации и температуре зажигания. При этом исходная металлсодержащая порошкообразная смесь горит без уплотнения, процесс синтеза нитридов протекает при атмосферном давлении в воздухе. Анизотропная структура кристаллических продуктов – усов (вискеров), волокон, дендритных кристаллов – позволяет использовать их в качестве армирующих и/или теплопроводных наполнителей композиционных материалов с керамическими или полимерными матрицами.

1. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, БОРА, ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КЕРАМИКЕ

В материаловедении за последние пятьдесят лет подробно изучены механизмы формирования продуктов окисления и азотирования металлов в массивном состоянии, их структура, фазовый и химический состав. По результатам исследований опубликованы монографии [6–9]. Работа К. Хауффе [6] является одним из первых фундаментальных исследований процессов окисления металлов в массивном состоянии. Им исследованы процессы «окалинообразования» для многих металлов периодической системы Д.И. Менделеева. К. Хауффе дает следующее определение процесса окисления: «Если металл (или сплав) поместить в атмосферу кислорода (или воздуха) или в атмосферу, содержащую пары галогенов или серы, то вскоре (в особенности при повышенных температурах) на поверхности металла (или сплава) образуется покрытие в виде слоя продуктов реакции. Даже при очень малых толщинах их можно обнаружить по характерным интерференционным цветам (цветам побежалости). Когда толщина покрытия достигает определенной величины, цвета побежалости исчезают и переходят в собственный цвет соответствующего соединения». Термин «окисление» К. Хауффе использует для характеристики процесса взаимодействия металлов и сплавов не только с кислородом, но и с серой, галогенами и т. п. Далее по тексту вслед за К. Хауффе термин «окисление» будет характеризовать взаимодействие металлов с воздухом и другими окислителями при различных температурах.

Особое положение занимает взаимодействие металлов в порошкообразном состоянии с газами, в том числе с воздухом, т. к. он является наиболее удобной модельной средой для выяснения механизмов окисления [3]. Высокая активность порошкообразных металлов, связана с развитой поверхностью частиц ($S_{уд} \sim 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошка АСД-1) и более тонкими пленками оксидов на частицах, чем для массивных металлов. Для свежих микронных порошков АСД-1 и АСД-4 толщина оксидной пленки на частицах может составлять 10–50 нм, а для массивного Al – несколько мкм.

Отечественными и зарубежными научными школами широко изучается горение порошкообразных металлов в различных технологиях [10–11]. Начиная с 50-х годов XX века на территории СССР (РФ) сфор-

мировалось несколько научных школ горения металлов. Результаты научных работ этих школ широко освещены в периодических журналах и монографиях [3, 12, 13].

1.1. Процессы нитридообразования при горении микронных порошков металлов в воздухе

1.1.1. Оксидные пленки на частицах металлов

Имеющаяся в литературе информация касается, в основном, микронных порошков с размерами частиц 1–100 мкм, то есть они являются микронными порошками и сильно различаются по дисперсности. Горение таких порошков изучается в двух основных научных направлениях:

- применительно к прикладным проблемам улучшения характеристик горения металлизированных топлив и пиротехнических составов [14];
- в плане разработки и исследования механизма ССЖ керамических материалов [15].

В настоящее время в периодической литературе появились работы, в которых просматриваются принципиально новые подходы к процессу окисления порошков металлов с участием *азота как конкурирующего с кислородом окислителя*. В работе [16] исследовано горение порошкообразного бора в воздухе и смесях с перхлоратом аммония и показано, что основным продуктом горения является нитрид бора, формирующийся именно при взаимодействии бора и азота воздуха. В ряде работ авторы изучали элементарные стадии горения частиц с учетом не только химических, но и теплофизических особенностей процесса [17]. Для горения Al даже при относительно низких температурах (1000–1500°C) характерно преобладание газофазного механизма горения над диффузионным, при котором «один из трех прореагировавших атомов Al уносится газообразными продуктами» [17], что подтверждено многочисленными исследованиями [18].

Основное влияние на процессы воспламенения частиц металлов оказывает пленка оксида, образующаяся при стабилизации частиц (пассивации) и предпламенном окислении, которая является диффузионным барьером для взаимодействия металла с окислителем. В связи с этим кинетика воспламенения и горения металлов существенно отличается от горения других веществ: она контролируется состоянием оксидной пленки, поэтому металлы относятся к особому классу горючих веществ [19]. Защитные свойства оксидной пленки различных металлов зависят от соотношения мольных объемов оксида и металла, из которого образовался этот оксид $\phi = V_{\text{ox}}/V_{\text{met}}$ (критерий Пиллинга-Бэдворса). Критерий Пиллинга-Бэдворса, известный более 40 лет, является надежным пара-

метром, позволяющим прогнозировать поведение микронных частиц металлов при горении. При $\varphi < 1$ оксид не может покрыть металл сплошной пленкой ($\text{Mg}(\varphi=0,81)$, $\text{Ba}(\varphi=0,78)$, $\text{Ca}(\varphi=0,64)$, $\text{Li}(\varphi=0,58)$). При $\varphi > 1$ пленка покрывает металл сплошным слоем ($\text{Al}(\varphi=1,28; \text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{Be}(\varphi=1,68; \text{BeO})$, $\text{Cu}(\varphi=1,72; \text{CuO})$, $\text{Ni}(\varphi=1,65; \text{Ni}_2\text{O}_3)$, $\text{Zn}(\varphi=1,55; \text{ZnO})$). При $\varphi \gg 1$ защитные свойства оксида утрачиваются. Это связано с увеличением объема вещества при окислении, вызывающим разрушающие деформации в пленке ($\text{Cr}(\varphi=3,92; \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $\text{W}(\varphi=3,30; \text{WO}_3)$, $\text{V}(\varphi=3,19; \text{V}_2\text{O}_5)$). Другими свойствами, влияющими на защитные свойства оксидной пленки в предпламенном окислении частиц, являются прочность, трещиностойкость оксида, его адгезия к металлу, растворимость оксида в металле, соотношение температур плавления металла и его оксида, а также различие коэффициентов термического расширения оксида и металла. Например, коэффициент линейного расширения твердого металлического Al ($\alpha_{\text{Al}}=29 \cdot 10^{-6}$) в три раза больше коэффициента линейного расширения Al_2O_3 ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}=8,7 \cdot 10^{-6}$) [20], то есть при нагревании Al , уже начиная от комнатной температуры, происходит процесс растрескивания оксидной оболочки на частицах из-за различия в коэффициентах термического расширения Al и Al_2O_3 [21].

В отличие от грубодисперсных порошков, свойства нанопорошков металлов при их предпламенном окислении и воспламенении определяются прочностью газовой оболочки на поверхности частиц [22]. Для электровзрывных нанопорошков Al содержание газов на поверхности частиц может составлять до 10 % мас. и интенсивное окисление по температуре, как правило, совпадает с десорбцией газов.

Структура и свойства оксидных пленок на частицах Al порошков АСД подробно изучены в работах [23–25]. Электронно-микроскопическое изучение на просвет изолированных оксидных пленок позволило получить представление о микрорельефе оксидного слоя на поверхности частиц: пленка не является гладкой, а имеет тонкий рельеф в виде складок, ямок и выпуклостей. Причиной рельефности поверхности частиц является как возможность их механического повреждения (например, в результате соударения частиц при охлаждении), так и формирование рельефа при охлаждении неокисленного металла и последующее окисление несферических частиц. В зависимости от температурных условий получения порошков, оксидный слой на частицах состоит преимущественно из рентгеноаморфных и кристаллических фаз оксида алюминия. Кристаллическая часть состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями $\theta\text{-}, \delta\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так как $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ переход в оксидной пленке невозможен из-за низких температур получения микронных порошков (менее 800°C), то процесс полиморфного пре-

вращения останавливается на одной из промежуточных стадий. Наличие гидроксидов алюминия в оксидных пленках свидетельствует о гидратации поверхности частиц порошков в условиях хранения. В работе [26] показано, что оксидная пленка на алюминии всегда содержит значительное количество гидроксидов при хранении в воздухе. Авторы [27] упоминают о том, что в предпламенном окислении значительную роль играет переход $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, влиянием которого можно объяснить появление минимума на зависимости предела воспламенения от размера частиц, вначале покрытых $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя при столь высоких температурах жидкий Al прорывает оксидную пленку и выливается из оксидной «скорлупы». Такой процесс тем вероятнее, чем больше скорость нагрева частицы.

От условий предпламенного окисления зависит состояние оксидной пленки на частицах металла, которая определяет температуру и время задержки воспламенения металлической частицы [27] и последующий характер ее горения. Для микронных частиц: процесс окисления до температуры плавления металла или его оксида относят к низкотемпературному, а выше этой температуры – к высокотемпературному [7]. Степень превращения порошкообразного Al в продукты окисления в низкотемпературном диапазоне составляет менее 1–2 % от высокотемпературного [28–30].

Существуют различные методики определения температуры воспламенения и горения частиц [31], все они имеют различные погрешности [32–33]. Например, для исследования воспламенения слоя металлических частиц широко применяется методика Московского института сталей и сплавов [11]: порошок помещается в реакционную трубу, которую вводят в температурное поле электропечи. Через слой порошка пропускают окисляющий газ заданного состава. Предварительно газ прогревают до той же температуры, которую имеет порошок. Температуру порошка и газа – окислителя повышают от опыта к опыту до возникновения воспламенения.

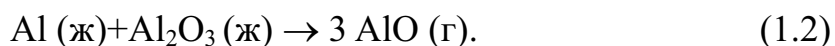
По другой методике порошок подвергается динамическому нагреву, в процессе которого дифференциально-термическим методом определяется температура воспламенения слоя порошка [34].

При исследовании воспламенения слоя микронных металлических порошков хорошо проявляется «коллективный эффект», то есть для каждой из частиц имеется хотя бы одна точка контакта «частица-частица». Благодаря этому температура воспламенения совокупности частиц существенно выше температуры воспламенения одиночных частиц [35] из-за теплоотвода между частицами, то есть температура воспламенения порошка, определенная с учетом «коллективного эффекта», является вероятностно максимально надежной.

1.1.2. Продукты горения частиц алюминия и бора в воздухе

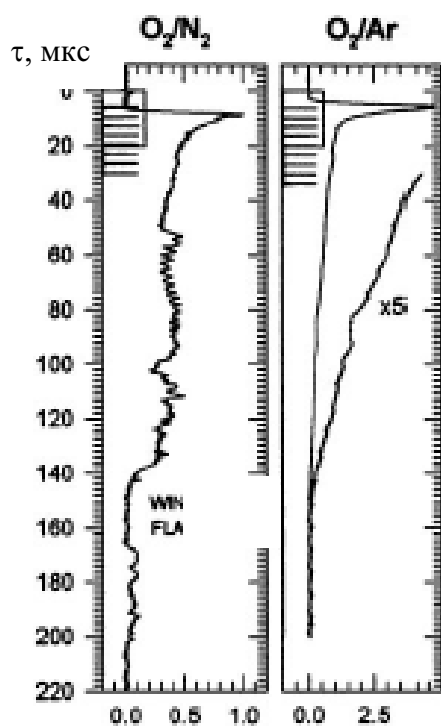
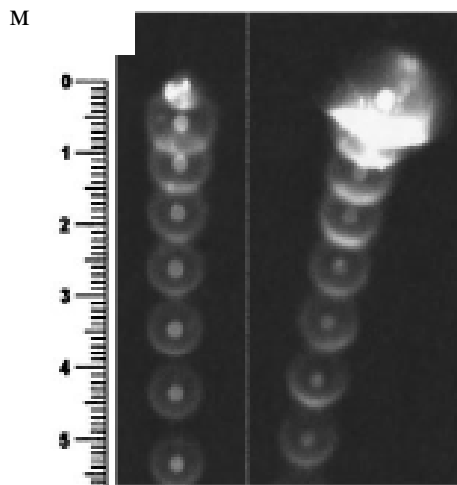
Горение частиц алюминия. Одиночные частицы Al размером 10–500 мкм при нагревании в воздухе или в водяном паре имеют температуру воспламенения выше 1900 °С [13]. Начало горения частиц Al происходит в паровой фазе, причем интенсивность зоны свечения, появляющейся вокруг частицы, увеличивается медленно. Стационарное горение характеризуется существованием зоны свечения, которая не изменяет своих размеров почти до полного выгорания металла. Отношение размеров зоны свечения и частицы составляет 1,6–1,9. В зоне свечения образуются мелкие капельки оксида, которые при столкновении сливаются.

После сгорания частицы остаток представляет собой полую оболочку, не содержащую внутри металла. Зависимость времени горения частицы от ее диаметра имеет вид $\tau=d^2$ (горение симметричное) [13]. Субоксиды алюминия, наблюдаемые в спектрах пламен, образование конденсированных продуктов горения в виде полых сфер, масса которых составляет лишь 30–40 % мас. исходного Al [17], появление факела пламени вокруг горячей частицы [36], вращение горячей частицы [36], отклонение траектории от первоначальной [37] – все это указывает на присутствие газовой фазы при горении Al [38] (рис. 1.1). Расчетный состав продуктов горения Al в воздухе, соответствующий температуре 3270 °С, включает газофазные субоксиды AlO и Al₂O, появляющиеся также в спектрах пламен при горении Al в аргон-кислородных смесях и в кислороде [13, 39]. П.Ф. Похил с соавторами [3] указывал, что при температуре поверхности частицы около 2000 °С следует признать реальными реакции по уравнениям (1.1) и (1.2).



Ягодников, Воронежский считали [40], что эти реакции возможны уже при 800–900 °С. Летучесть Al₂O₃ в присутствии Al увеличивается на 2 порядка [3].

К сожалению, информации о свойствах субоксидов алюминия в литературе мало: в [41] указано лишь, что Al₂O получают нагреванием смеси Al₂O₃ с Si до 1800 °С в глубоком вакууме, а AlO образуется при нагревании металлического порошкообразного Al до 3620 °С. Петров, Бибилашвили в работе [17] указывают, что при окислении Al в воздухе в области температур 480–600 °С летучесть Al чрезвычайно высока, в то время как в смеси кислорода с аргонном при пониженных давлениях наблюдается почти полное прекращение выделения газообразных продуктов окисления. Газообразные субоксиды алюминия зафиксированы при горении Al в различных условиях, в т. ч. и в воздухе [42]. В работе [43],



Интенсивность свечения, отн. ед.

Рис. 1.1. Покадровая фоторегистрация (вверху) и осциллограммы свечения (внизу) процесса двухстадийного горения свободно падающих капель Al в воздухе (слева) и в смеси (21 % O₂ – 79 % Ar) (справа) [36]

опубликованной в 1951 году, впервые были определены термодинамические характеристики субоксидов AlO и Al₂O (рис. 1.2). Изучение конденсированных продуктов горения микронных частиц Al в пламенах многие исследователи ставили на второй план, придавая первостепенное значение кинетике горения, форме пламени частицы, температуре горения [44–45]. Хотя, по данным ряда авторов, при горении Al в высокотемпературных пламенах, в составе конденсированных продуктов горения обнаруживались следы нитридов, что требовало введения поправок при расчете характеристик горения. Различные по морфологии, в зависимости от условий сжигания и формы исходных частиц, продукты горения микронного Al в воздухе (чаще всего полые сферы [46–47]) по химическому составу соответствуют α-Al₂O₃ с незначительными примесями γ-, θ-, χ-Al₂O₃ по данным рентгенофазового анализа [48–49]. Формирование α-Al₂O₃ объясняется высокими температурами горения (до 2500 °C [28–29]), при которых все аллотропические модификации Al₂O₃ переходят в α-Al₂O₃.

А.К. Локенбах с соавторами в работе [23] категорически утверждает: «...высокое сродство алюминия с кислородом ($\Delta G^{\circ} = -1583$ кДж/моль) предопределяет его немедленное окисление до Al₂O₃ в любых условиях...», исключая возможность взаимодействия Al с азотом при его горении в воздухе. При ударно-волновом нагружении порошка Al

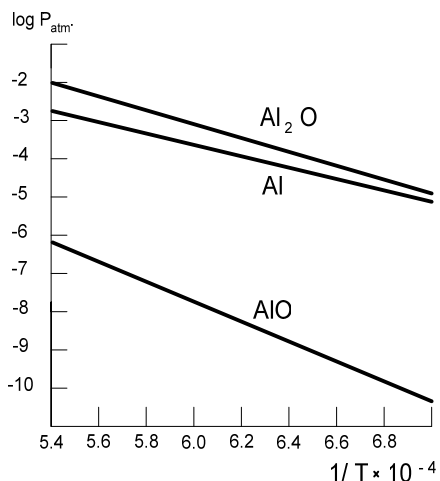


Рис. 1.2. Зависимость логарифма парциального давления газов над смесью жидких Al и Al_2O_3 от обратной температуры

ПАП-1 с насыпной плотностью $\rho_{\text{н}}=0,35$ г/см³ в атмосфере воздуха [50], в продуктах горения содержится преимущественно азотсодержащая фаза состава $\text{Al}_{(8/3+x/3)}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ (шпинель), в то время как в азоте — $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует об участии кислорода в азотировании Al.

В работе П.Ф. Похила с соавторами [3] изучены кинетические и тепловые характеристики горения частиц сплавов Al-Mg в воздухе и показано, что конечные продукты горения содержат шпинель Al_2MgO_4 в значительных количествах. Позднее эксперименты по горению частиц сплавов Al-Mg в воздухе по-

вторил Э.Л. Дрейзин с соавторами [51]. Наряду с оксидными шпинельными фазами им показано наличие следовых количеств оксинитридов нестехиометрического состава ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$) в конечных продуктах горения.

Горение частиц бора. В спектрах пламен горения порошков бора в воздухе обнаружены субоксиды бора [52–53]. Среди субоксидов преобладает BO, за ним в порядке уменьшения содержания следуют оксиды BO_2 и B_2O_2 [54–55]. Среди конденсированных продуктов горения можно выделить B_2O_3 и недогоревший бор, наличие которого, вероятно, объясняется его тугоплавкостью (температура плавления 2074 °C) и легкоплавкостью его оксида, блокирующего горение. Модель распространения фронта пламени в бороздушной смеси [56], соответствующая реальным пламенам с удовлетворительной степенью точности, также включает газофазное горение бора [57–58] с образованием промежуточных спектрально зарегистрированных субоксидов бора BO и B_2O_2 . В работе [53] предполагается участие субоксидов бора в карботермическом синтезе BN, хотя авторы работы считают, что процесс нитридообразования протекает в твердой фазе. При горении порошкообразного бора в составе твердых топлив в продуктах горения обнаруживаются, кроме недогоревшего бора, оксида бора и борных кислот, нитриды и карбиды бора в небольших количествах [57–59].

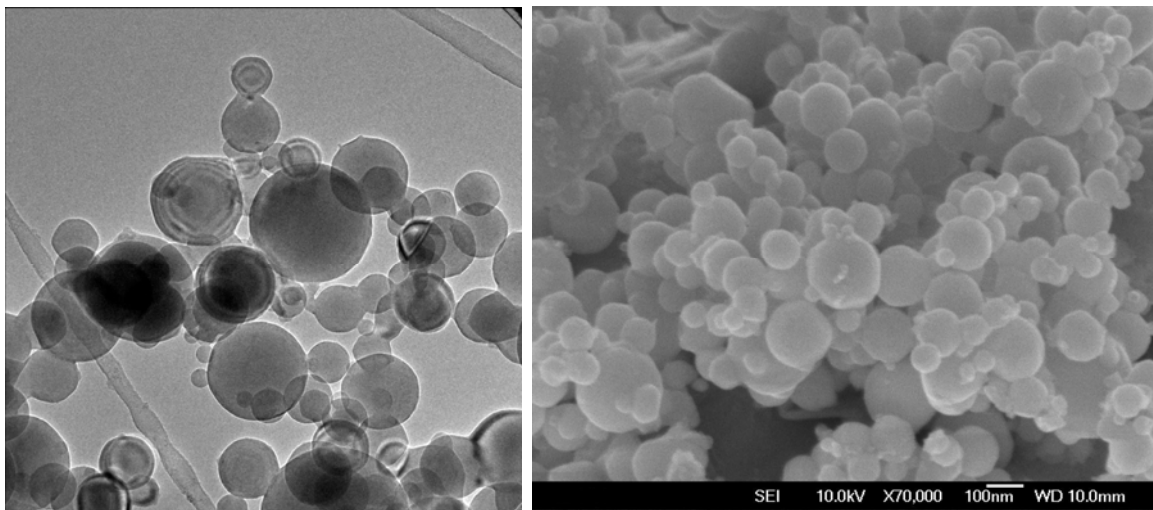
В работе [16] исследовано горение порошка бора методом бомбовой калориметрии в воздухе. Для независимого определения источника азота, образцы сравнения предварительно были покрыты перхлоратом калия и аммония и сожжены в азоте, кислороде и воздухе. Формирование

нитридов при горении бора без перхлората калия и аммония происходило с одинаковым выходом, как в азоте, так и в воздухе. Причем, с увеличением давления воздуха, степень азотирования повышалась. Содержание связанного азота в конечных продуктах горения, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, составляло до 14 % мас.

1.2. Горение нанопорошков алюминия (экспериментальные предпосылки)

К настоящему времени опубликовано много работ, подтверждающих увеличение скорости горения топлив и смесей [60], содержащих НП Al [61]. Расчетные скорости горения топлив и микрокиносъемка показали, что наночастицы Al полностью окисляются на границе «твердое тело-газ», т. к. горящих частиц Al не видно в факеле. Расчетное время горения частиц, составляющее 40–70 наносекунд, предполагает возможность использования НП Al (рис. 1.3) как добавок для увеличения энергетики даже таких быстрых процессов как детонация [61–63]. В загущенных полиметилметакрилатом водных гелях НП Al воспламеняются с выделением водорода, что дает возможность использовать такие гели как возможное монотопливо [64]. Установлено также образование устойчивых гелей НП Al [65] в керосине [66]. Горение гелей НП Al позволяет избежать проблем [67], связанных с горением микронного Al – агломерации и неполного сгорания [3].

Горение гидрогелей, содержащих нанопорошки алюминия. Микронные алюминиевые порошки имеют низкую активность в реакциях с жидкой водой и для достижения полной реакции Al с потоком воды требуются температуры до 2000 °С. С другой стороны, НП Al чрезвычайно активен в воде – он полностью окисляется за секунды в объеме жидкости при 70–80 °С, при этом температура воды повышается до 100 °С. По данным [68], при 50 °С начинается саморазогрев частиц и быстрая реакция с водой с образованием водорода. Твердые продукты содержат гидроксид алюминия, Al(OH)₃ и оксиды алюминия [69].

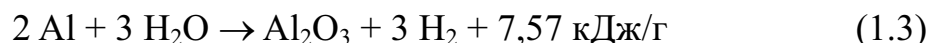


а

б

*Рис. 1.3. Микрофотографии взрывного НП Al:
а – просвечивающий электронный микроскоп Philips CM 260 FEG (x100000);
б – растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6500 F (x70000)*

Из-за высокой энтальпии сгорания Al в воде (1.3) удобно использовать его как гелевое или пастообразное топливо.



К сожалению, существуют кинетические ограничения, препятствующие полноценному использованию этой реакции для частиц Al микронного размера. Максимальная температура горения Al в воде по расчетам составляет ~3200 К. Перегретый водород, выделяющийся при гидролизе Al водой, может служить экологически чистым топливом в двигателях. В последнее время значительное число работ посвящено попыткам использовать Al как добавку к углеводородным топливам, таким как керосин, но агломерация Al в горящих каплях приводит к низкой эффективности горения [70]. Таким образом, НП Al являются эффективными компонентами топлив и ВВ для увеличения их скорости горения энергии детонации [71].

1.3. Физическая модель горения металлической частицы

Специфичность процесса зажигания порошка связана с локальным разогревом участка поверхности частицы порошка, в результате чего на микроуровне происходит экзотермическая реакция взаимодействия с газовым окружением. Такие локальные реакции характеризуются интенсивным энерговыделением и сопровождаются, например, процессом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Модель горения частицы, вполне соответствующая современным представлениям о процессах горения, представлена М. Коидзуми в работе [12]. Следует отметить, что представленная модель практически идентична опубликованной на 26 лет ранее в работе советского ученого П.Ф. Похила с соавторами [3]. На рис. 1.4 показана металлическая частица, на поверхности которой начинается экзотермическая реакция [12]. Выделяющаяся в реакции энергия расходуется на разогрев самой частицы и частично рассеивается из реакционной системы (излучение и теплоперенос в окружающую среду). При малой теплоотдаче температура частицы быстро повышается, что ведет к самоускорению реакции. Такие системы известны, и их поведение изучено в теории теплового взрыва Н.Н. Семенова, в рамках которой изменение температуры металлической частицы во времени характеризуется уравнением (1.4).

$$d\theta/d\tau = e^{\theta} - \theta/K, \quad (1.4)$$

где θ и τ – безразмерные температура и время, соответственно,
 K – число Семенова.

Физический смысл используемого в теории горения числа Семенова (K) относительно прост. Его следует рассматривать как отношение времени тепловой релаксации (из-за излучения и нагрева среды) к времени протекания реакции в адиабатических условиях. На рис. 1.5 приведены зависимости θ и τ при различных значениях K . Линия, соответствующая $K=e^{-1}$, является границей области резкого нарастания температуры процесса. Ниже этой линии (то есть при $K > e^{-1}$) реакция распространяется очень медленно. При условиях, соответствующих верхней части рисунка (то есть при $K > e^{-1}$), зарождение реакции на поверхности частицы сразу приводит к ее распространению по всей поверхности частицы, в результате чего температура системы резко повышается и начинается распространение реакции в режиме самовоспламенения. *Возможность воспламенения зависит от совокупности факторов, обеспечивающих выполнения условия $K > e^{-1}$. Такими факторами являются: высокое значение теплового эффекта экзотермической реакции горения, малое значение коэффициента теплопроводности слоя продуктов горения α , низкая энергия активации, высокая дисперсность частиц порошка и т. д.* Так происходит зажигание всей частицы, в результате чего температура системы резко повышается и начинается распространение реакции в режиме самовоспламенения. Возможность зажигания зависит от всей совокупности факторов, обеспечивающих выполнение условия $K > e^{-1}$. Эффекты, связанные с процессом зажигания, формально аналогичны эффектам, наблюдаемым при цепных реакциях,

и, подобно последним, могут быть связаны с числом и видом некоторых «активных» компонентов. Горение порошков представляет собой реакционное взаимодействие частиц на микроскопическом уровне, которое на макроскопическом уровне переходит в распространение реакции вдоль сформованного из порошков материала. В связи с этим особую роль приобретают следующие факторы: форма и размер частиц порошка, насыпная плотность и механизм распространения реакции. На рис. 1.6 представлена схема различных вариантов образования конечных продуктов (или, в общем случае, покрытий из продуктов реакции) при горении металлических частиц в зависимости от температуры на их поверхности и температуры плавления пленки продуктов горения.

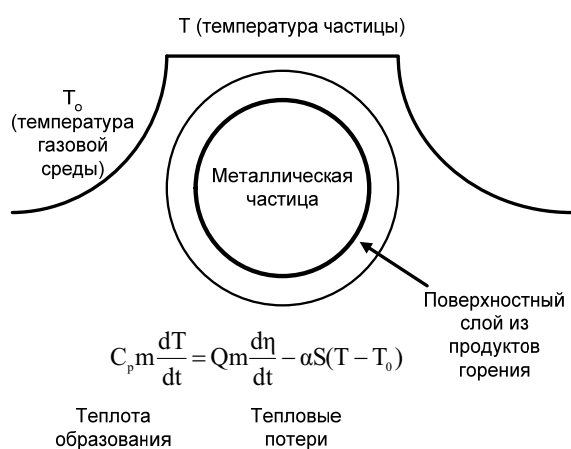


Рис. 1.4. Модель горения реагирующей металлической частицы [12]

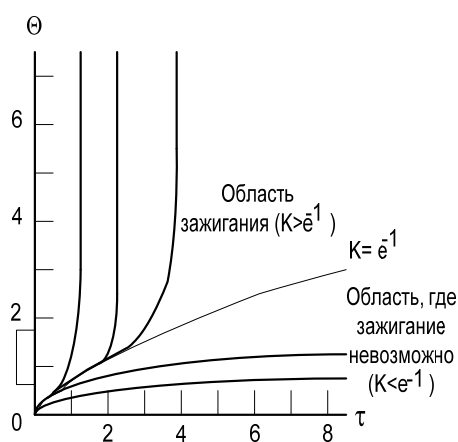


Рис. 1.5. Зависимость температуры реагирующей металлической частицы от времени горения в теории теплового взрыва Н.Н. Семенова

Различия в механизме горения проявляются лишь при горении достаточно мелких частиц (диаметром менее 1 мкм), так как характер процесса очень сильно зависит от распространения реакции на поверхности частиц.

На рис. 1.6 цифрами I–III обозначены процессы при трех возможных соотношениях между температурой поверхности частицы T_s и температурой плавления продуктов реакции T_m . Именно это соотношение определяет возможность зарождения «цепной реакции» и распространения волны горения. В реальных системах необходимо еще учитывать образование газообразных продуктов, разрушение (растрескивание) оксидной оболочки, полифазный состав продуктов и другие факторы, что значительно усложняет анализ. Наиболее интересными с точки зрения организации технологического горения являются системы металл–оксид, соответствующие варианту II на рис.1.6, в котором температура

плавления образующейся пленки продуктов реакции равна или немного превышает температуру поверхности частиц при горении. Практическим преимуществом использования систем с таким соотношением температур T_s и T_m является постоянство макроскопической скорости горения и постоянство ширины зоны горения и зоны предварительного нагрева в структуре волны горения. Системы, в которых выполняются условия III, являются значительно более сложными, и развитие в них цепных реакций носит более случайный характер. В зоне догорания таких систем сохраняется относительно высокая температура, что ограничивает возможности регулирования распространения волны горения.

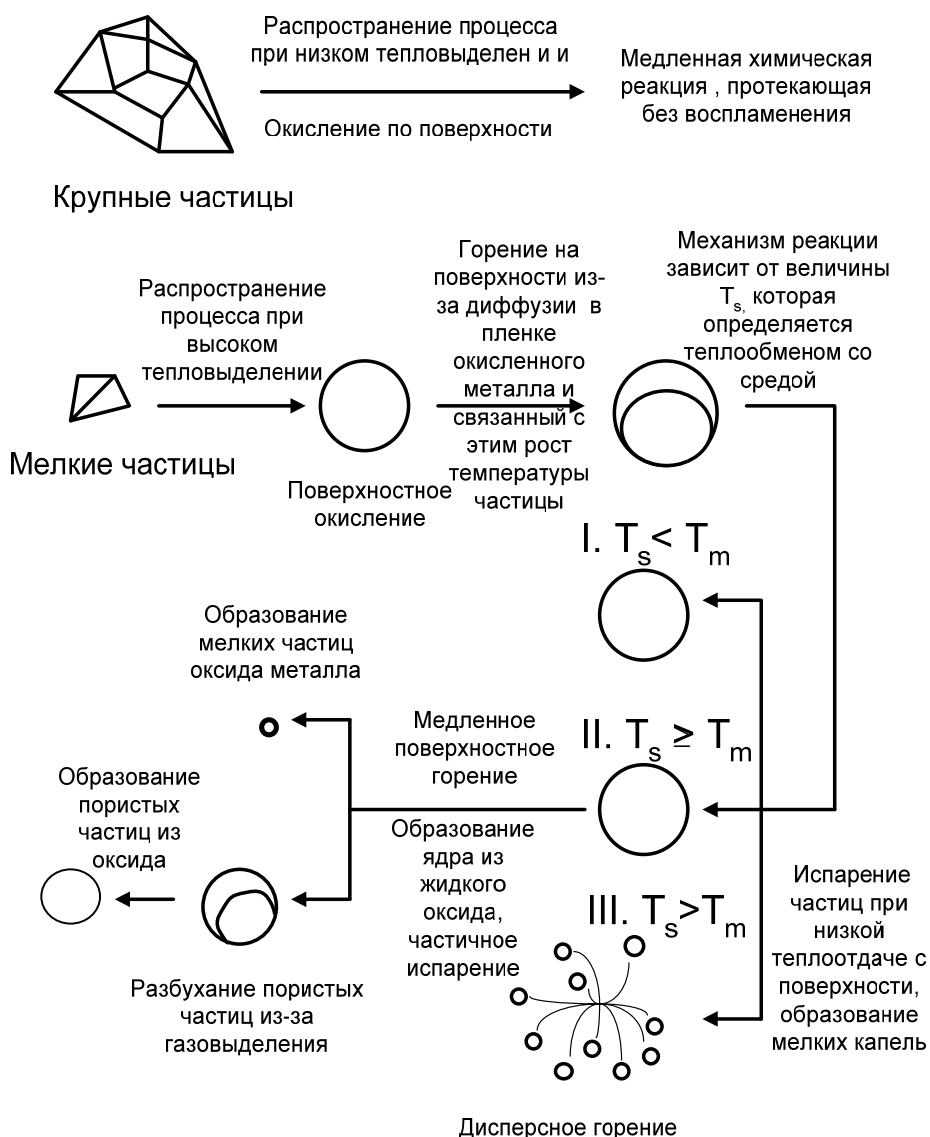


Рис. 1.6. Физические модели горения металлических частиц (T_s – температура поверхности частиц, T_m – температура плавления пленки продуктов горения)

1.4. Образование нитридов металлов в присутствии кислорода воздуха

Возможность одновременного образования нитридов и оксидов при окислении и горении металлов в воздухе (раздел 1.1) требует детального анализа традиционных способов синтеза нитридов, использующихся в промышленности. Из металлов преимущественно нитрид, а не оксид при хранении в воздухе образует только литий в виде пленок Li_3N (температура плавления 845°C) [41]. Взаимодействие между литием и азотом воздуха медленно происходит при комнатной температуре, реакция ускоряется при $T \sim 250^\circ\text{C}$, а затем происходит доокисление до Li_2O [72]. Нитриды других щелочных металлов образуются при высоких температурах в реакции между парами металлов и азотом в отсутствие кислорода. В условиях ограниченного доступа воздуха при окислении порошкообразного магния образуется Mg_3N_2 . При горении частиц магния в воздухе связанный азот в продуктах горения не был зафиксирован [73–74]. Нитриды бериллия и магния получают путем непосредственного соединения элементов с азотом [75]. Реакция азота с образованием нитрида бериллия начинается при 900°C , а нитрида магния – уже при 560°C .

При нагревании Ti и Zr могут сорбировать кислород (до 30 ат. %), причем его поглощение сопровождается небольшим увеличением объема металлов [76]. В меньших количествах могут сорбироваться и другие газы (N_2 , H_2O и т. д.). Этот же автор указывает, что при одновременном наличии азота и насыщенной водородом воды, палладий способен превращать N_2 в NH_4NO_2 , т. е. катализировать химическое связывание азота при обычных температурах и давлениях.

Существующие теории горения металлов в пламенах основаны на постулате о том, что конечными продуктами горения Al , бора, циркония и титана в кислородсодержащих средах являются только высшие оксиды ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) [3]. Это мнение приводило к значительным различиям между экспериментальными и расчетными составами продуктов горения металлов в азотсодержащих газах. В середине 80-х годов двумя научными школами в России (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) и, впоследствии, в США (Институт технологии г. Нью-Джерси) было установлено, что конечные продукты горения бора [77], Al , титана [78] и циркония [38] в воздухе содержат незначительные количества азотсодержащих продуктов – нитридов, оксинитридов, оксикарбонитридов [37, 79–80]. Экспериментально наблюдаемое в этих условиях появление азотсодержащих фаз противоречит термодинамическим расчетам: во-первых, металл должен вступать во взаимодействие с кислородом как со значительно более активным, чем азот, газом. Во-вторых,

если и возможно образование азотсодержащих промежуточных продуктов, то они немедленно должны быть подвержены доокислению кислородом, особенно при высоких температурах [81–82]. Термодинамический расчет двухстадийного процесса образования AlN (стадия 1) с его последующим догоранием (стадия 2) был выполнен в работе [79] для системы «Al-воздух». Стадийность при горении частиц легкоплавких металлов в воздухе и высокотемпературных пламенах обусловлена, вероятно, формированием жидких и газообразных промежуточных продуктов [83]. Экспериментальное подтверждение образования AlN в больших количествах (более 50 % мас.) при двухстадийном горении свободнонасыпанного НП Al в воздухе впервые получено профессором А.П. Ильиным в работе [84]. Таким образом, систематизация исследований взаимодействия металлов с азотом в присутствии кислорода и экспериментальная проверка применимости такого процесса для получения нитридов при использовании воздуха в качестве газообразного реагента являются актуальными. Кроме того, нитридообразование при горении металлизированных топлив существенно снижает энтальпию сгорания металлов и, соответственно, энергетические характеристики всей композиции.

1.5. Сравнительные характеристики молекул азота и кислорода

За последние 10–15 лет существенно изменились взгляды на роль азота при горении металлов в воздухе и в пламенах (раздел 1.4). Появилась необходимость детального изучения роли азота как конкурирующего с кислородом окислителя в области температур, при которых происходит горение металлов. В табл. 1.1 приведено сравнение свойств молекул кислорода и азота как основных компонентов воздуха.

При взаимодействии с фтором и кислородом молекулярный азот является восстановителем, а в реакциях с другими веществами – окислителем [85]. Молекула азота имеет высокую химическую устойчивость:

- все электроны спарены, между атомами имеется тройная связь;
- межъядерное расстояние меньше, чем у молекулы кислорода на 0,11 Å;
- энергия диссоциации почти в 2 раза больше, чем у молекулы кислорода;
- энергия ионизации сравнима с энергией ионизации молекулы аргона (15,80 и 15,76 эВ, соответственно);
- силовая константа связи почти в 2 раза больше, чем у кислорода, кроме того, молекула азота диамагнитная.

Высокая стабильность молекулы азота обусловлена также тем, что от низшей заполненной орбитали до высшей свободной различие в энергии велико. Возбуждение молекулы, ослабляющее связь, требует большой энергии [85]. До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа.

Таблица 1.1

Характеристики молекул азота и кислорода [86]

Характеристика	N ₂	O ₂
Межъядерное расстояние, Å	1,10	1,21
Энергия диссоциации, эВ	9,76	5,08
Энергия ионизации, эВ	15,8	12,2
Магнитные свойства	Диамагнитная	Парамагнитная
Силовая константа связи, отн. ед.	22,4	11,4

Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов. При тепловой активации молекулы азота – нагревании до 3000°С, степень диссоциации достигает 0,1 % [87]. Другие методы активации являются неэффективными – КПД процесса не превышает 1–2 % [88–92]. Таким образом, поиск интермедиатов, катализаторов и специальных условий реакции N₂ или активированного азотного комплекса [93] с металлами представляет большой практический интерес [94–99].

В начале 60-х годов появились данные о том, что соединения переходных металлов способны активировать молекулярный азот [100] и установлены особенности механизма химического связывания азота в реакциях с соединениями переходных металлов [101–102]. Также были проведены первые прямые синтезы азоторганических соединений из молекулярного азота при комнатной температуре, получены активные азотфиксирующие комплексы в протонных средах, т. е. в условиях низкоэнергетических воздействий.

Некоторые простейшие микроорганизмы способны восстанавливать молекулярный азот в аммиак, используя воду и углеводы. В последнее время изучается природный катализатор азотфиксации – Мо–Fe фермент нитрогеназа, катализирующий восстановление молекулярного азота до аммонийного иона [103]. Превращение молекулярного азота в аммиак под действием нитрогеназы протекает в очень мягких условиях – в водных растворах при pH~7 и температуре 10–30°С [104]. Для реакции необходимы сильный восстановитель (например, дитионит натрия) и источник АТФ [105].

Активация молекулы азота в электроразряде под действием ионизирующего излучения, сопровождающаяся синтезом NO и NO₂, не имеет прикладного значения ввиду большой разницы между подведенной энергией и энергией, воспринятой для активации, и, следовательно, большими удельными энергетическими затратами. Выход оксидов азота, полученных по этому способу, чрезвычайно низок (доли %), хотя при использовании катализаторов его можно повысить на 1–2 % [106–108].

Изучение взаимодействия молекулярного азота с металлическими поверхностями [109–110] важно для выяснения механизма участия азота в синтезе нитридов, горении металлических частиц в высокотемпературных пламенах. Одной из важнейших задач технической химии является исследование процессов восстановления азота до аммиака на гетерогенных катализаторах (процесс Габера-Боша и его модификации) и решение глобальной проблемы химии – поиск новых способов фиксации атмосферного азота.

При исследовании хемосорбции азота было обнаружено, что N_2 хорошо адсорбируется на кристаллическом железе на плоскости Fe (111). Этот тип адсорбции характеризуется начальным значением адгезионного коэффициента порядка 10^{-7} и начальными энергиями активации $\sim 20,9$ и $29,3$ кДж/моль, соответственно, для граней (111) и (110), причем указанные значения увеличиваются с ростом заполнения. Энергия активации десорбции для трех этих граней составляет $210\text{--}250$ кДж/моль. Возможно образование двух форм адсорбционно-связанного азота из N_2 при температурах ниже комнатной [108]. Эти состояния можно отнести к молекулярно-адсорбированным частицам с N1s-линиями при $400,2$ эВ и при $405,3$ эВ в спектре РФЭС. Адсорбция азота при более высоких температурах протекает с очень низкой вероятностью и сопровождается появлением N1s-линии при $397,2$ эВ.

Приблизительно в то же время, когда был получен первый комплекс с молекулярным азотом, появилось сообщение по исследованию ИК-спектров азота, сорбированного на металлической поверхности (Ni) при комнатной температуре (полосу поглощения азота наблюдали при 2202 см^{-1}). Для диссоциативной сорбции благоприятны высокие температуры, и она сопровождается образованием нитридов вследствие сильного взаимодействия металл–азот [86]. Природа взаимодействия азота с металлической поверхностью оставалась неясной, и не удавалось различить, происходит ли физическая адсорбция или хемосорбция. Сильный сдвиг в низкочастотную область ν_{N_2} , высокая интенсивность этой полосы и локализация отрицательного конца азот-азотного диполя в направлении от металлической поверхности (из данных спектров десорбции и эмиссионно-полевой спектроскопии) лучше согласуется с хемосорбцией. Низкую теплоту реакции нельзя считать аргументом в пользу физической адсорбции, так как ее можно объяснить малой разностью между энергией, выделяющейся при образовании связи $Me\equiv N$, и энергией, необходимой для превращения связи $N\equiv N$ в связь $N=N-Me$.

Экспериментальные данные, показывающие наличие следов азотсодержащих фаз (нитридов, оксинитридов и оксикарбонитридов) при горении металлов во многом не согласуются с известными данными о стабильности молекулярного азота и трудности процесса его активации.

1.6. Физико-химические свойства и способы получения нитридов и оксинитридов металлов

Нитриды [111–116], как перспективные материалы для керамики и композитов, используются с 70-х годов XX века преимущественно в космической и радиоэлектронной промышленности, т. к. до сих пор отсутствуют дешевые и доступные технологии синтеза азотсодержащих материалов. Широкое применение имеют всего несколько нитридов: AlN (теплопроводный и изоляционный материал) [112–113], кубический BN (сверхтвердый материал) [114], Si₃N₄ (термостойкий материал) [111], ZrN и TiN (декоративные и износостойкие материалы) [115]. Нитриды этих элементов являются термостабильными и тугоплавкими материалами (табл. 1.2), что позволяет использовать их в устройствах, работающих при высоких температурах [8–10]. В последние годы широко изучается нитрид галлия как перспективный материал с целью замены полупроводниковых приборов на основе арсенида галлия [117]. Мировой рынок потребления нитридов металлов и BN увеличивается ежегодно на 200–500 % в течение последних десятилетий. Исходными компонентами для синтеза спеченных керамических азотсодержащих материалов являются порошкообразные нитриды [118] (оксинитриды), или нитрид- (оксинитрид-) содержащие шихты.

Нитриды образует большинство металлов периодической системы [119]. Элементы подгруппы IIIa образуют ковалентные нитриды со структурой вюрцита. Гексагональный нитрид бора имеет структуру графита и при обработке высоким давлением переходит в кубическую модификацию. Переходные металлы III, IV и V групп образуют нитриды типа MN (M=Sc, Ce, La, Pr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), а для металлов VI–VIII групп более типичны нитриды состава M₂N (M=Mo, W, Re) и M₄N (M=Mn, Fe) [119]. Эти соединения имеют кубическую решетку со структурой NaCl и характеризуются высокими температурами плавления, высокой твердостью, металлической проводимостью и металлическим блеском, а также химической инертностью (особенно нитриды металлов IV и V групп). Это истинные соединения внедрения, содержащие атомы азота в междоузлиях решетки металла и аналогичные по структуре соответствующим карбидам и боридам внедрения [120–122]. Промышленный синтез таких нитридов осуществляется нагреванием порошкообразных металлов с азотом или аммиаком при 1100–1300 °C [123].

Элементы IVb подгруппы проявляют высокое сродство к азоту, которое постепенно снижается при переходе к металлам VIII группы, из которых только Fe, Co и Ni образуют нитриды. Fe₂N и Fe₄N [124] получают при взаимодействии порошков металлов с NH₃ при 400–500 °C. Образование этих нитридов сопровождается увеличением объема кристаллической решетки в результате внедрения атомов азота в междоузлия [125].

Таблица 1.2

Характеристики нитридов алюминия, бора, титана и циркония [126]

Характеристика	h-BN	AlN	TiN	ZrN
Теплопроводность керамики, Вт/(мК)	80–110	160–250	0,6	0,2
Коэффициент термического расширения (100÷500°C), $\times 10^{-6}$, K ⁻¹	0,5	4,5	9,3	7,2
Удельное электрическое сопротивление при 25 °С, Ом·м	10 ¹¹	Более 10 ¹¹	40	18
Прочность на сжатие, МПа	240–320	270 (растяжение)	1300	1000
Твердость по Моосу	2	9	9–10	8
Температура плавления (в азоте при избыточном давлении), °С	3000	2400	2950	2980
Плотность рентгеновская (кг/м ³)	2200	3100	5400	7100

Некоторые металлы образуют нитриды при прямом взаимодействии с N₂ [127], но многие удается синтезировать только косвенными методами [128–129]. Термодинамическая вероятность образования нитридов при взаимодействии металлов с молекулярным азотом уменьшается с повышением температуры и ростом атомного номера элемента, образующего нитрид [130]

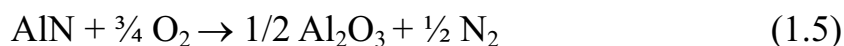
Механизмы процессов взаимодействия металлов с азотом с образованием нитридов считаются достаточно хорошо изученными [131–134]. Систематизация существующих литературных данных по проблеме получения нитридов металлов приводит к выводу о невозможности протекания процесса нитридообразования в присутствии кислорода: согласно термодинамике нитриды должны доокисляться до оксидов.

1.6.1. Физико-химические свойства нитридов алюминия, титана и циркония

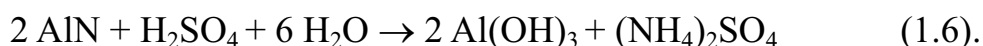
Нитрид алюминия. Чистый AlN представляет собой бесцветные кристаллы с гексагональной решеткой типа вюрцита [122]. Физические свойства AlN показывают, что он является типичным диэлектриком [135] с большой шириной запрещенной зоны, высоким удельным электрическим сопротивлением, достигающим до 10¹¹ Ом·м. Расчет электронной составляющей теплопроводности показывает, что теплопроводность осуществляется только колебаниями решетки и в значительной степени зависит от примеси кислорода [136–137]. Для неполярных твердых диэлектриков справедливо отношение $E=n^2$ (где E – диэлектрическая проницаемость, n – коэффициент преломления). Но для AlN $E=8,5$, $n=2,13$, т. е. это соотношение не выполняется. Следовательно, поляризация нитрида не может быть объяснена одной только электронной составляющей и, видимо, носит

ионный характер. В соединениях со структурой вюрцита каждый атом металла окружен четырьмя атомам неметалла, расположенными на равных расстояниях от него по вершинам правильного тетраэдра (для AlN – искаженный тетраэдр). Таким образом, на каждый атом приходится 4 равноценные связи, каждая из которых осуществляется s-р электронами, поступающими от каждого атома. Такие связи ковалентного типа, упрочненные наложенными на них ионными связями, приводят к высокой жесткости решетки, что определяет малое значение коэффициента термического расширения, высокие значения модуля упругости и фононной составляющей теплопроводности. Вследствие s-р переходов конфигурация части атомов Al и азота имеет вид sp^3 . Кроме того, частичный переход электрона от атома Al обуславливает наличие доли ионной связи в AlN.

Прочность керамики из AlN при высоких температурах может быть сопоставима с прочностью оксидной керамики, но при обычной температуре несколько уступает последней [138]. Теплопроводность технического AlN на порядок выше теплопроводности плотного карборунда и в ~20 раз выше теплопроводности керамики из Al_2O_3 . Для спеченных изделий из AlN значение теплопроводности существенным образом зависит от пористости и чистоты спеченного образца – при пористости 20–30 % теплопроводность изделий составляет лишь 5–10 Вт/(м·К) [139], введение второй фазы в спеченное изделие (например, CaO или Y_2O_3) снижает значение теплопроводности до 70–140 Вт/(м·К) [112]. По литературным данным, порошок AlN окисляется в воздухе при температуре выше 900 °С с высоким тепловым эффектом по реакции (1.5).



Считается, что *при 1300°С порошкообразный AlN в воздухе полностью переходит в α - Al_2O_3* . Изделия из AlN медленно растворяются в горячих минеральных кислотах. На порошок AlN соляная, азотная, серная кислоты и царская водка действуют слабо при комнатной температуре [140]. При нагревании в H_2SO_4 (1:1) AlN полностью разлагается по реакции:



Холодная плавиковая кислота на AlN не действует. Концентрированные горячие растворы щелочей разлагают AlN с выделением аммиака по реакции:



Компактный AlN значительно более устойчив к кислотам и щелочам, чем порошкообразный. Так, компактные образцы AlN устойчивы при кипячении в концентрированной H_2SO_4 , трудно поддаются воздейст-

вию кипящих HNO_3 и HCl . Устойчивость их повышается в разбавленных кислотах и растворах щелочей.

Сухие галогены медленно действуют на AlN : хлор начинает разлагать при температуре 760°C с образованием AlCl_3 , сухой HCl практически не действует. При нагревании с серой и парообразным сероуглеродом AlN частично разлагается, парами хлорида серы разлагается быстро, фосфор частично его разлагает. Реакция AlN с углеродом начинается при 1200°C . На AlN не действуют расплавленный Al (2000°C), галлий (1300°C), борный ангидрид (1400°C). Таким образом, AlN является перспективным керамическим материалом, изучение свойств которого продолжается [141].

Нитрид титана. В системе Ti-N обнаружены четыре фазы: β , α , ϵ , δ [121]. Перитектоидная фаза $\beta\text{-TiN}$ содержит около 1,4 % мас. азота и образуется при реакции между $\alpha\text{-TiN}$ и расплавом при $2020\pm 25^\circ\text{C}$. ϵ -фаза, которой приписывают условную формулу Ti_3N , образуется по перитектической реакции $\alpha+\delta\leftrightarrow\epsilon$ при температурах $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ и гомогенна в пределах 6,8–8,9 % N, а также имеет тетрагональную решетку [122]. Растворимость азота в $\alpha\text{-Ti}$ при температуре перитектоидной реакции лежит в пределах 6,5–7,4 %. Добавление азота к титану вызывает повышение температуры $\alpha\leftrightarrow\beta$ превращения, т. е. азот стабилизирует α -титан. Область гомогенности нитрида титана TiN , по данным [142], составляет 10–23 % мас. азота. Нижний предел области гомогенности соответствует формуле $\text{TiN}_{0,6}$ (14,8 % мас. азота) Верхняя граница области гомогенности этого соединения соответствует формуле $\text{TiN}_{1,0}$, но ранее были опубликованы работы, в которых указывается более высокий верхний предел области существования этого соединения с формулой $\text{TiN}_{1,16}$, что соответствовало бы составу валентного соединения Ti_3N_4 . Такое соединение нитрида титана с содержанием азота более 50 % ат. является признаком склонности титана к образованию с азотом ионных связей, что обусловлено высоким потенциалом ионизации азота.

Рентгеноспектральное исследование нитрида титана предельного состава и в области гомогенности показало, что при увеличении содержания азота в области гомогенности нитрида титана происходит изменение характера химической связи в направлении увеличения ее металлической компоненты. Межатомное взаимодействие в нитриде осуществляется при весьма малом участии d-орбит титана с мобилизацией преимущественно внешних s- и p-орбит обоих атомов. Этот вывод согласуется с современными представлениями о природе электронной структуры нитрида титана, если под металлической связью подразумевать связь, осуществляемую обменом между нелокализованными электронами и электронами, входящими в состав стабильных конфигураций, образуемых электронами, локализованными у атомов титана и азота.

Очевидно, что ионная доля связи в нитриде титана обусловлена некоторой вероятностью привлечения атомами азота электронов титана с образованием электронных s^2p^6 -конфигураций. С повышением содержания азота в области гомогенности нитрида титана изменяются как параметр кристаллической решетки и плотность, так и все физические и химические свойства, что очень существенно для его практического использования. Растворение азота в титане линейно изменяет параметры решетки α -титана: больше, чем при растворении кислорода, и несколько меньше, чем при растворении углерода [121]. Следовательно, измерение параметра кристаллической решетки может служить надежным способом определения малых содержаний азота в титане. Кристаллохимически нитридные фазы титана с избытком азота (или недостатком титана) следует рассматривать по Ормонту, как «твердые растворы вычитания» азота в нитриде. Правильность представлений о нитридах с избытком азота, как о твердых растворах вычитания подтвердилась анализом интенсивностей интерференционных линий на рентгенограммах карбида титана и карбида ванадия [122].

Концентрационная зависимость микротвердости является линейной (табл. 1.3) и подобна зависимости микротвердости карбидов титана, циркония и тантала от содержания связанного углерода.

Таблица 1.3

Физические свойства нитрида титана в пределах области его гомогенности

Условная формула	Содержание N		Термо-э.д.с., мкВ/град	Коэффициент Холла, $R \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{К}$	Микротвердость HV, МПа
	% мас.	% ат.			
TiN _{0,59}	14,7	37,1	+0,9	+2,5	12000±1370
TiN _{0,74}	17,8	42,7	-3,6	+0,9	–
TiN _{0,85}	19,9	46,1	–	–	16300±1010
TiN _{0,98}	22,4	49,8	-7,38	-0,67	17900±1370

Прочность при сжатии для TiN при 20 °С составляет 1000–1300 МПа. Для нитрида титана характерно низкое удельное электросопротивление – около $25 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Исследование электрических свойств нитрида титана в области гомогенности показало, что с уменьшением содержания азота увеличивается доля ионной связи в решетке с соответственным изменением не только уровня, но и характера проводимости.

На основе химического и электронографического исследования оксидных пленок на TiN установлено, что уже при низких температурах на нитриде образуется плотный тонкий слой твердого раствора TiN–TiO, подобный псевдоаморфным слоям, наблюдающимся при окислении металлов [143]. При достижении определенной критической толщины, этот слой во внешней своей части начинает превращаться в Ti₂O₃–TiO₂. Диффузия

ионов кислорода через слой твердого раствора TiN–TiO связана со значительной кажущейся энергией активации, составляющей – 226,9 кДж/моль.

Изучение окисления дисперсного порошка нитрида титана (удельная поверхность 1,5 м²/г) в сухом и влажном воздухе при 600–750 °С показало, что зависимости окисления состоят из двух участков – начального прямолинейного, соответствующего химическому взаимодействию нитрида титана с кислородом, и последующего – нелинейного, соответствующего диффузии кислорода к нитриду титана через окисную пленку. Установлено, что зависимости окисления нитрида во влажном воздухе (до 6 % об. водяных паров) практически совпадают с зависимостями окисления в сухом воздухе, что указывает на принципиально одинаковый механизм окисления. Энергия активации для первого этапа окисления (химического взаимодействия нитрида с кислородом) составляет 185,4 кДж/моль, для второго этапа (диффузия через оксидную пленку) – 225,5 кДж/моль. Считается, что *технически заметное окисление нитрида титана начинается при температурах выше 700–800 °С. Порошок нитрида титана при 850 °С полностью окисляется в воздухе менее чем за 10 мин.* По отношению к водороду стехиометрический нитрид титана инертен. Так спеченный нитрид до точки плавления сохраняет в среде водорода полное содержание азота. Смеси азота и водорода также не взаимодействуют с ним. Нитрид титана стехиометрического состава устойчив по отношению к действию СО и СО₂. Водяные пары на нитрид титана практически не действуют – попытка использовать нитрид титана для получения аммиака действием на него смесями пара Н₂О и кислорода при пониженном давлении не дали положительных результатов. При низких температурах (до 270 °С) хлор не действует на нитрид титана, а при температурах от 300 до 400 °С TiN хлорируется газообразным хлором. При нагревании в токе HCl при 600–650 °С нитрид титана количественно переходит в TiCl₄. Нитрид титана разлагается HCl (при температурах выше 1200–1300 °С) с образованием смеси газообразного TiCl₄ с водородом и азотом. Нитрид титана энергично взаимодействует с NO и NO₂. При нагревании нитрида титана в токе водорода с введенными в последний парами серы при температуре 700–800 °С превращается в сульфид титана. Нитрид титана в течение 24 ч при комнатной температуре практически не растворяется в соляной, серной, хлорной, фосфорной кислотах, смесях хлорной и соляной, щавелевой и серной кислотах. Слабо действуют на него в течение 2 ч кипящие соляная, серная и хлорная кислоты, малоустойчив на холоду против действия растворов едкого натра. Нитрид титана стоек против действия расплавленных олова, висмута, свинца, кадмия и цинка. Жидкий чугун и основной ваграночный шлак при температуре 1500 °С смачивают нитрид титана, но не реагируют с ним. Нитрид титана не смачивает железо, никель смачивает хорошо, сплав никеля и хрома (1:1) разъедает

нитрид. При действии расплавленного Al наблюдается небольшая поверхностная коррозия нитрида титана. Тигель из нитрида титана (20,75 % N), спеченный при 1800 °С в вакууме, в течение 15–30 мин не разъедался и не разрушался в расплавленном электролитическом железе (при 1700 °С), никеле, кобальте, хrome (1600 °С), марганце (1400 °С), меди (1200 °С), алюминии (1000 °С) и фосфористом железе (1200 °С) [121]. Очень чистый TiN в вакууме также не взаимодействует с железом. При сильном нагревании TiN не взаимодействует с порошком вольфрама.

Нитрид циркония. Диаграмма состояния системы цирконий – азот показана на рис. 1.7 [1]. Добавление азота стабилизирует α -модификацию циркония, повышая температуру $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. α -твердый раствор образуется при 1985 ± 15 °С по перитектической реакции. Максимальная

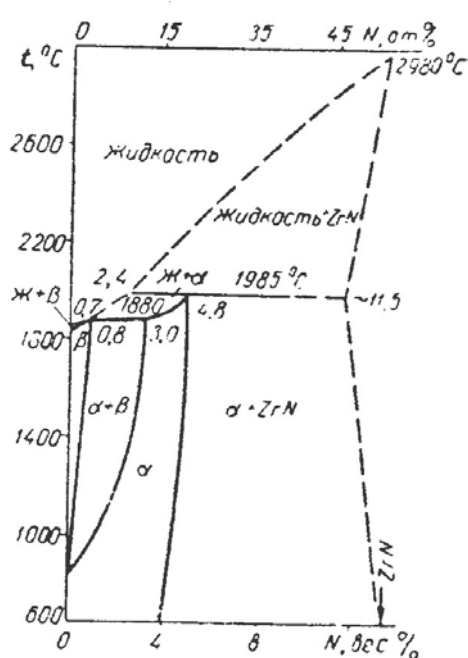


Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы «цирконий – азот»

растворимость азота в β -Zr составляет 0,8 % мас. (5,0 % ат.) при температуре перитектической реакции и снижается до нуля при температуре $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, равной 862 °С. Растворимость азота в α -Zr составляет при температуре образования α -твердого раствора 4,8 % мас., и понижается с уменьшением температуры, достигая 4 % мас. при 600 °С. Нижняя граница области гомогенности лежит при 11,5 % мас. N при температуре 1985 °С. Температура плавления ZrN принята равной 2980 ± 50 °С. Таким образом, в системе обнаружено только одно стабильное соединение – нитрид ZrN. Действием аммиака на тетрагалогениды циркония получены нитридные фазы, содержащие азота больше, чем в нитриде ZrN. Действием аммиака на Zr при ~ 750 °С, а также на $ZrCl_4$ и $ZrBr_4$ при более высоких температурах был получен нитрид Zr_xN ($0,940 > x > 0,812$) темно-голубого цвета. Определение плотности ($6100\text{--}7400$ кг/м³), измерения параметра кристаллической решетки, электропроводности (около $3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹) и магнитных свойств дает возможность полагать, что нитрид содержит четырехвалентные ионы циркония, а также трехвалентный азот (Zr_3N_4).

Этот нитрид кристаллизуется в дефектной решетке типа NaCl с вакантными местами в подрешетке циркония и параметром решетки, изменяющимся в указанных пределах составов от 0,4566 до 0,4440 нм. Причи-

ны образования нитридов такого состава могут быть следующими – образование нитрида Zr_3N_4 отвечает ионной связи между атомами циркония и азота, возникающей при передаче атомом циркония всех валентных электронов ($4d^2 5s^2$) атомам азота, которые в этом случае должны приобретать s^2p^6 -конфигурацию. Для азота (электронная конфигурация изолированного атома s^2p^3) возможно как образование s^2p^6 -конфигурации за счет приобретения электронов партнера по соединению, так и передача одного электрона партнеру с образованием устойчивой sp^3 конфигурации. Как правило, у атомов азота реализуется вторая возможность (например, в нитридах TiN , ZrN), а реализация первой возможности, т. е. полного привлечения валентных электронов партнера, становится вероятной по наследственным причинам (в данном случае – четырехвалентность циркония в галогениде, образование азотом s^2p^6 -конфигурации в аммиаке).

Плотность стехиометрического ZrN составляет 7284 кг/м^3 . Ширина области гомогенности фазы ZrN – от 40 до 50 % ат. (9,5–13,3 % мас. N). С увеличением содержания азота в области гомогенности фазы ZrN , повышается абсолютное значение термо-э.д.с., уменьшаются коэффициенты Холла и удельное электросопротивление и возрастает твердость (табл. 1.4).

Электросопротивление при этом изменяется нелинейно, что характерно для нитридов с большей долей ионной связи, и значительно круче, чем для нитрида титана, что указывает на большую скорость нарастания в ZrN доли ионной связи с уменьшением содержания в нем азота. Эффект Холла вблизи нижней границы области гомогенности нитрида циркония положителен, что указывает на преимущественно дырочную проводимость сплавов этого состава. Нитрид циркония ZrN предельного состава – порошок желто-коричневого цвета с золотистым оттенком; в компактном состоянии имеет лимонно-желтый цвет с металлическим блеском. В отличие от нитрида титана, разлагающегося при нагревании в вакууме на пары титана и азот, нитрид циркония испаряется с разложением на твердый цирконий и азот.

Таблица 1.4

Изменение физических свойств нитрида циркония в области гомогенности

Условная формула	Содержание азота		Термо-э.д.с., мкВ/град (по отношению к меди)	Коэффициент Холла, $R \cdot 10^4$, $\text{см}^3/\text{К}$	Микротвердость Нц, МПа
	% мас.	% ат.			
$ZrN_{0,678}$	9,41	40,3	-0,98	+5,5	–
$ZrN_{0,76}$	10,5	43,3	-4,0	+1,2	–
$ZrN_{0,818}$	11,1	45,0	-5,4	-1,4	$8500 \pm 4,2$
$ZrN_{0,87}$	11,93	46,8	-7,7	-1,45	10600 ± 530
$ZrN_{0,93}$	12,52	48,2	-7,5	-1,4	12600 ± 760
$ZrN_{0,956}$	12,83	48,9	-7,4	-1,3	13900 ± 1100
$ZrN_{0,99}$	13,2	49,8	-7,3	-1,3.	15200 ± 850

Диффузия азота в компактный и порошкообразный цирконий изучалась во многих работах. Исследована кинетика азотирования циркония в интервале температур 862 – 1043 °С при давлениях азота от 10 до 300 мм рт.ст., по полученным данным рассчитана энергия активации – 223 кДж/моль.

Рентгенографически показано, что нитрид с кубической решеткой образуется только в тонком поверхностном слое, под ним слой твердого раствора в α -ZrN и уже под ним основа из β -твердого раствора. При увеличении дисперсности порошка азотируемого циркония резко сокращаются время азотирования и кажущиеся энергии активации, входящие в уравнение константы реакции азотирования. Это сокращение при увеличении степени дисперсности усиливается вследствие высокой теплоты образования нитрида циркония, что также приводит к уменьшению кажущейся энергии активации. Последнее влияние сказывается в большей степени, чем выше отношение веса образовавшегося нитрида к весу азотируемых частиц, возрастающее с ростом дисперсности. Теплопроводность нитрида циркония исследовали при температурах до 1100 °С. Теплопроводность нитрида циркония несколько меньше, чем нитрида титана, и изменяется умереннее с температурой, чем у TiN. Коэффициент термического расширения в интервале 17–445 °С составляет $\alpha = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$. Нитрид циркония – сверхпроводник с критической температурой, возрастающей от –270 °С для ZrN_{0,932} до –263,5 °С для ZrN_{0,984}.

Нитрид циркония в порошкообразном состоянии на холоду устойчив против действия многих минеральных кислот, особенно соляной, азотной, хлорной, а также смесей кислот с окислителями. При нагревании растворимость в кислотах и их смесях резко увеличивается, за 2–3 ч нитрид циркония полностью растворяется в концентрированной H₂SO₄. В растворах щелочей (с концентрацией до 10%) нитрид циркония не растворяется даже при нагревании, в более концентрированных щелочах и смесях щелочей с окислителями типа пергидроля растворение проходит незначительно. Кислородом воздуха нитрид циркония не окисляется до 900–1000 °С. ZrN – один из наиболее устойчивых в этом отношении нитридов (несколько уступает нитриду титана).

Исследование характера взаимодействия нитрида циркония с тугоплавкими металлами при нагревании до высоких температур в вакууме показало, что нитрид циркония в этих условиях намного устойчивее нитрида титана. До 2100 °С ZrN не взаимодействует в течение 5 ч с танталом, вольфрамом; с молибденом слабое взаимодействие начинается при нагревании при 2100 °С в течение 5 ч; с ниобием значительно реагирует уже при 2000 °С, ниже этой температуры в контакте с ниобием нитрид циркония совершенно устойчив. Результаты исследования кинетики азотирования порошка циркония показали, что диффузия азота в ZrN с образованием твердого раствора проходит с энергией активации 82,6 кДж/моль (при 500–600 °С).

1.6.2. Оксинитриды титана и циркония

Оксинитриды титана. Данные о кубическом (типа NaCl) оксинитриде TiN_zO_y немногочисленны. Согласно данным работы [144], в системе TiO-TiN при 1700°C наблюдается образование твердого раствора TiN_zO_y . При содержании TiN выше 60 % мол., компоненты систем состоят из двух фаз – оксинитрида $TiO_{0,4}N_{0,6}$ и нитрида TiN, периоды решеток которых одинаковы. В работе [144] вакуумным спеканием TiO_2 и $TiN_{0,95}$ при 1500 °C был синтезирован ряд образцов TiN_zO_y , характеристики которых представлены в табл. 1.5. Концентрационная зависимость периодов решетки $a = f(x)$ для изученных образцов с $z+y \approx 1$ соответствует зависимости для карбидов металлов IVa подгруппы. В пределах от $TiO_{1,0}$ до $TiN_{0,6}O_{0,4}$ с увеличением содержания азота периоды решетки TiN_zO_y резко увеличиваются, а затем в интервале $TiN_{0,6}O_{0,4}$ – $TiN_{1,0}$ незначительно убывают. На рис. 1.8 представлен концентрационный треугольник Ti-N-O, где обозначена область однофазного существования кубического оксинитрида титана. Интервал существования гетерофазных смесей $TiN_{0,6}O_{0,4}$ – TiN на рисунке выделен линией.

Таблица 1.5

Характеристики оксинитридов TiN_zO_y

TiN_zO_y		z+y	Параметр кристаллической решетки, нм	Истинная плотность ρ , кг/м ³	Микротвердость МПа
z	y				
0,12	0,99	0,11	0,4183	4960	16000
0,22	0,78	1,0	0,4200	5090	18300
0,39	0,61	1,0	0,4232	5040	19400
0,51	0,48	0,99	0,4243	5150	22400
0,58	0,39	0,97	0,4247	5220	26500
0,75	0,19	0,94	0,4243	5150	18000
0,95	–	0,95	0,4235	5150	17000

Следует упомянуть, что постоянство периодов решетки не всегда является признаком отсутствия широкой области гомогенности. Кроме того, при изучении системы TiC-TiN-TiO, в том числе и металлографическим методом, также установлено, что в интервале температур от 1100 до 1500°C и в вакууме имеет место полная взаимная растворимость исходных компонентов, не сопровождаемая выделением газообразных продуктов реакции. Иначе говоря, не подтверждается предположение об образовании двух равновесных фаз в области составов $TiN_{0,6}O_{0,4}$ до TiN.

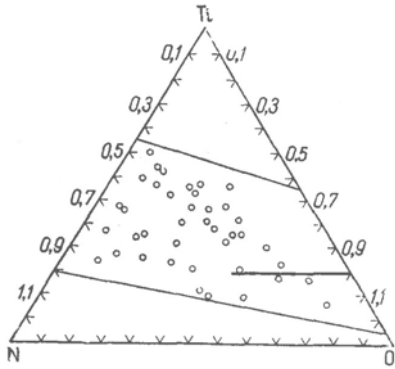


Рис. 1.8. Область однофазного существования кубического TiN_zO_y в вакууме при $1200-1500^\circ C$

При растворении фаз TiN_z и TiC_z в монооксиде TiO_y происходит непрерывное заполнение вакансий в кристаллической решетке последней, имеющей 15% структурных дефектов. В частности, для твердых растворов, образующихся в интервале составов $TiN_{0,6}O_{0,4} - TiN_{1,0}$ и $TiC_{0,5}O_{0,5} - TiC_{1,0}$, дефектность их кристаллической решетки составляет немногим более процента.

Наряду с фазами ZrN_z были синтезированы и кубические оксинитриды циркония ZrN_zO_y с малым содержанием кислорода. Между тем, в системе $ZrN-ZrO$ возможно образование непрерывного ряда твердых растворов $ZrNO$. Так же в ряде работ отмечалось, что при окислении циркония ($1600^\circ C$) азотом, содержащим следы кислорода была получена кубическая фаза ZrN_zO_y неизвестного состава с $a=0,465$ нм.

Оксинитриды циркония. Брикетированные смеси исходных компонентов (ZrO_2 , Zr , оксинитриды $ZrN_{0,76}O_{0,14}$ и $ZrN_{0,87}O_{0,12}$), спекались в вакууме (~ 10 Па) при $1500^\circ C$ в течение 50 ч (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Характеристики оксинитридов циркония

№	ZrN_zO_y			Параметр кристаллической решетки, нм	Истинная плотность, $кг/м^3$	Фазовый состав
	z	y	z+y			
1	0,71	0,32	1,03	0,4576	6910	ZrN_zO_y
2	0,83	0,20	1,03	0,4576	6950	
3	0,81	0,21	1,02	0,4575	6940	
4	0,76	0,19	0,95	0,4576	6940	
5	0,80	0,10	0,90	0,4574	6960	
6	0,76	0,09	0,85	0,4576	6940	
7	0,57	0,29	0,86	0,4574	6830	
8	0,50	0,30	0,80	0,4575	6,82	
9	0,67	0,38	1,05	0,4574	—	ZrN_zO_y, ZrO_2
10	0,65	0,38	1,03	0,4576	—	
11	0,48	0,56	1,04	0,4574	—	$\alpha-ZrN_zO_y$

Однофазный оксинитрид ZrN_zO_y имеет структуру типа NaCl. При идентификации оксинитрида учитывалась чувствительность рентгенофазового анализа, В частности, предварительными опытами было показано, что ZrO_2 и $\alpha-ZrN_zO_y$ могут быть рентгенографически обнаружены в том

случае, если их минимальное содержание в образцах достигает 3–4 % мас.. На рис. 1.9 представлен схематический изотермический разрез (1500°C) фазовой диаграммы системы Zr–N–O, построенной по данным табл. 1.6. Область гомогенности кубического (типа NaCl) ZrN_zO_y примыкает к стороне Zr–N треугольника составов Zr–N–O (рис. 1.9). При этом однофазному образцу с максимальным содержанием кислорода соответствует формула $ZrN_{0,72}O_{0,31}$. Состав $ZrN_{0,65}O_{0,36}$ оказался двухфазным. Эти результаты согласуются с представлениями об ограниченной растворимости кислорода не только в карбиде, но и в нитриде циркония. Рентгенограммы образцов, богатых цирконием, указывают на наличие в них наряду с фазами ZrN_zO_y и ZrO_2 также и гексагонального твердого раствора α - ZrN_zO_y . Периоды его решетки, например, для препарата состава $ZrN_{0,1}O_{0,92}$ составили $a = 0,3244$ нм, $c = 0,5372$ нм и заметно отличались от соответствующих чистому металлу ($a = 0,3233$ нм, $c = 0,5146$ нм).

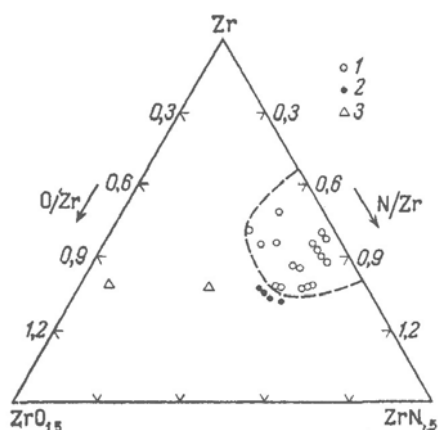


Рис. 1.9. Фазовый состав образцов системы Zr–N–O при 1500 °С: 1 – однофазные, 2 – двухфазные, 3 – трехфазные

При изучении взаимодействия ZrO_2 с аммиаком ($T > 950^\circ\text{C}$) был обнаружен ряд метастабильных оксинитридов циркония со сложной структурой, устойчивых при температурах образования в среде азота. Они отвечали составам Zr_2ON_2 ($a = 1,0135$ нм), $Zr_7O_8N_4$ ($a = 0,6246$ нм, $\alpha = 99^\circ 35'$) и $Zr_7O_{11}N_2$ (ромбоэдрическая ячейка). При нагревании в инертной среде все указанные оксинитриды разлагались с образованием двуокиси ZrO_2 , и кубического нитрида ZrN . В условиях вакуумного высокотемпературного спекания формирования оксинитридов Zr_2ON_2 , $Zr_7O_8N_4$ и $Zr_7O_{11}N_2$ не наблюдается.

1.6.3. Алюмонитридная керамика

Алюмонитридная керамика используется в нагревательных элементах, терморезисторах, подложках чипов, изоляторах, конденсаторах, термисторах, солнечных батареях [145–146]. Для защиты от разрушения на поверхности контакта керамических элементов, а также для защиты от окисления нитридной керамики успешно используются покрытия из AlON, являющиеся барьером для диффузии кислорода. Кроме того, алюмонитридная керамика характеризуется высокой стойкостью к термоударам [147]. Полученные в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН СВС-порошки AlN с размером частиц ~1 мкм и содержанием

кислорода <1 % мас. используются как пресс-порошки при изготовлении подложек для интегральных схем и керамических теплообменников, обладающих высокой теплопроводностью. Значительный интерес сейчас проявляется в мире к разработке конструкционной керамики и электрокерамики на основе AlN, которая отличается высокими электроизоляционными свойствами, высокой теплопроводностью, износо-, ударо- и коррозионностойкостью [148–149]. В последние десятилетия AlN используется в металлургии, т. к. он обладает высокой стойкостью к жидким металлам (Al, Cu, Li, U) и сплавам железа и никеля [150]).

Основная трудность при спекании AlN возникает из-за того, что он даже при очень высоких температурах (2000 °С) не образует жидкой фазы. Образование жидкой фазы в AlN достигается путем введения добавок типа оксида иттрия, заметно ухудшающих электро- и теплофизические свойства AlN [148,151]. Потребность мирового рынка в AlN как компоненте керамики постоянно растет. По ряду оценок, рынок AlN в настоящее время составляет 100 млн. долл. Фирма «Токуяма сода» (Япония) в 1988 году запустила в производство цех по выпуску порошка AlN мощностью 200 т/год [152].

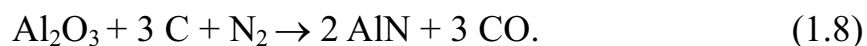
1.6.4. Физико-химические основы получения нитридов

Синтез порошкообразного, в том числе (нано-) AlN возможен несколькими способами с использованием чистого азота или аммиака:

- карботермическое восстановление – азотирование оксида алюминия;
- азотирование оксида алюминия аммиаком;
- азотирование металлического Al [153–155];
- азотирование металлического Al в плазме [156–157];
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез [12];
- разложение $AlCl_3 \cdot NH_3$ и других прекурсоров в газовой фазе [158–159].

Считается, что примеси кислорода воздуха во всех способах недопустимы и приводят к разложению AlN. Реакцию нитридообразования проводят при температурах выше 1000°С (табл. 1.8).

Карботермический синтез AlN. По этому способу проводится восстановление Al_2O_3 графитом в атмосфере азота при 1600–1850 °С [116] по реакции:



В ряде патентов [160–163], полученных на этот способ, избыточный углерод удаляют по окончании реакции путем нагрева порошка в кислородсодержащей атмосфере или в воздухе в диапазоне температур 500–800 °С. При этом остаточное содержание кислорода в AlN снижается до 2 % мас. и менее при продолжительности обжига 0,1–6,0 часов. Реакция синтеза

AlN (1.11) эндотермична, идет с поглощением большого количества тепла (352,2 кДж/(моль AlN)). В присутствии железа, оказывающего каталитическое воздействие, температура процесса синтеза снижается до 1400 °С. В промышленности данный метод осуществляется во вращающихся печах длиной 60 м и диаметром 3–4 м [122]. По данным различных источников нижний температурный предел начала реакции лежит в диапазоне 1200–1400 °С [163]. В работе [164] показано, что до температуры 1600 °С скорость реакции непрерывно возрастает вплоть до степени превращения $Al_2O_3 \alpha=50\%$. При 1700 °С в начальный период реакции образуется небольшое количество AlON. В целом при повышении температуры скорость синтеза AlN увеличивается, а время процесса уменьшается.

Таблица 1.8

Температурные условия реакций получения AlN

Способ	Температура нитридообразования, °С	Выход AlN после первой стадии азотирования, % мас.
Карботермическое восстановление-азотирование Al_2O_3 (способ Серпека)	1600–1850	~30
Азотирование Al_2O_3	1000	~30
Разложение $AlCl_3 \cdot NH_3$ в газовой фазе	800–1100	~45
Прямое азотирование Al	1200	>60
Плазменное азотирование	5000–15000	<65
СВС в азоте	2900 ($T_{\text{адиаб.}}$)	>40

В работе [161] порошки с частицами размером менее 1 мкм подвергали азотированию в течение 0,12–2,0 часа при $T=1650\text{--}2000$ °С и получили практически 100 %-й выход AlN. При скорости нагрева 200 °С/ч в диапазоне температур 1380–1500 °С время выдержки порошков составляет 0,8–9,2 часа, степень превращения по данным РФА составляет от 30 до 98 % [165].

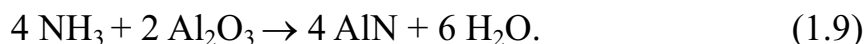
Несмотря на известность и широкую распространенность метода карботермии до сих пор нет описания механизма катализа этого процесса. Добавки в смесь порошков оксида алюминия, графита, соединений щелочноземельных металлов или редкоземельных элементов (например, GaO или Y) способствуют снижению размеров частиц получаемого AlN [160–162]. Для увеличения теплопроводности и спекаемости получаемого AlN используют нанопорошки Al_2O_3 с площадью удельной поверхности 20–130 м²/г.

В случае применения мелкодисперсных реагентов скорость реакции увеличивается с уменьшением диаметра частиц, в то же время существует некоторое оптимальное соотношение размеров частиц Al_2O_3 и графита. Порошок графита должен иметь более тонкий помол, чем Al_2O_3 . Так, для получения порошка AlN с размером частиц меньше 2 мкм, реагенты должны иметь размеры: $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$ мкм, $C_{\text{гр}} \leq 0,8$ мкм. Увеличение соотношения $C_{\text{гр}} / \text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышению выхода AlN . В случае использования в качестве С-содержащего реагента газов состава C_nH_m молярное отношение N/C в газовой смеси должно составлять не менее 15, но предпочтительно отношение $\text{N}/\text{C}=30\text{--}40$. В случае применения аммиака как азотсодержащего газа это отношение увеличивается до 2000.

Температурный диапазон реакции эффективного нитридообразования обусловлен, в основном, тремя факторами:

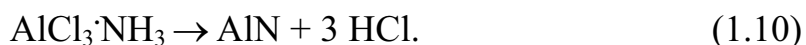
- размером частиц реагентов, увеличение которого приводит к необходимости повышения температуры азотирования;
- временем азотирования, которое можно снизить путем увеличения температуры реакции;
- требуемой дисперсностью AlN , повышение которой возможно при более мягких температурных режимах.

Азотирование оксида алюминия. Действием NH_3 на оксид алюминия при 1000°C можно получить AlN по реакции:



Синтез при более высоких температурах приводит к образованию оксинитридов алюминия. AlON получается при проведении реакции между Al_2O_3 и AlN в твердом состоянии. Допускается двухступенчатое проведение процесса с добавлением в реакционную среду инертных газов. В этом случае нагревание осуществляют до $650\text{--}800^\circ\text{C}$, затем до $1100\text{--}1500^\circ\text{C}$. Время выдержки составляет от 2 до 30 часов. К полученному таким способом AlN добавляют графит в атмосфере N_2 при $1550\text{--}1700^\circ\text{C}$. В связи с высокой стоимостью и низким качеством получаемого AlN этот способ не нашел применения в промышленности.

Разложение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ и других прекурсоров в газовой фазе. Впервые в 1938 году предложено получать высокочистый AlN разложением $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ при температуре $800\text{--}1100^\circ\text{C}$:



В случае отдельного ввода AlCl_3 и NH_3 в реакционную среду используют высокочистые реагенты: AlCl_3 чистотой $\geq 98\%$ и NH_3 чистотой $99,999\%$ [166-167]. Реакцию проводят в поточном кварцевом реакторе, где испаряют $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)$ при 180°C и вместе с потоком

высокоочищенного N_2 подают в реакционную область, куда по отдельному патрубку поступает аммиак. AlN собирается в сосуде, расположенном над реактором. При упомянутых условиях образуются нанопорошки (50–200 нм) со сферическими частицами или прозрачные пленки AlN толщиной ~200 нм. Скорость образования AlN составляет 3,5 г/ч. Остаточное содержание кислорода в порошках составляет 0,9–1,5 % мас. [168].

Синтез AlN из простых веществ. Способ заключается во взаимодействии азота с порошками Al при 1200 °С:



Особенностью азотирования порошков Al является нежелательное образование на поверхности частиц оксидных пленок ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), которые удаляются, по-видимому, в результате образования летучих низших оксидов Al по реакциям (1.1 и 1.2). Нарушение пленки при перестройке Al_2O_3 в Al_2O позволяет азоту проникнуть к свежей поверхности металла и образовать нитрид. Большинство авторов указывает температурные границы прямого синтеза AlN из элементов – 1000–2100 °С. Более высокая температура увеличивает скорость процесса, а при температуре ниже 1400 °С на поверхности частиц AlN образуется прочная оболочка, препятствующая получению мелких монодисперсных частиц порошка. Скорость реакции нитридообразования увеличивается после перехода некоторой критической точки при $T=1350$ °С, а при увеличении давления может носить даже цепной характер. Для ускорения реакции образования AlN необходимо использовать мелкодисперсные алюминиевые порошки, которые хотя и являются более окисленными, но позволяют полнее провести реакцию с образованием нитрида. При азотировании одновременно происходит спекание алюминиевого порошка, которое уменьшает реакционную поверхность. Для предотвращения спекания используются ступенчатые режимы азотирования или катализаторы [169], рассчитанные на то, что уже при низких температурах наблюдается покрытие частиц пленками нитрида, который препятствует спеканию. Скорость реакции образования AlN зависит от скорости диффузии азота к алюминию. Плотная пленка Al_2O_3 на частицах порошка является существенным препятствием диффузии азота. Скорость диффузии азота через оксидную и нитридную пленки резко повышается с увеличением температуры. Поскольку реакция образования AlN сопровождается высоким тепловым эффектом, то первые же порции азота, проникшие через пленку к металлу, вызывают сильное повышение температуры, которое, в свою очередь вызывает увеличение скорости диффузии азота. Если в начале этого процесса прекратить внешний обогрев, то реакция продолжается, проходя до конца при достаточной доставке азота [169].

Для осуществления непрерывного процесса азотирования Al обычно используют вертикальные трубчатые аппараты из термостойких материалов (например, из Al_2O_3 чистотой 99,5 %), снабженные нагревательными устройствами, в которые поступает азот, являющийся носителем порошка Al и движущийся вверх, проходя последовательно все зоны нагрева. Прямое азотирование требует высокой степени очистки исходных Al и N_2 (Al чистотой 99,5 % и N_2 чистотой 99,999 %). Содержание кислорода составляет в AlN менее 1,2 % мас., что достигается использованием неокисляющей атмосферы. В качестве азотсодержащего газа может использоваться NH_3 , при действии которого на Al происходит следующая реакция:



Применение аммиака вместо азота не всегда экономически целесообразно.

Азотирование порошков алюминия в высокотемпературной плазме. Применяется способ только для лабораторных и исследовательских целей. Насыщение порошков Al азотом осуществляют в азотсодержащей плазме при высоких температурах в диапазоне 5000–15000°C. Содержание азота в продуктах азотирования – не менее 20 % мас. Мощность плазмохимических установок может составлять до 25 кВт. Важным условием синтеза является охлаждение с высокими скоростями (не ниже 1000 К/сек) [170]. При этом в качестве лимитирующей стадии получения AlN определено испарение порошков Al [171]. Размеры частиц AlN, полученного по этому способу, достигают 50 нм при площади удельной поверхности менее 100 м²/г [172]. Плазменные реакторы разнообразны по конструкциям. Конструкция плазменного реактора с тремя факелами для синтеза порошка AlN предложена в [173].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов Al, Ti, Zr. При получении AlN (в том числе в виде монокристаллов [174]) методом самораспространяющегося температурного синтеза (СВС) выход AlN составляет 30–40 % (из-за плавления металла перед фронтом горения, который действует как барьер для распространения газообразного азота в зону горения). Выход продуктов повышают, снижая адиабатическую температуру путем использования разбавителей [175]. Еще более эффективным способом увеличения выхода AlN является использование вместо газообразного азота азиды натрия NaN_3 [176], а также введение в исходный продукт мочевины и хлорида аммония [177]. В этом случае выход продукта достигает 100 % [178]. Использование повышенных давлений азота позволяет увеличить выход AlN в режимах горения (при 10–40 МПа) и теплового взрыва (при 630–1000 МПа) [179, 180]. Для повышения выхода готового продукта в реакционную смесь вводят до 55 % AlN [181],

а также используют высокие давления (12–15 МПа) и различные соотношения реагентов: 15–40 % NH_4Hal , остальное Al, $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3=1/3$, а также $\text{NH}_4\text{Hal}/\text{MeHal}=1/(0,01–1,00)$, в этом случае Hal=F, Cl, Br, J. Азотирующая среда может иметь разнообразный состав: NH_3 , N_2 , N_2+NH_3 (до 30 %), N_2+Hal , N_2+H_2 , N_2+HHal , N_2+Ar . Основной целью применения различных технологических приемов синтеза [179] и добавок [182–183] является получение высокочистого AlN с содержанием кислорода менее 1 %.

В [181] приведено описание принципиально нового комбинированного метода синтеза нитридов металлов, включающего сочетание методов СВС и прямого азотирования. При этом используются низкие давления азота 0,1–5,0 МПа и не требуется разбавление исходного порошка металла нитридами, что достигается проведением сжигания в режиме СВС с периодической подсыпкой свежего порошка металла сверху на горящий образец. Наряду с традиционным процессом СВС нитридов титана [184–185], в настоящее время изучены процессы синтеза при горении образцов титановых проволок в жидком азоте [186]. Способы синтеза нитридов титана, циркония и бора во многом аналогичны способам синтеза AlN с учетом физико-химических особенностей и реакционной способности реагентов синтеза.

1.6.5. Керамика на основе нитридов бора, титана и циркония

Керамика на основе нитрида бора обладает повышенным электрическим сопротивлением [187]. Гексагональный BN имеет низкий коэффициент термического расширения и является перспективным материалом для первой стенки термоядерных реакторов [188]. Основными областями применения гексагонального нитрида бора являются:

- теплоизоляция высокочастотных индукционных вакуумных печей,
- огнеупорные обмазки форм и тиглей,
- тугоплавкие держатели при автоматической сварке,
- тигли для прецизионной металлургии,
- сливные части миксеров и конверторов;
- высокотемпературный смазочный материал,
- легконагруженные подшипники скольжения, работающие в агрессивных средах,
- диэлектрики,
- высокотемпературные полупроводники [189],
- огнеупоры для криолит-глиноземных ванн при электролизе Al.

Гексагональный нитрид бора является сырьем для получения перспективного сверхтвердого материала – кубического BN.

Нитрид титана, характеризующийся высокой жаропрочностью, износостойкостью против действия расплавленных металлов применяется для производства следующих изделий:

- специальные огнеупоры (тигли, лодочки),
- жаропрочные сплавы, например (MgO+TiN), обладающие высокой стойкостью против теплового удара,
- абразивные круги,
- покрытия на деталях из титана,
- азотирование титановых кернов для электроизмерительных приборов.

Нитрид титана широко используется в стоматологии в виде тонких пленок, напыленных на керамические подложки, благодаря высокой износостойкости и золотистому цвету.

Нитрид циркония, обладающий высокой электропроводностью и дугостойкостью, используется для производства изделий для высоко-температурных устройств:

- проводящие элементы ториевых катодов,
- зажигатели дуги к выпрямителям (25 % ZrN + 75 % BeO),
- высокоомные сопротивления (TiN(ZrN) + Cr₂N)

Нитрид циркония наряду с тугоплавкостью обладает высокой электропроводностью и дугостойкостью. Нитриды титана и циркония являются материалами с высокой твердостью (2000–2500 HV). Коррозионностойкость нитридов титана и циркония позволяет применять их в составе защитных покрытий.

1.7. Заключение по главе 1

Нитриды титана, циркония, алюминия и бора, в том числе наноструктурированные, являются современными керамическими материалами, обладающими рядом уникальных потребительских свойств (глава 1). Наиболее перспективными областями применения AlN является замена керамики на основе BeO, производство которой является токсичным. Гексагональный BN – материал для изоляции трубчатых электронагревателей ядерных реакторов [190], исходный компонент для получения сверхтвердого кубического BN и наполнитель полиолефинов. Нитриды циркония и титана используются в синтезах композиционных материалов, например, SiC–TiN, TiN–TiCN [191], BN–Al₃C₄ [192], SiC–AlN [193].

Недостатком промышленных «печных» схем синтеза нитридов является высокий расход энергии, низкий выход целевого продукта (30–50 % мас.), загрязнение его графитом и железом, необходимость размола полученных спёков. Общей для всех схем синтеза является бескислородная атмосфера (N₂ или NH₃), а для классического ССЖ еще

и высокое давление газов [194–195]. Пути решения данной проблемы – это замена азота, аммиака и их смесей на наиболее дешевый газообразный окислитель – воздух, а также проведение процесса сжигания при атмосферном давлении [196] в неуплотненных шихтах с применением нанопорошков или их добавок к микронным порошкам [197–198], что делает возможным получение гомогенизированных азотсодержащих продуктов, которые к тому же не требуют первичного дробления.

Таким образом, необходимо экспериментальное исследование особенностей взаимодействия металлов в режиме горения с азотом в присутствии кислорода воздуха и применимости такого процесса для получения нитридов и оксинитридов. Особый интерес представляет исследование устойчивости НП металлов в процессах предпламенного окисления, механизмы формирования и стабилизации пассивирующих оксидных пленок на наночастицах, исследование процессов саморазогрева наночастиц, определяющих физикохимию их взаимодействия с окислителями. Научной проблемой, решение которой проводится в данной работе, является разработка нового раздела физикохимии горения нанопорошков алюминия и бора – нитридообразование в воздухе, совершенствование теории синтеза нитридов алюминия, бора, титана и циркония сжиганием порошков металлов в воздухе.

1.8. Контрольные вопросы к главе 1

1. Применение синтеза сжиганием для получения керамических материалов.
2. Критерий Пиллинга-Бэдворса.
3. Структура оксидных пленок на микронных частицах металлов.
4. Энергетика сгорания нанопорошков алюминия.
5. Модели горения микронных частиц металлов.
6. Физико-химические характеристики нитридов металлов.
7. Способы получения нитридов алюминия, титана и циркония.
8. Физико-химические характеристики и способы получения оксинитридов титана и циркония.
9. Области применения алюмонитридной керамики.
10. Области применения керамики на основе нитридов бора, титана и циркония.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАГЕНТОВ СИНТЕЗА НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ СЖИГАНИЕМ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Аппаратурная классификация методов получения НП металлов включает методы механического дробления в мельницах различных конструкций [199], распыление расплавов в трубчатых реакторах, испарение-конденсация в вакууме [200] и в газах при пониженных давлениях [200–205]. Каждому методу присущи свои особенности, но, как правило, для получения порошков большей дисперсности энергозатраты выше. Наиболее распространенными методами получения НП металлов за последние 15–20 лет стали: низкотемпературная конденсация паров [203], механосинтез (для хрупких металлов), плазмохимическая технология, гидролиз и термолиз прекурсоров, солей и т. д. [206–215]. Среди масштабных способов получения нанопорошков металлов следует выделить плазмохимический синтез – метод, основанный на испарении микронных порошков металлов в струе высокотемпературной плазмы [205] и электрический взрыв проводников [217–229], а также СВС для некоторых металлов [230–231].

Технология получения НП методом электрического взрыва проводников (ЭВП), была разработана в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета в 70-х годах и внедрена на Сибирском химическом комбинате (г. Северск) в 80-х годах. *Электровзрывные НП металлов в настоящее время производятся в России с достаточно высокой производительностью – до 1 т/год (по вольфраму) на одной установке УДП-4 [232]. Порошки, полученные с помощью ЭВП, имеют высокое металлосодержание в сравнении с порошками, полученными другими способами, а по стоимости они сравнимы с ценой микронных порошков при промышленном производстве [233–234]. Такие порошки металлов проявляют высокую активность при повышенных температурах и стабильность свойств при хранении [235]. Изменяя параметры электровзрыва можно регулировать дисперсность порошков и содержание металла в них [234]. Подбор условий пассивации порошков позволяет регулировать их физико-химические свойства и стабильность [236–237].* В данной работе исследовались НП Al и бора с целью исследования получения BN, AlN и AlON с помощью ССЖ в воздухе и азот-кислородных средах. Возможность использования металлических НП как исходных реагентов СВС позднее подтверждена Пузински с соавторами (Университет Южной Дакоты, США) в работе [198] для синтеза AlON и сиалонов.

2.1. Нанопорошки металлов – реагенты синтеза нитридов сжиганием

Согласно [238–240], получение нанопорошков при электрическом взрыве проводников сопровождается взрывообразным разрушением металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой мощности, сопровождающееся яркой вспышкой света, резким звуком и ударной волной. Наиболее просто ЭВП осуществляется с помощью емкостно-индуктивного электрического контура. Электрическая схема LC-контура для получения нанопорошков металлов по методу ЭВП представлена на рис. 2.1.

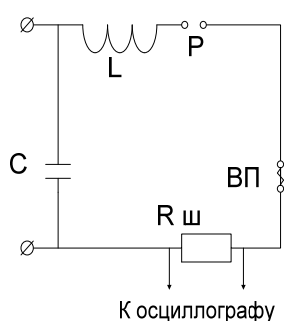


Рис. 2.1. LC-контур, использующийся для получения НП методом электрического взрыва проводников

Установка (рис. 2.2) оборудована устройством непрерывной подачи проволоки в камеру. Взрыв может повторяться с частотой ~ 1 Гц. Образовавшийся во взрывной камере золь металла подается вентилятором в электрофильтр или циклон, где осаждается. Конструкция установки, а также метод расчета ее электрических характеристик подробно рассмотрены в работах [241–242]. Дисперсность порошков, получаемых методом ЭВП, определяется удельным энергосодержанием взрывающихся проводников, а также зависит от диаметра проводника и давления среды. При соотношении введенной в проводник энергии к энергии сублимации металла $e/e_c \geq 0,8$ образуются НП [217]. Расчет удельного энергосодержания взрывающихся проводников проводится по осциллограммам напряжения и разрядного тока [239]. Для получения нанопорошков металлов использовали проволоку с содержанием металлов 99,8 % мас. (для Al – ГОСТ 11069-74). ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими физическими параметрами [239]:

- время взрыва составляет 10^{-5} – 10^{-7} с;
- величина развиваемой мощности превышает 10^{13} Вт/кг;
- температура в момент взрыва может достигать значения 10^4 К и выше;
- давление во фронте взрывной волны – 10^9 Па;
 - скорость разлета продуктов – от 1 до 5 км/с;
 - введенная в проводник энергия, сравнимая с энергией сублимации проводника, определяет скорость разлета продуктов взрыва;
 - частицы формируются как за счет конденсации газоподобной фазы, так и за счет диспергирования жидкого металла.

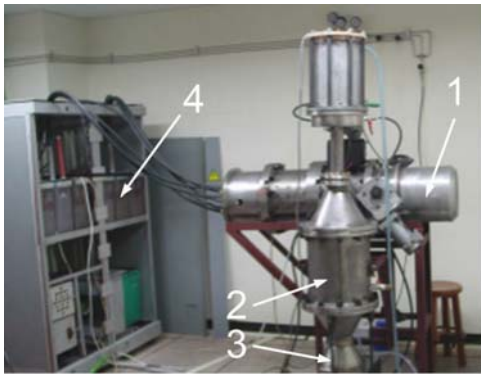


Рис 2.2. Установка УДП-4 Г для получения электровзрывных НП металлов, сплавов и химических соединений: 1 – взрывная камера; 2 – фильтр для порошка; 3 – сборник порошка; 4 – высоковольтный блок

Эти данные позволяют предположить, что свойства порошков, полученных методом ЭВП, будут существенно отличаться от свойств порошков с теми же размерами частиц, но полученных другими методами. В работе использовались НП Al, полученные на опытно-экспериментальной установке УДП-4Г (НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета), схема которой представлена на рис. 2.1 [242].

Экспериментальные условия, при которых были получены НП Al, использованные в работе, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Физические условия получения и пассивации электровзрывных НП Al

Материал проволоки (чистота, %)	Al (99,8)
Напряжение при взрыве, кВ	26
Удельная введенная в проводник энергия, отн. ед.	1,4
Емкость контура, мкФ	2,17
Индуктивность контура, мкГн	0,6
Сопротивление, Ом	0,07
Диаметр проволоки, $\times 10^{-3}$ м	0,35
Длина взрываемого отрезка проволоки, мм	70
Давление газа во взрывной камере, МПа	0,15
Длительность пассивации нанопорошков в среде (Ar + 0.1 % об. воздуха), ч	72

Производительность установки УДП-4Г составляет ~ 50 г/ч по НП Al. Параметры установки и характеристики разрядного контура предназначены для получения порошков в режиме быстрого взрыва по классификации Беннета [239]. В работе использовались металлические проводники, соответствующие ГОСТ 11069-74.

2.1.1. Закономерности формирования оксидных пленок на наночастицах алюминия при их первичном окислении

Основным препятствием в широкомасштабном внедрении НП металлов в промышленности является их чрезвычайная химическая активность. Например, НП Cu вытесняет водород из кислот, т. е. реагирует с кислотами как цинк в массивном состоянии [243], НП Al при температуре на 10–20 °С выше комнатной реагирует с водой с взрывом, то есть проявляет свойства щелочных металлов.

Тем не менее, за последнее десятилетие разработаны и внедрены технологии получения НП, позволяющие производить серийные партии порошков со стабильными характеристиками. НП металлов, полученные в среде аргона, водорода или смеси этих газов, являются пирофорными – воспламеняются при контакте с воздухом, поэтому пассивация поверхности частиц [244–249] является необходимой стадией в технологии производства нанопорошков.

После ЭВП наночастицы Al самопроизвольно коагулировали и осаждались в специальном контейнере. При этом не наблюдалось их быстрого спекания, как это имеет место в способах получения НП металлов в равновесных условиях. Учитывая, что процесс взрыва осуществляется при избыточном давлении и НП имеют низкую насыпную плотность ($\sim 0,1 \text{ г/см}^3$), было сделано предположение о наличии газовой оболочки из аргона, адсорбированного на поверхности частиц, которая не дает возможности контактировать частицам НП и предохраняет их от спекания в первое время после получения [250]. Для пассивации порошок металла подвергали окислению путем медленного напуска воздуха в течение ~ 3 суток. НП, помещенный в герметичный бокс, заполненный аргоном (концентрация воздуха $\sim 0,1 \%$ об.) при комнатной температуре периодически перемешивался в течение 75 ч, при этом в пассивационном боксе поддерживалась постоянная концентрация воздуха, что контролировалось газоанализатором. Температурный контроль над процессом пассивации осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в объем порошка.

На рис. 2.3 представлена зависимость температуры образца НП Al от длительности периода пассивации. В первоначальный момент после получения газовая оболочка из аргона удерживается на поверхности частиц за счет дисперсионного взаимодействия. Согласно данным температурного контроля, десорбция аргона является эндотермическим процессом (рис. 2.3). Аргон постепенно вытесняется компонентами атмосферы, сначала адсорбирующимися на поверхности, а затем вступающими и в химическое взаимодействие с образованием защитной оксидно-гидроксидной оболочки, что сопровождается повышением температуры.

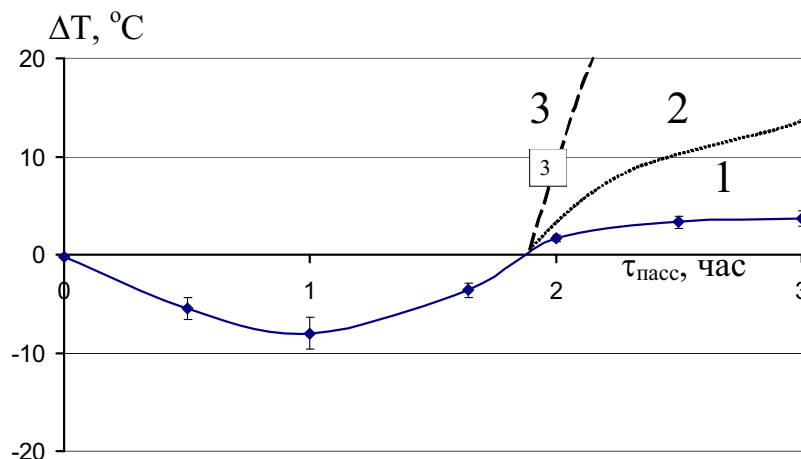


Рис. 2.3. Зависимость температуры образца НП Al от времени его пассивации в газовой смеси (Ar+0,1 % об. воздуха): 1 – оптимальный режим; 2 – режим медленного саморазогрева; 3 – режим самовоспламенения

Отличия нанопорошков металлов от микронных порошков изучались при их осаждении в электрофильтре. Аэрозоль наночастиц Al, образовавшихся после ЭВП, осаждался в электрофильтре также и для установления природы химически связанных газов на поверхности и в объеме частиц. До контакта с воздухом частицы осаждались на положительно и отрицательно заряженных электродах, часть частиц не оседала на электродах, т. е. НП был разделен на три фракции. Результаты масс-спектрометрического анализа газов, выделившихся из отдельных фракций НП Al после предварительной неполной пассивации порциями воздуха, представлены в табл. 2.2. Основными газами, при нагревании выделяющимися из указанных фракций, являются азот, углекислый газ и вода. Водород начинает выделяться с 200 °C и наиболее интенсивно – с 600 °C. При 770 °C в спектрах термодесорбции появляется газ с отношением $m/z=17$ и интенсивностью пика, превышающей интенсивность пика воды. Если учесть, что отношение интенсивностей пика воды $m/z=18$ и пика OH ($m/z=17$) должно быть равно 3/1, то полученное превышение, по-видимому, связано с появлением в составе термодесорбированных газов аммиака. Наличие водорода в составе термодесорбирующихся газов, вероятно, связано с накоплением водорода при окислении алюминия парами воды в процессе пассивации (протонный механизм окисления). При температуре выше 200 °C наблюдается резкое возрастание скорости выделения водорода, что может быть связано с разложением гидридов и десорбцией. Синтез аммиака возможен за счет гидролиза AlN, образовавшегося в реакции НП Al с азотом воздуха при пассивации. Другим возможным механизмом образования аммиака при пассивации может быть каталитическая реакция азота и водорода на поверхности алюминия или оксида алюминия.

Таблица 2.2

Результаты масс-спектрометрического анализа газов, выделившихся из различных по заряду фракций электровзрывного НП Al, полученного в среде H₂

Образцы на- нопорошка алюминия	Температура газовыделения, °С	Температура максимумов газовыделения, °С			
		m/z=28 (CO ⁺ , N ₂ ⁺)	m/z=44 (CO ₂ ⁺)	m/z=18 (H ₂ O ⁺)	m/z=17 (OH ⁺ , NH ₃ ⁺)
С положи- тельного элек- трода элек- трофильтра	240 460	460	400	240	400
С отрица- тельного элек- трода элек- трофильтра	240 450	460		600	
Нейтральная фракция	550 интенсивное газовой- деление при 20–580	550 230 600	480 500	550 300 500 850	550 250–850

Примечание: m – масса иона в атомных единицах массы, z – заряд иона.

Таблица 2.3

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности частиц порошков Al при их пассивации и хранении

№	Образец порошка алюминия	Энергия связи, эВ		Время хранения, ч	Атомные соотноше- ние Al/O (соответст- вующая формула)
		O 1s	Al 2p		
1	НП Al	531,7	74,3	800	0,44/1 (Al ₂ O _{4,5})
2		531,8	74,3	700	0,61/1 (Al ₂ O _{3,3})
3		531,6	74,2	400	0,71/1 (Al ₂ O _{2,8})
4		531,9	72,7	300	0,95/1 (Al ₂ O _{2,1})
5		531,1	73,0	200	0,94/1 (Al ₂ O _{2,1})
6		530,9	72,2	48	0,86/1 (Al ₂ O _{2,3})
7	АСД-4 (эталон)	531,6	74,3	15000	0,53/1 (Al ₂ O _{3,7})

Таким образом, на поверхности алюминия при пассивации и хранении образуются оксидные и гидроксидные пленки, которые в значительных количествах адсорбируют атмосферные газы. Процессы в оксидно-гидроксидной оболочке изучались для образцов НП Al, прошедших неполную пассивацию (№ 6 табл. 2.3). Измерение площади удельной поверхности этого порошка в процессе пассивации (рис. 2.4) показало, что на начальном этапе пассивации она относительно быстро увеличивается – максимально на 30–40 % за 2 ч. Затем S_{уд} медленно уменьшается на 20–30 % в течение нескольких суток. Вероятно, на первой стадии пассивации рост S_{уд} связан с

формированием на поверхности металла оксидно-гидроксидной оболочки с рыхлой структурой, в дальнейшем происходит ее уплотнение и кристаллизация (при этом $S_{уд}$ уменьшается). Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образцов НП Al после их пассивации показали наличие соединений алюминия с дефицитом кислорода в поверхностном и приповерхностным слоях частиц. Отношение атомных концентраций Al/O изменяется от 0,42/1 до 0,61/1 для частично пассивированного НП Al (табл. 2.3). На заключительной стадии пассивации НП Al содержание кислорода на поверхности увеличивается. Согласно данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в спектре НП Al наблюдается синглетный сигнал. Интенсивность этого сигнала зависит от парциального давления кислорода над поверхностью порошка. По данным ИК-спектроскопии (рис. 2.5)

полосы поглощения с максимумом в области 950 и 1440 см^{-1} могут быть отнесены к хемосорбированной молекуле кислорода. Полуэмпирический расчет с использованием данных ИК-спектроскопии и ЭПР [251] дают основания предположить, что молекула кислорода присоединена к поверхности частицы одной связью: Al-O-O \cdot и является парамагнитным радикалом с соответствующим синглетным сигналом. Рост защитных оксидно-гидроксидных слоев на частицах нанопорошков металлов удовлетворительно соответствует модели образования очень тонких пленок [252]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) частицы электровзрывных НП Al имеют рентгенаморфную оксидную пленку. С увеличением дисперсности электровзрывных НП Al до определенного предела, как правило, наблюдается тенденция к увеличению содержания оксида алюминия и, в то же время, к уменьшению толщины защитной оболоч-

ки. Проведенные исследования показали, что толщина оксидно-гидроксидной пленки (рис. 2.6) и ее состав зависят от вида газа-среды, в которой осуществлялся электрический взрыв и от условий пассивации. Толщину оксидного слоя на частицах вычисляли исходя из значений площади удельной поверхности и массовой доли оксидов (табл. 2.4).

Расчет толщины оксидной оболочки на частицах проводили следующим образом. Зная объем сферической частицы $V=4/3\pi r^3$ и экспериментально определенное содержание металлического алюминия в частицах различного диаметра, рассчитывали толщину оксидной оболочки в зависимости от диаметра частиц (рис. 2.7) по уравнению (2.1).

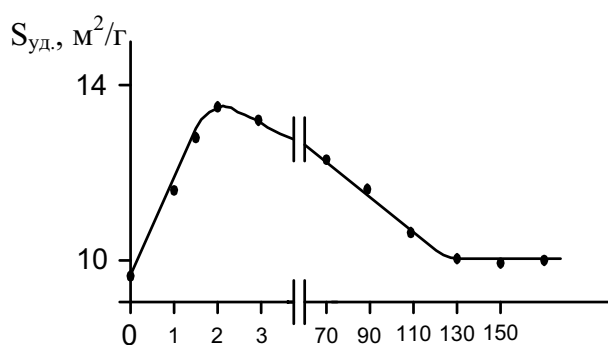


Рис. 2.4. Изменение площади удельной поверхности образца НП Al при его пассивации и хранении в воздухе

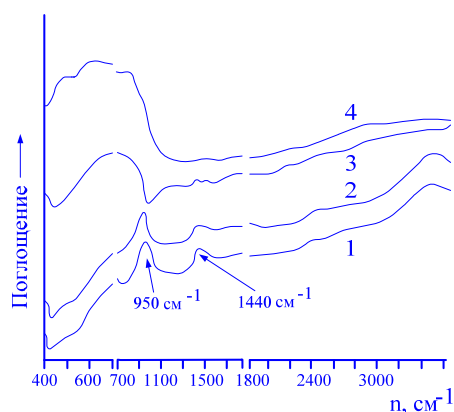
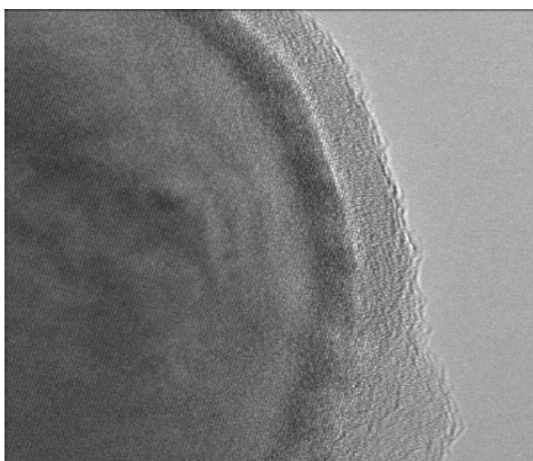


Рис. 2.5. ИК-спектр поглощения образца электровзрывного НП Al, прогретого в воздухе при различных температурах:
1 – $T=30^{\circ}\text{C}$; 2 – $T=400^{\circ}\text{C}$;
3 – $T=550^{\circ}\text{C}$; 4 – ИК-спектр Al_2O_3

С уменьшением диаметра частиц в них снижается содержание металла и при диаметре частиц ~ 10 нм, его содержание составляет лишь 30 % мас. Расчетная толщина оксидной оболочки имеет минимум в области диаметра частиц 100 нм, т. е. такие частицы обладают оптимальным сочетанием важнейших физических свойств – стабильности и содержания металла. Более мелкие частицы алюминия имеют низкое содержание металла и, как следствие, более толстую оксидную пленку. Для крупных частиц толщина оксидной пленки увеличивается пропорционально их диаметру и достигает 80 нм для частиц диаметром 1 мм. Для НП Al, полученного в смеси ($\text{Ar}+\text{H}_2$) с $a_s=140\text{--}290$ нм расчетная толщина оксидной оболочки составляет 0,8–1,7 нм при содержании оксида 1,1–3,7 % мас.

$$\varphi = R - r = \sqrt[3]{\left(\frac{m_{Al} + m_{Al_2O_3}}{(\rho_{Al} \cdot x_{Al} + \rho_{Al_2O_3} \cdot x_{Al_2O_3}) \cdot (4/3 \cdot \pi)}\right)} - \sqrt[3]{\frac{m_{Al}}{4/3 \cdot \pi \cdot \rho_{Al}}}, \quad (2.1)$$

где φ – толщина оксидной пленки, R – радиус частицы (внешний), r – радиус металлического ядра (внутренний), m_{Al} и $m_{Al_2O_3}$ – массы металла и оксида в частице, ρ_{Al} и $\rho_{Al_2O_3}$ – плотности металла и оксида в частице, x_{Al} и $x_{Al_2O_3}$ – массовые доли металла и оксида в частице.



10 nm

Рис. 2.6. К определению толщины оксидной оболочки на частицах нанопорошка алюминия

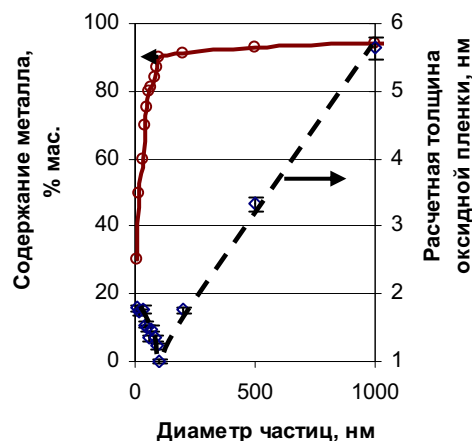


Рис. 2.7. Экспериментально определенное содержание металла в нанопорошке алюминия и расчетные значения толщины оксидных пленок на частицах в зависимости от их диаметра

Для нанопорошков Al, полученных в газообразном аргоне, $a_s=120-160$ нм, рассчитанная толщина оксидной оболочки – 1,5–2,1 нм, а содержание оксида алюминия 8,4–8,8 % мас. Для НП Al, полученного в смеси аргона с азотом (табл. 2.4) $a_s=210-290$ нм, расчетная толщина оксидной оболочки составила 1,63–2,20 нм, а содержание оксида алюминия – 6,0–9,1 % мас.

Таким образом, частицы электровзрывных нанопорошков имеют оксидную пленку по толщине в ~ 5 раз тоньше, чем на частицах микронных сферических порошков АСД (табл. 2.5), что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 2.8, а): реальная толщина оксидной пленки на частицах НП Al в ~ 2 раза больше расчетной, что обусловлено рыхлостью и рельефностью пассивирующих пленок. Минимальную по толщине оксидно-гидроксидную защитную пленку можно получить при проведении ЭВП в среде Ar или H_2 . Использование

Таблица 2.4

Характеристики НП Al, полученных с помощью электровзрыва проводников в смеси аргона и азота

№	Напряжение при взрыве, кВ	Удельная введенная в проводник энергия, e/e _c	Содержание металла, % мас.	Площадь удельной поверхности (S _{уд.}), м ² /г	Среднеповерхностный диаметр частиц (a _s), нм	Содержание оксидов (расчет), % мас.	Толщина оксидной оболочки, нм
1	30	1,82	88,0±1,4	10,8±0,3	210	9,0	1,84
2	28	1,71	87,9±0,3	9,9±0,3	220	9,1	1,96
3	26	1,62	88,1±1,1	9,9±0,9	220	8,9	1,91
4	24	1,45	88,5±0,9	9,3±0,3	240	8,4	1,95
5	22	1,30	90,9±0,8	8,8±0,25	250	6,1	1,43
6	20	1,13	90,0±0,6	6,7±0,2	330	7,0	2,20
7	18	0,92	91,0±0,7	7,7±0,25	290	6,0	1,63

добавок азота в аргон при получении НП Al повышает дисперсность, приводит к формированию более толстой рентгеноаморфной (рис. 2.8, б) защитной оболочки, т. е. при этом уменьшается содержание металлического алюминия. Если взять оксидную оболочку (10–20 нм), покрывающую частицу АСД-4 (диаметром ~10 мкм), и рассчитать содержание остаточного металла в сферической частице НП с оксидной оболочкой равной толщины, то оно не будет превышать 40–60 % мас. Реальное содержание металлов в НП Al достигает 95 % мас., что указывает на механизм торможения процесса окисления в НП, отличающийся от диффузионного. Случай очень тонких пленок предполагает, что процесс окисления лимитируется электрическим зарядом двойного электрического слоя (ДЭС), то есть диффузия окислителя к поверхности металла контролируется зарядом ДЭС [253–254]. В отличие от химически инертных веществ, металлы в коллоидном состоянии на поверхности образуют оксидно-гидроксидные пленки [255]. За счет протекания химических процессов на частицах металлов структура ДЭС будет иметь особенности [256]. Металлы по своей природе являются восстановителями и поэтому, отдавая электроны, они заряжаются положительно. Электрический ток, протекающий при электрохимической реакции – окислении металлов кислородом и водой (Фарадеевский ток), – создает дополнительный потенциал [253], большую «емкость», которую в отличие от обычной емкости ДЭС назвали псевдоемкостью. Таким образом, общая поляризационная емкость межфазной границы металл-газ равна:

$$C_{\text{пол}} = C_{\text{дс}} + C_{\text{пе}} \quad (2.2)$$

где $C_{\text{дс}}$ – емкость двойного электрического слоя; $C_{\text{пе}}$ – псевдоемкость, обусловленная протеканием химической реакции.

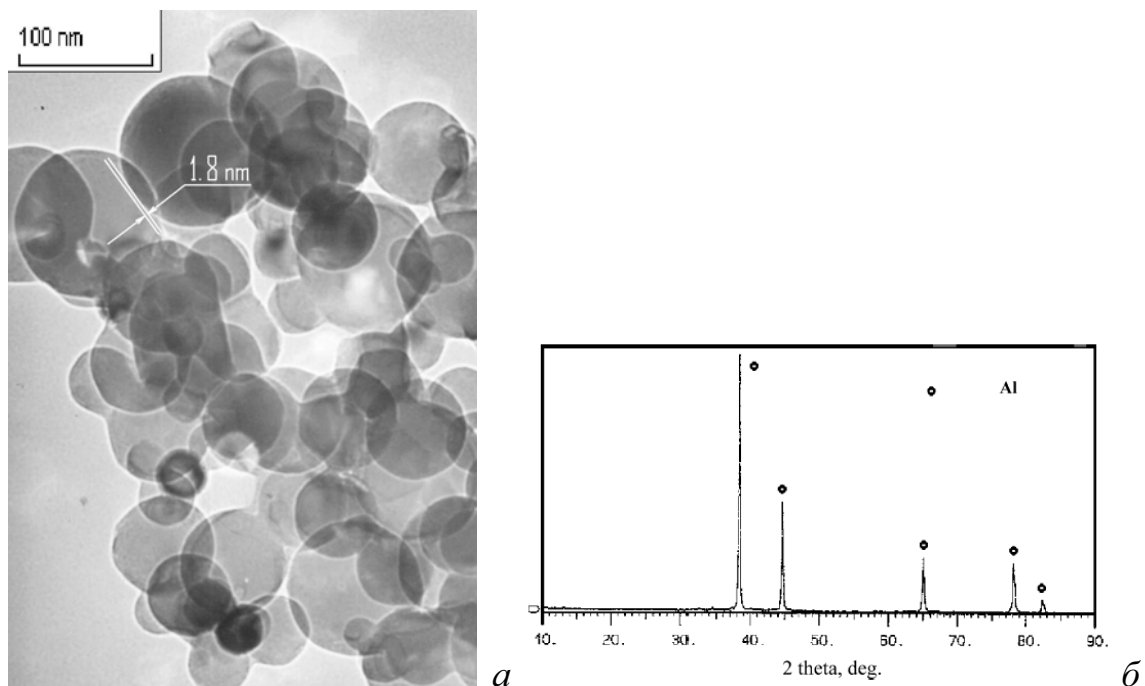


Рис. 2.8. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) электровзрывного НП Al

Таблица 2.5

Расчетные значения толщины оксидной пленки на сферических частицах алюминия различного диаметра

Диаметр частицы, нм	Марка порошка	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Содержание оксидов, % мас.	Расчетная плотность частицы, кг/м ³	Толщина оксидной пленки (φ), нм
10	НП Al	222,222	70	3603	1,78
20		111,111	50	3345	1,73
30		74,074	40	3216	1,78
40		55,556	30	3087	1,54
50		44,444	25	3023	1,5
60		37,037	20	2958	1,35
70		31,746	19	2945	1,47
80		27,778	16	2904	1,34
90		24,691	13	2870	1,22
100		22,222	10	2829	0,99
200		11,111	9	2816	1,76
500	НП Al (отсевы)	4,444	7	2790	3,33
1000	АСД-8 (пылевка)	2,222	6	2777	5,63
10000	АСД-4	0,222	2	2726	17,9
100000	АСД-1	0,022	1	2713	88,1
1000000	АСД-1 (отсевы)	0,002	0,1	2701	87,1

Согласно экспериментам, продукты диспергирования металлических проводников с помощью ЭВП разделяются по заряду в электрофилт্রে. При ЭВП заряд частиц может формироваться в результате термоэмиссии и ионизации электрическим полем, а стабилизации зарядовых структур способствуют высокие скорости охлаждения продуктов и наличие электромагнитных полей [254].

В сравнении с нейтральными, заряженные частицы более прочно удерживают дисперсионную среду – аргон – за счет более сильного «диполь – индуцируемый диполь» взаимодействия (рис. 2.9). Частицы, не несущие электрического заряда, с аргонem будут взаимодействовать по механизму более слабого дисперсионного притяжения. При пассивации медленным напуском воздуха происходит передача (дрейф через оксид) электронов от металла к окислителю или дрейф окислителя – протонов H^+ – к поверхности раздела «металл-оксид».

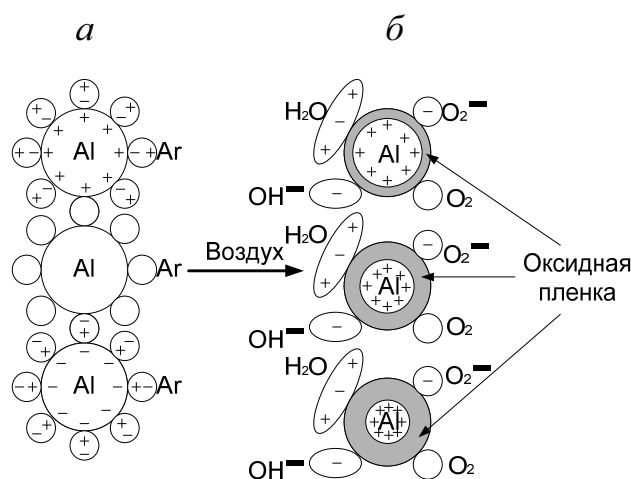


Рис. 2.9. Схема пассивации НП Al при их медленном окислении воздухом (не в реальном масштабе): а – структура частиц до пассивации; б – структура пассивированных частиц

За счет этих процессов у положительно заряженной в условиях ЭВП частицы положительный заряд увеличивается, быстрее достигая необходимого для торможения процесса окисления электростатического потенциала, чем для частиц, не имеющих заряда. В случае отрицательно заряженных частиц на первой стадии будет интенсивно протекать процесс окисления – восстановления до полной компенсации этого заряда, а затем окислению подвергается дополнительное количество металла, чтобы достичь положительного потенциала, необходимого для стабилизации. Таким образом, природа потенциального барьера, обеспечивающего стабильность электровзрывных НП, связана с электростатическим полем поверхностных и приповерхностных слоев частицы, имеющих различные заряды. Основной причиной удержания НП на электродах электрофилтра является электростатический заряд частиц, образующийся непосредственно при взрыве проводников. Фракции

алюминиевого нанопорошка с положительно и отрицательно заряженных электродов, а также фракцию, не осевшую на электродах, изучали с помощью бомбовой калориметрии (табл. 2.6). Согласно полученным данным, Al во фракции порошка, не осевшей на электродах электрофильтра и характеризующейся наибольшим значением площади удельной поверхности, при горении в бомбе имел самую низкую теплоту сгорания: для алюминия в данной фракции характерна наименьшая среди фракций энтальпия образования оксида (меньше эталонной). Особо следует отметить, что данные по калориметрии фракций алюминия, полученных делением в электрофильтре по заряду, подтверждают предложенную схему (рис. 2.9) структуры электровзрывных частиц: для отрицательно заряженных частиц больше энергосодержание (табл. 2.6) и больше содержание неокисленного алюминия.

Эти результаты также подтверждают заключение о более высокой стабильности к окислению заряженных частиц в сравнении с частицами, не имеющими достаточного заряда.

Можно предполагать возможность формирования сложных (слоистых) зарядовых структур, построенных только из вещества проводника, если исходить из механизма диспергирования проводников при ЭВП – распаде проводников на жидкоподобную кластерную и газоподобную фазы [257]. На начальной стадии диспергирования газоподобная фаза имеет, если исходить из механизма ЭВП, по-видимому, отрицательный заряд, и, как более легкая, быстрее удаляется от оси проводника, но и быстрее тормозится.

На последующей стадии положительно заряженная жидкоподобная фаза догоняет и пронизывает слой газообразных продуктов. Учитывая, что за время относительно раздельного существования продукты ЭВП заметно снижают свою температуру, возможность стабилизации зарядовых структур возрастает.

Таблица 2.6

Результаты определения энтальпии образования оксида алюминия для различных по заряду фракций электровзрывного НП Al методом бомбовой калориметрии

Образец (газ-среда при получении)	$S_{уд}$, м ² /г	Энтальпия образования Al ₂ O ₃ , ΔH ²⁹⁸ , кДж/моль
1. НП Al (H ₂) средний без разделения на фракции:	7,4	1728,4±6,0
• с положительного электрода электрофильтра;	5,4	1804,1±6,0
• с отрицательного электрода электрофильтра;	6,1	1737,5±6,0
• нейтральная фракция.	9,0	1595,2±5,5
2. АСД-4 (эталон)	0,8	1667,7±5,0

Стабильность электровзрывных НП Al при их хранении во многом определяется условиями их получения. С целью получения порошков с возможно большим содержанием металла в них следует подбирать оптимальный режим электрического взрыва и условия пассивации. Увеличение e/e_c приводит к снижению содержания металла в порошке. Дополнительное увеличение содержания металла в нанопорошках достижимо за счет пассивации с помощью пленкообразующих жидкостей. Выбор метода пассивации нанопорошков металлов определяется их областью применения [258] – для использования НП в высокотемпературных процессах необходимо наносить на частицы покрытия, предохраняющие частицы от взаимодействия с окружающей средой при хранении.

Пассивация порошков в процессе их получения более эффективна, чем последующая пассивация воздухом, т. к. в первом случае снижается пирофорность свежих порошков, упрощается процесс пассивации и сокращается ее длительность. Достигается это добавкой к аргону химически активных газов (O_2 и N_2 и других окислителей). Добавки газов приводят к формированию пассивирующих пленок на частицах во время электровзрыва и одновременно к повышению дисперсности продуктов ЭВП [224]. Уменьшение размера частиц в этом случае происходит за счет снижения вклада агломерации и спекания в процессе разлета продуктов электрического взрыва проводников. При $T < 2000$ °С оксид и нитрид алюминия находятся в твердом виде, что исключает возможность жидко-капельной коалесценции и спекания частиц. Для алюминия вероятность укрупнения частиц по механизму жидко-капельной коалесценции сохраняется до $T_{пл.} = 660$ °С. При использовании добавки азота образующийся в процессе электрического взрыва на поверхности наночастиц AlN при пассивации окисляется и гидролизуется, поэтому защитной оболочкой и в этом случае является оксид (гидроксид) алюминия. Стабилизация НП Al за счет формирования оксидной пленки приводит к потере 3–6 % мас. металла.

В качестве альтернативы оксидным и нитридным защитным пленкам может использоваться защитное покрытие из боридов алюминия, наносимое на частицы алюминия непосредственно в процессе электрического взрыва [258–259]. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ESCALAB-5) полученные при электрическом взрыве алюминиевых проводников с покрытием из бора частицы НП Al капсулированы пленкой борида, близкого по составу к AlB_2 . Таким образом, получение электровзрывных порошков с пассивирующими покрытиями при взрыве возможно при использовании химически активных газов (азота) или реагентов, нанесенных на проволоку. К сожалению, пассивация защитными пленками, сформированными при

охлаждении частиц в процессе ЭВП, за исключением пленок AlB_2 , приводит к снижению содержания Al в НП.

В табл. 2.7 приведены характеристики НП Al с покрытием из диборида алюминия (обр. 1) и характеристики других электровзрывных НП Al (обр. 2–4) для сравнения. При охлаждении первичных продуктов электрического взрыва от $T \sim 10^4$ К (максимальная температура при взрыве) до верхней температурной границы протекания химических реакций ($T \sim 4 \cdot 10^3$ К) при наличии газообразных реагентов во взрывной камере происходит образование тугоплавких соединений на поверхности капель, в дальнейшем снижающих агломерацию частиц и их спекание.

Таблица 2.7

Характеристики электровзрывных НП Al

№	Газ – среда при ЭВП	e/e_c , отн.ед	$S_{уд.}^{**}$, $м^2/г$	Содержание металлического Al, % мас.	Содержание оксида алюминия (расчет), % мас.	Примечание
1	Ar	1,38	17,0	78,0+18,0 % [AlB ₂]	>1,0	
2	Ar	1,45	9,3	88,5	5,5	
3	Ar+N ₂	1,64	16,0	89,0	5,0	
4	Ar	2,15*	12,1	94,8	4,0	[260]

* Получено расчетным путем по имеющимся корреляционным зависимостям [238];

** Определено по методу БЭТ.

Присутствие бора (обр. 1) или добавление азота к аргону (обр. 3) при электрическом взрыве приводит к увеличению площади удельной поверхности НП Al почти в 2 раза по сравнению с НП Al, полученным в аргоне (обр. 2, табл. 2.7). При этом введенная в проводник электрическая энергия (e/e_c) для обр. 1–3 увеличивается незначительно.

2.1.1.1. Активность нанопорошков алюминия в реакциях с воздухом и азотом при линейном нагреве

Неизотермическое окисление в воздухе порошков Al различной дисперсности является достаточно универсальным и экспрессным методом косвенной оценки их активности в процессах горения [261]. До настоящего времени не существует универсальных критериев (параметров) активности порошков, позволяющих корректно сравнивать их реакционную способность при окислении и горении. В данном разделе предложено активность изучаемых образцов НП Al определять по данным дифференциального термического анализа и *четырем параметрам активности (рис. 2.10)*: температуре начала окисления ($T_{н.о.}$, °C), по максимальной скорости окисления ($v_{ок.}$, мг/мин), степени превращения (степени

окисленности) Al в определенном интервале температур (α , %), приведенному (условному) тепловому эффекту – отношению площади экзоэффекта на ДТА к величине прироста массы анализируемого образца ($S/\Delta m$, отн.ед.) [262]. Стандартная масса исследуемых образцов НП Al составляла $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость нагрева ~ 10 К/мин. В работе не использовались разбавители, т. к. НП Al реагируют практически со всеми известными веществами, включая корунд (Al_2O_3) (см. раздел 5.2). С целью уменьшения тепловых эффектов при окислении НП Al в воздухе применялись малые навески ($5 \cdot 10^{-5}$ кг порошков для дериватографов Q-1500 D и $1-5 \cdot 10^{-6}$ кг для дериватографов NETZSCH). Параметры активности исследуемых НП Al и НП Al ALEX[®] фирмы «Argonide Corporation» (США) приведены в табл. 2.8.

Покрытие частиц диборидом алюминия повышает устойчивость НП Al к нагреванию: температура начала окисления возрастает на 30–40 °С в сравнении с НП, имеющим оксидно-гидроксидное покрытие. По степени окисленности при нагревании до 660 °С (α_1) образец 1 (с покрытием из AlB_2) уступает на $\sim 6-16$ % образцам 2–4, которые начинают окисляться при более низкой температуре.

Таблица 2.8

Параметры активности электровзрывных НП Al (характеристики порошков приведены в табл. 2.7)

№ обр.	$T_{н.о.},$ °С	α_1 (до 660°С), %	α_2 (до 1000°С), %	$V_{ок.}$, мг/мин, (в диапазоне $T, ^\circ C$)	$S/\Delta m$, отн.ед.	Расчетная $\Delta H_{гор}^{298}$, кДж/г	Примечание
1	580	34,0	77,8	3,2 (580-600)	6,3	31,6	
2	540	40,0	70,0	5,6 (545-570)	5,6	27,5	
3	540	49,7	78,5	3,0 (550-605)	8,7	27,6	
4	550	39,4	45,0	3,0 (541-555)	-	29,4	[260]

При нагревании до 1000 °С большая часть (70–78,5 %) НП Al окисляется: сохраняются лишь крупные капли, образующиеся при коалесценции и спекании частиц НП. Образец 4 при нагревании до 1000 °С окисляется менее чем наполовину (45,0 %): его окисление при температуре выше 1000 °С протекает аналогично окислению микронного порошка АСД-4 [263–264].

Таким образом, покрытие из диборида алюминия, нанесенное на поверхность частиц НП Al в процессе электрического взрыва алюминиевых проводников, приводит к повышению дисперсности в ~ 2 раза за счет уменьшения агломерации. При этом изменяются свойства частиц с боридным покрытием – повышается их устойчивость к нагреванию (на 30–40 °С) в сравнении с НП, полученными в среде аргона или в среде

аргона с азотом. В интервале температур от 660 °С до 1000 °С окисляется значительная часть (более 40 %) Al в НП, частицы которого покрыты диборидом алюминия. Замена на частицах оксидно-гидроксидной защитной оболочки на оболочку из диборида алюминия, согласно расчетам, повысит теплоту сгорания НП Al на 2–4 кДж/г (табл. 2.8).

В табл. 2.9 представлены характеристики различных по дисперсности порошков Al, активность которых была аттестована с помощью предложенных параметров: микронные порошки Al АСД-1 и АСД-4 (образцы 1 и 2); пудра PУ87 фирмы «Pechiney» (Франция) (образец 3); НП Al-ИК, полученный методом испарения-конденсации в аргоне (образец 4); порошки НП Al, полученные с помощью электрического взрыва проводников: порошок ALEX[®] фирмы «Argonide Corporation» (США) (образец 5), НП Al –1 и НП Al –4 (порошки получены на опытно-промышленном участке НИИ ВН ТПУ) (образцы 6,7). Из данных табл. 2.9 следует, что с увеличением $S_{уд}$ (уменьшением среднеповерхностного диаметра частиц) порошков в них снижается содержание металла. При этом происходит снижение насыпной плотности. Температура начала интенсивного окисления для образцов 1 и 2 значительно превышала температуру плавления Al (660 °С). Для остальных образцов $T_{н.о.}$ ниже точки плавления Al (наиболее значительно для образца 7 – на 120 °С ниже). Степень окисленности металла до плавления для образцов 1 и 2 не превышала 3 %, а для образца 3 не превышала 10 %. Для НП Al (образцы 4–7) степень превращения Al в оксиды до температуры плавления составляла более 20 % (максимально для образца 7 – 50,1 %). Участок наиболее интенсивного окисления определяли по ТГ (участок Z-Z') (рис.2.10). Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца 4. Образцы 1, 2 и 6, 7 имели сравнимые скорости окисления, в то время как образцы 1 и 2 начинали окисляться при 920 и 970 °С соответственно, а образцы 6 и 7 почти на 400 °С ниже, чем образцы 1 и 2. Удельное тепловыделение ($S/\Delta m$) определялось путем деления площади пика тепловыделения (в мГ) (ДТА) на соответствующее увеличение массы образца (в мГ) (ТГ). Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца 7 и более чем в 4 раза превышает таковой для образца 1. В соответствии с предлагаемыми параметрами тестирования наиболее активным является образец 7 (НП Al-4). Для образца 2 можно выделить 4 стадии окисления: 1 – 560–640 °С, 2 – 810-970 °С, 3 – 970-980 °С, 4 – 980 °С и далее до полного окисления. Степень окисленности образцов 7 и 2 до плавления составляет 50,1 и 2,5 % соответственно, т. е. образец 7 имеет в ~20 раз большую степень окисленности. Вторая макростадия окисления образца 7 проходит в несколько этапов (рис. 2.10): на ДТА и ДТГ заметны 4 участка повышения-понижения температуры. Раздельное выгорание при $T > 2000$ °С нескольких близких по размеру фракций порошка маловероятно: распределение частиц электровзрывных НП Al по размеру бимодальное (максимумы в областях 1–3 и 0,1 мкм) [219], а не тетрамодалное. Вероятное объяснение

такого впервые наблюдаемого для НП Al явления может быть дано, если предположить о протекании горения в квазиadiaбатических условиях. Резкое повышение температуры, вероятно, приводит к «запуску» эндотермических процессов. Среди них наиболее возможными являются процессы кипения Al, азотирование с образованием AlN или AlON, испарение и диссоциация оксида алюминия. Так, затраты тепла на испарение 1 моля Al_2O_3 при температуре кипения эквивалентны количеству тепла, выделяемому при сгорании в адиабатических условиях в кислороде 1,2 молей металла [3].

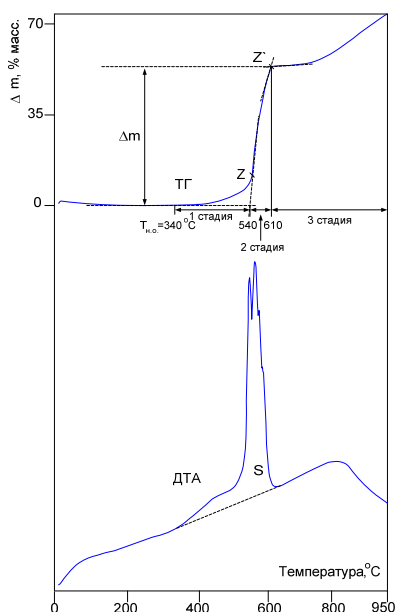


Рис. 2.10. ДТА и ТГ зависимости неізотермического нагрева НП Al (марка «НП Al-4») в воздухе ($m=5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость нагрева 10 К/мин)

Забирая тепло от реагирующей системы, эндотермические процессы приводят к снижению температуры, и так может повторяться несколько раз (для образца 7 – 4 раза). За счет существующей «обратной связи» осуществляются процессы самоорганизации при горении порошков с большой скоростью. Вероятность протекания эндотермических реакций подтверждается данными химического анализа и электронной микроскопии. На фотографии (рис. 2.11) продукты горения образца 7 представляют собой субмикронные иглы, то есть микроструктура продуктов горения НП Al-4 сильно

изменилась по сравнению с исходными порошками. Появление продуктов горения в виде игл субмикронного диаметра, по-видимому, является следствием участия газовой фазы в формировании конечных продуктов.

Таким образом, для диагностики НП Al следует использовать ряд характеристик, которые входят в стандарты для обычных порошков: форма и распределение частиц по размерам, площадь удельной поверхности и другие. В то же время параметрами, отражающими активность порошков, являются: 1 – температура начала окисления; 2 – максимальная скорость окисления; 3 – степень превращения (степень окисленности) Al; 4 – отношение величины теплового эффекта к единице прироста массы, измеренные в стандартных условиях (рис. 2.10).

Таблица 2.9

Параметры активности порошков Al различной дисперсности

Образец	$S_{уд.}$ (БЭТ), $м^2/г$	a_s , мкм	Содер- жание металла, % мас.	Насыпная плот- ность, $г/см^3$	$T_{но.}$, $^{\circ}C$	α (до $660^{\circ}C$), %	α (до $1000^{\circ}C$), %	$V_{ок.}$, мг/с (в диапазоне температур, $^{\circ}C$)	S/ Δm , отн.ед.	Примечания
АСД-1	0,15	80,0	99,5	1,60	920	0,65	52,2	0,04 (920–950)	2,1	
АСД-4	0,38	9,0	98,5	0,87	820	2,5	41,8	0,05 (970–980)	–	
Пудра PУ87 (Франция)	5,91	пудра	96,0	0,315	580	8,0	40,5	0,025 (580–650)	–	Диаметр чешуйки от 2÷3 до 5÷6 мкм, толщина 0,15 мкм
НП А1-ИК	11,00	0,20	86,0	0,21	555	39,9	69,3	0,125 (560–570)	7,7	
ALEX (США)	12,10	0,18	94,8	–	548	39,4	45,0	0,05 (541–554)	–	[260]
НП А1-1	7,80	0,28	91,0	0,13	560	23,9	74,3	0,04 (565–590)	7,0	
НП А1-4	16,00	0,13	89,0	0,11	540	50,1	78,6	0,05 (550–605)	8,7	

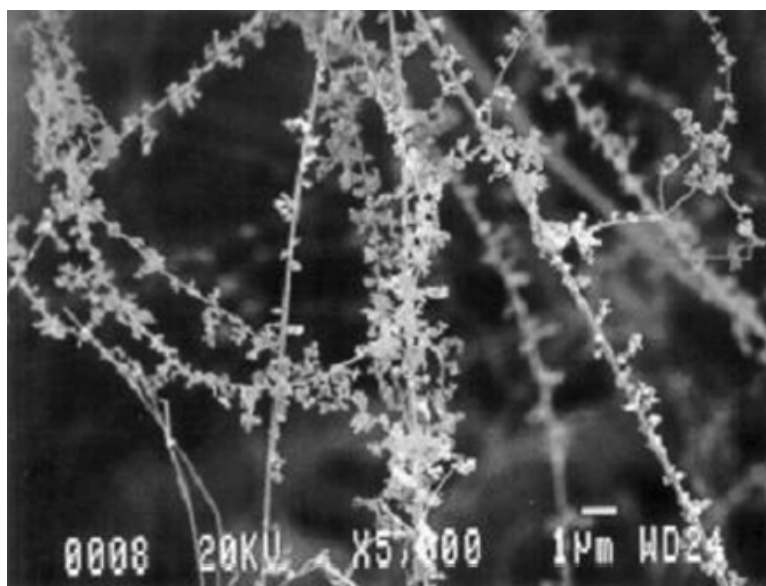


Рис. 2.11. Микрофотография продуктов окисления на воздухе образца 7 (нумерация соответствует табл. 2.9, увеличение $\times 5000$)

Экспериментально показано, что такие параметры могут быть получены для порошков в условиях их неизотермического окисления при линейном нагреве в атмосфере воздуха. *Совокупность параметров 1-4 отражает не только активность порошков, но их индивидуальность, то есть может быть тестом на конкретный порошок.* При использовании других окислителей активность таких порошков может быть также определена по приведенным выше параметрам с учетом особенностей системы «порошок Al – окислитель».

2.1.1.2. Образование тугоплавких неоксидных покрытий на частицах нанопорошков алюминия и процессы старения порошков

В работах [265–267] широко обсуждается механизм окисления НП Al в различных газообразных модельных средах. Считается, что одним из главных отличий термохимических свойств НП Al (ALEX[®] и его аналогов) от микронных сферических порошков (АСД) и пудр (ПАП-1, ПАП-2 и т. д.) является низкая температура начала окисления и воспламенения [268]. В работе [265] приводятся данные об окислении порошков Al различной дисперсности (0,01–25,00 мкм) в условиях линейного нагрева в воздухе, но, не приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии, что позволило бы судить о толщине оксидной пленки на частицах. Это усложняет анализ экспериментальных данных, т. к. очевидно, что порошки, столь различные по дисперсности, были получены различными методами: ALEX (0,01–0,15 мкм) – электрическим взрывом проводников [269], а более крупные порошки – распылением расплава

[270]. Характеристики порошков Al сильно зависят от способа их получения: ALEX имеет дефектную структуру, тонкий оксидный слой (до 8 нм на частицах диаметром 100 нм), гладкие сферические частицы и содержание металлического Al $C_{Al} \sim 90$ % мас., в то время как более крупные порошки, полученные в равновесных условиях – негладкую поверхность частиц и содержание металла на 7–8 % мас. больше [271].

Толщина, состав и структура оксидного слоя на частицах являются основными отличиями свойств порошков при их гетерогенном окислении, т. к. определяют скорость диффузии газообразного окислителя при низких температурах, а, следовательно, температуру воспламенения и время задержки воспламенения частиц. Для полноценного сравнения термохимических характеристик разных порошков Al необходимо иметь подробные данные о способе получения и времени хранения порошка, о распределении частиц по размерам, площади удельной поверхности порошков, толщине оксидного слоя на частицах, содержании металла в порошке. Для микронного порошка АСД-1 подробная характеристика свойств имеется в работе [26], для пудры ПАП-2 – в ГОСТ 5494-95, физико-химические характеристики НП Al исследованы в разделе 2.2.

Микронные и НП Al после получения в среде инертных газов (аргона или аргона с азотом) являются пирофорными, поэтому для их стабилизации поверхность частиц подвергают пассивации. Для НП пассивация во многом определяет их химическую стабильность и активность в процессах окисления. Традиционный метод пассивации поверхности микронных порошков – их покрытие предельными углеводородами. Так, пудра ПАП-2, изготовленная по ГОСТ 5494-95, содержит 2–3 % мас. парафина. Частицы электровзрывных НП Al в большинстве случаев пассивированы оксидными пленками, имеющими аморфную или кристаллическую структуру [271]. Оксидные пленки на частицах НП Al формируются при их медленном окислении воздухом в процессе пассивации. Пленки могут иметь различную толщину и химический состав в зависимости от способа получения и пассивации порошков. Для электровзрывных НП Al соотношение толщины (2–8 нм) оксидной пленки и диаметра частиц при пассивации воздухом является минимальным и составляет 0,01–0,05 по данным просвечивающей электронной микроскопии [246]. Для НП, полученных в равновесных условиях [245], это соотношение может достигать 0,2 для частиц диаметром 100 нм при толщине пленки Al_2O_3 на ней 20 нм [272]. Оксидная составляющая является энергетическим балластом при горении порошков в составе энергетических конденсированных систем. Тем не менее, содержание оксида алюминия для большинства НП Al превышает 10 % мас., в то время как порошки АСД содержат лишь 1,5–2,5 % мас. оксидов. Например, содер-

жание металлического Al в НП Al, стабилизированных органическими реагентами, составляет 86–90 % мас. [273], что, вероятно, связано с недостаточно разработанной методикой пассивации и нанесения покрытий на частицы.

Таким образом, *исследования с целью улучшения качества НП Al, должны быть сосредоточены в двух направлениях: поиск эффективных пассивирующих реагентов для НП и, одновременно, повышение содержания металлического Al в НП Al.*

Значительный интерес представляют порошки, пассивированные не оксидными пленками, являющимися «балластом» при горении, но активными реагентами, увеличивающими энтальпию сгорания порошка. Неоксидные пассивирующие покрытия следует наносить на частицы уже в процессе получения НП Al или после охлаждения частиц, но до их контакта с воздухом [274], т. к. при первом же соприкосновении с ним частицы Al немедленно окисляются. В качестве неоксидных покрытий на частицы электровзрывных НП Al наносились нитроцеллюлоза, олеиновая и стеариновая кислоты, бор. Для сравнения были исследованы образцы НП Al, имеющие покрытие из оксида алюминия. Исследованы также микро- и нанодисперсные порошки, хранившиеся в воздухе в течение длительного времени (табл. 2.10).

Пассивация НП Al нитроцеллюлозой (НЦ), олеиновой, стеариновой кислотой и борорганическим спиртом проводилась с использованием безводных растворов соответствующих органических веществ. Суспензии порошков непрерывно перемешивались в течение 1-2 часов, чтобы предотвратить локальный разогрев. Затем остаточный растворитель удалялся под вакуумом. Порошки АСД-1 и ПАП-2, исследованные в работе, имели характеристики в соответствии с ГОСТ 4960-72 и ГОСТ 5494-95 соответственно.

Термический анализ образцов осуществлялся с помощью ДТА-ТГ анализаторов STA-409 (NETZSCH, Германия) при температуре до 1000 °С в азоте и Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey, Венгрия) до 1300 °С в воздухе. При линейном нагревании (10 К/мин) порошков Al в воздухе продукты окисления всех образцов до 1300 °С, по данным рентгенофазового анализа, состояли из α -Al₂O₃. Степень окисленности Al кислородом воздуха рассчитывалась следующим образом: принимая содержание исходного Al в порошке за единицу массы (кг), после окисления расчетная масса продукта окисления (Al₂O₃) должна составить 1,89, с учетом того, что весь металлический Al окислился. Аналогично, для анализа образцов в азоте масса AlN должна составить 1,52, считая нитрид единственным продуктом азотирования, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. В случае неполного окисления (азоти-

рования) степень окисленности составляла менее 1,89 (1,52) соответственно. Параметры активности (раздел 2.1.1.3) изученных порошков Al приведены в табл. 2.10–2.12. При обработке ТГ и ДТА определялись температуры начала азотирования (T_{nitrid}) и окисления (T_{ox}) путем проведения касательных к ТГ; экзотермические (ΔH азотирования Al, ΔH окисления Al) и эндотермические (ΔH плавления Al при 660°C) тепловые эффекты при соответствующих температурах; масса адсорбированных газов (покрытия) до 500°C , равная уменьшению массы по ТГ в % при нагревании образцов НП Al; увеличение массы при азотировании ($T=500-1000^\circ\text{C}$) или окислении ($T=400-600^\circ\text{C}$ и $T=400-1300^\circ\text{C}$), степень превращения Al в AlN и Al в Al_2O_3 , вычисленные по формулам (2.3) и (2.4).

$$\alpha(\text{Al} \rightarrow \text{AlN}) = \frac{+\Delta m}{[\text{Al}] \cdot 0,52} \cdot 100, \%, \quad (2.3)$$

$$\alpha(\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{N}_3) = \frac{+\Delta m}{[\text{Al}] \cdot 0,89} \cdot 100, \%, \quad (2.4)$$

где $+\Delta m, \%$ – увеличение массы по ТГ; $[\text{Al}], \%$ мас. – содержание металлического Al в исходном порошке Al.

Химический анализ порошков на содержание металлического Al проводили упрощенным волюмометрическим методом по ГОСТ 5494-95 «Пудра алюминиевая». Площадь удельной поверхности исследованных образцов определялась по методу БЭТ. Результаты измерений представлены в табл. 2.10. Влияние пассивирующих покрытий на активность порошков (обр.1, 6–9, табл. 2.10). Снижение площади удельной поверхности для обр. 6–9, пассивированных в растворах, по сравнению с обр. 1, пассивированном «сухим» способом, связано со значительным количеством остаточного растворителя на частицах (табл. 2.10). Это подтверждается снижением содержания металла в обр. 6–9: максимально для НП Al, пассивированного олеиновой кислотой – до 45 % мас. Следовательно, покрытие частиц органическими реагентами приводит к существенному снижению удельного металлосодержания в порошке. В случае бора эффект снижения не так ярко выражен. Термин «удельное металлосодержание» характеризует массовое содержание металла в порошке, а не в частице. Содержание металла в частице при пассивации НП Al олеиновой кислотой выше, чем для НП Al, пассивированного воздухом. Наименьшую температуру начала азотирования имел НП Al (НЦ) (обр.6, табл. 2.11), что, вероятно, вызвано предварительной активацией его поверхности при разложении НЦ ($T_{разл}=195^\circ\text{C}$, рис. 2.12).

Таблица 2.10

Характеристики порошков Al

№	Порошок (покрытие), условия хранения	Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), м ² /г	Среднеповерхностный диаметр частиц (a_s)**, нм	Содержание металлического Al, % мас.	Расчетная толщина оксидного слоя, нм
1	НП Al (Al ₂ O ₃), свежий	20,5	105	91	0,92
2	НП Al (Al ₂ O ₃), 6 месяцев хранения	18,6	115	88	1,4
3	НП Al (Al ₂ O ₃), 6 лет хранения	19,4	110	85	1,74
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	0,2	10714	98	19,1
5	ПАП-2* (парафин), 6 лет хранения	5,4	397	94	2,24
6	НП Al (НЦ), свежий	12,6	170	68	7,18
7	НП Al (В), свежий	12,0	179	84	3,05
8	НП Al (Стеариновая к-та), свежий	12,1	177	79	4,23
9	НП Al (Олеиновая к-та), свежий	14,3	150	45	15,5

*чешуйчатые частицы; ** $a_s=6/(S_{уд} * 2,7)$ для сферических частиц Al.

Наиболее термостабильным в азоте оказался образец НП Al (Al₂O₃), что, вероятно, объясняется большой прочностью свежих аморфных оксидных пленок на частицах. Экзотермический тепловой эффект азотирования максимален для свежего образца НП Al (Al₂O₃). Образец НП Al (НЦ) также имел высокую теплоту азотирования (3940 Дж/г), что может быть обусловлено как одновременным азотированием Al и разложением остаточной НЦ, так и более глубоким азотированием Al за счет предварительной активации поверхности. Степень превращения Al в AlN была максимальна для образца НП Al, пассивированного олеиновой кислотой (обр. 9, табл. 2.11).

Таблица 2.11

Параметры активности порошков Al при их линейном нагреве в азоте

№	Порошок (покрытие), условия хранения	ΔH плавления Al (при 660 °C), Дж/г	T_{nitrid} , °C	ΔH азотирования Al, Дж/г	Масса адсорбированных газов (покрытия), %	Увеличение массы (500÷1000°C), %	Степень превращения Al в AlN (500÷1000°C), %
1	НП Al (Al ₂ O ₃), свежий	-280	798	4270	0,4	37,8	79,9
2	НП Al (Al ₂ O ₃), 6 месяцев хранения	-245	749	2740	1,6	36,4	79,5
3	НП Al (Al ₂ O ₃), 6 лет хранения	-164	685	1170	2,6	33,3**	75,3
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	-550	-	-	0,9	4,2	8,2
5	ПАП-2* (парафин), 6 лет хранения	-529	577	2850	0,4*	60,7	100,0
6	НП Al (НЦ), свежий	-89	553	3940	24,0*	29,1**	82,3
7	НП Al (В), свежий	-287	749	534	3,3	33,1**	75,8
8	НП Al (Стеариновая к-та), свежий	-109	690	584	11,0	16,2	39,4
9	НП Al (Олеиновая к-та), свежий	-84	700	230	11,6	20,9	89,3

* разложение покрытия сопровождается экзотффеком на ДТА (выгорание НЦ для обр.6 и парафина для обр.5); ** до 900 °C

Таблица 2.12

Параметры активности порошков Al при их линейном нагреве в воздухе

№	Порошок (покрытие), условия хранения	T_{ox} , °C	ΔH окисления Al, отн.ед.	Масса адсорбированных газов (покрытия), %	Увеличение массы (400÷660°C), %	Увеличение массы (400÷1300°C), %	Степень превращения Al в Al ₂ O ₃ (400÷1300°C), %
1	НП Al (Al ₂ O ₃), свежий	400	1	1,5	14,6	54,5	67,3
4	АСД-1 (парафин), 6 лет хранения	995	0,15	1,5	1,1	9,7	11,1
5	ПАП-2 (парафин), 6 лет хранения	405	3,10	2,4	10,5	63,8	76,2
8	НП Al (Стеариновая к-та), свежий	390	1,48	2,9	17,0	47,3	67,2
9	НП Al (Олеиновая к-та), свежий	375	1,34	6,9	17,5	38,8	96,8

Окисление в воздухе образцов НП Al с покрытиями (рис. 2.13) характеризуется высокой степенью превращения, максимально для образца, пассивированного олеиновой кислотой (табл. 2.12), менее интенсивным окислением для образца НП Al (Al_2O_3) на начальной стадии, наличием интенсивной высокотемпературной стадии окисления и заканчивается в интервале 1100–1200 °С для исследованных порошков с покрытиями. В воздухе, в отличие от азота, начало интенсивного окисления НП Al начинается ниже температуры плавления Al (660 °С) и протекает за несколько стадий, самая интенсивная из которых – первая (рис. 2.13). Уменьшение массы при температуре 900 °С, наблюдаемое для образцов порошков, покрытых олеиновой и стеариновой кислотами, вероятно, объясняется формированием промежуточных термостойких карбид- и/или азотсодержащих фаз, затем доокисляющихся в воздухе. Последующее снижение массы при температуре более 1100 °С связано с высокой летучестью оксида Al в присутствии жидкого Al [3]. Это объясняет кажущееся не 100 %-ное окисление металлического Al даже при 1300 °С (табл. 2.12). По данным рентгенофазового анализа в продуктах окисления фаза металлического Al отсутствует для всех исследованных образцов, то есть ее содержание может находиться ниже предела чувствительности метода (3 % мас.). Другой вероятной причиной не 100%-ного превращения Al может быть капсулирование металла в центре частиц под толстым слоем оксида, что замедляет диффузию воздуха к поверхности металла и его доокисление даже при 1200 °С.

Влияние формы, размеров частиц и сроков хранения на активность порошков (обр. 1–5 табл. 2.10). Влияние формы частиц порошка на кинетические характеристики процесса окисления в воздухе значительно: по данным табл. 2.10 пудра ПАП-2 после шести лет хранения, благодаря более крупным частицам, значительно превосходит НП Al шести лет хранения по активности. Даже состаренная пудра ПАП-2 имеет теплоту азотирования, сравнимую с НП Al после 6 месяцев хранения при значительно большем содержании металлического Al в ПАП-2 (табл. 2.10). Высокая расчетная степень превращения Al в нитрид (100 %) для ПАП-2 (табл. 2.11) обусловлена, вероятно, процессом параллельного окисления Al хемосорбированными продуктами (кислородом и водой) наряду с азотированием. Образовавшийся оксид алюминия является устойчивым в азоте до 1000 °С и вносит значительный вклад в увеличение массы обр. 5, табл. 2.11. При окислении в воздухе состаренная пудра ПАП-2 является чрезвычайно активной – по температуре начала окисления она сравнима со свежим НП Al (Al_2O_3), а по тепловому эффекту окисления превышает обр. 1, табл. 2.11.

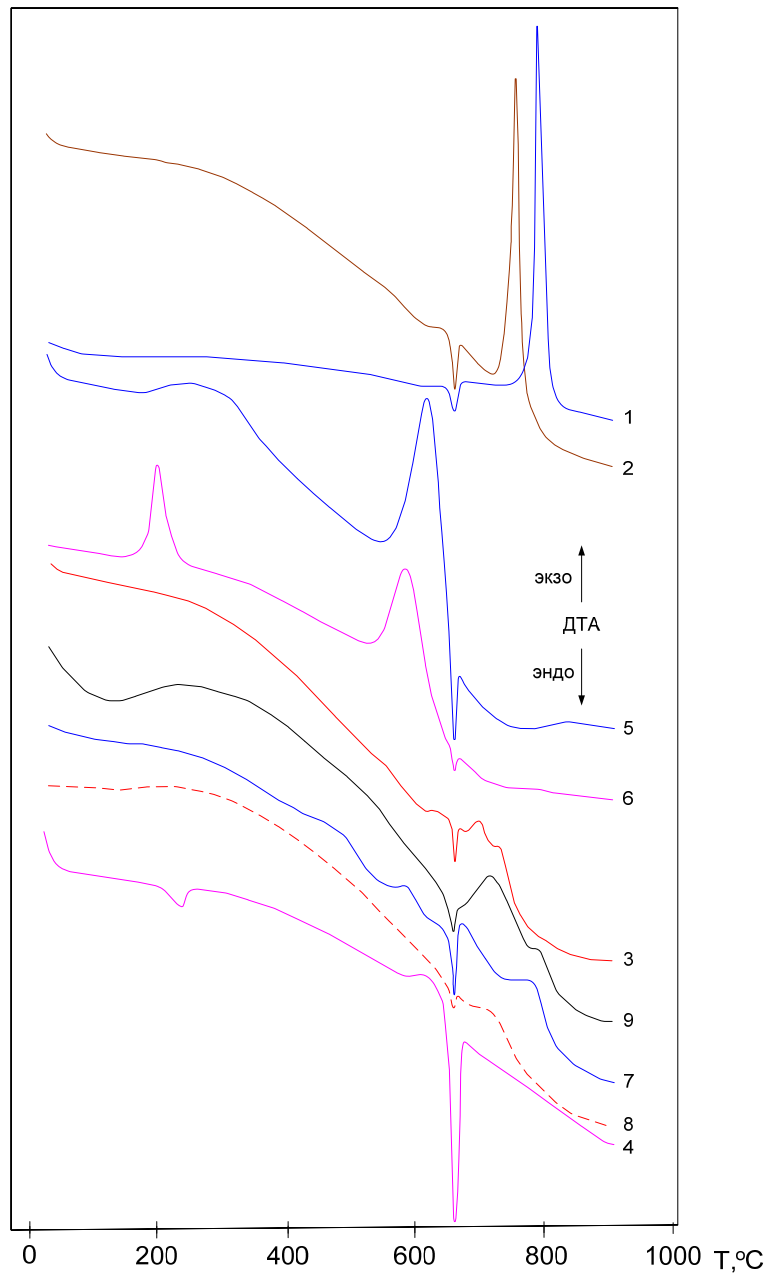


Рис. 2.12. ДТА зависимости линейного нагрева порошков Al в азоте (10 К/мин, эталон α -Al₂O₃). Нумерация образцов соответствует табл. 2.10

Состаренный микронный порошок АСД-1, напротив, чрезвычайно инертен как при линейном нагревании в азоте, так и в воздухе (табл. 2.11 и 2.12): по ТГ степень превращения Al в AlN составляет 8,2 % до 1000°C, а в Al₂O₃ – 11,1 % до 1300°C. Вероятно, при нагревании для порошка АСД-1 имеет место процесс коалесценции частиц в жидкой фазе и значительное снижение реакционной поверхности, что приводит к низким скоростям реакций окисления и азотирования. Сравнение реак-

ционнеспособности состаренного и свежего порошка АСД-1 показало, что параметры активности этого порошка при хранении изменяются незначительно.

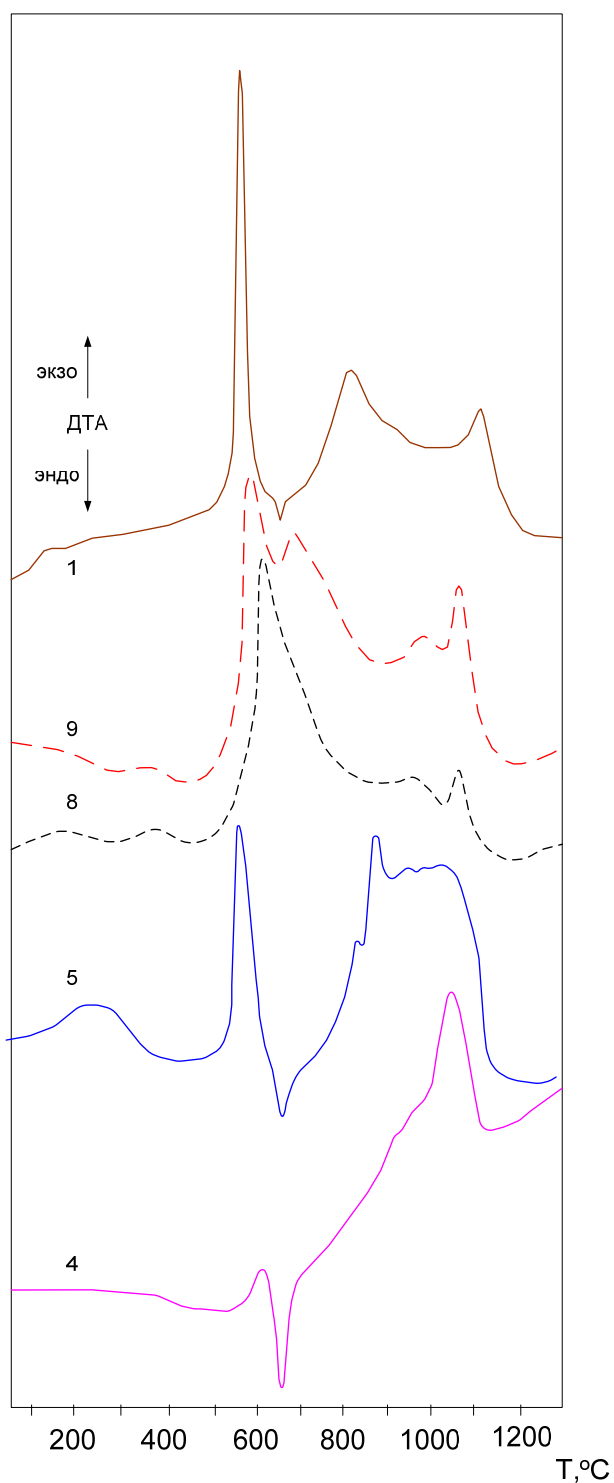


Рис. 2.13. ДТА зависимости линейного нагрева порошков Al в воздухе (10 К/мин, эталон α -Al₂O₃). Нумерация образцов соответствует табл. 2.10

Для НП Al, пассивированного воздухом и состаренного, реакционная способность нелинейно снижается: содержание металла в порошке за 6 лет хранения уменьшилось на 6 % мас. (табл. 2.10), тепловой эффект азотирования обр. 3 снижается в 3,8 раза (табл. 2.11), а степень превращения в AlN увеличивается на 0,6 % по сравнению с обр. 1 (свежий порошок). Неожиданным оказалось уменьшение температуры начала азотирования: с 798 °С для свежего порошка до 685 °С для порошка, хранившегося 3 года. Это может быть связано с более хрупкими и/или пористыми оксидными пленками на состаренных частицах, их интенсивным растрескиванием при нагревании и, как следствие, снижением температуры начала азотирования. Нанесение защитных неоксидных покрытий на частицы НП Al при пассивации снижает их термостабильность при окислении и при азотировании. Значительно снижается «удельное (массовое) металлосодержание» в НП Al, пассивированных в растворах органических веществ: порошки содержат большое количество сорбированных растворителей, но содержание металла в частицах увеличивается (табл. 2.10). НП Al, пассивированный олеиновой кислотой, имеет степень превращения при азотировании и окислении выше, чем контрольный образец, пассивированный воздухом. Содержание металла в образце НП Al, пассивированном воздухом, быстро снижается в течение первых шести месяцев хранения, а затем незначительно уменьшается, что, по видимому, связано с неоптимальными условиями пассивации. Для таких образцов (аналогов микронного порошка ALEX) целесообразно применение НП Al в течение кратчайшего срока после получения.

2.2. Особенности состава, структуры и свойств нанопорошков металлов

2.2.1. Методики аттестации порошков

Термический анализ образцов осуществлялся с помощью ДТА-ТГ анализатора STA-409 (NETZSCH, Германия) при температурах до 900 °С в азоте и с помощью дериватографа «Q-1500 D» (Paulik-Paulik-Erdey, Венгрия) до 1300 °С в воздухе. Скорость линейного нагрева составляла 10 К/мин, в качестве эталона для термического анализа использовался α -Al₂O₃. Особенностью термического анализа НП металлов является использование малых навесок (30–50 мг) порошков, использование газообразных воздуха или азота, но не кислорода для анализа, т. к. высокий тепловой эффект реакции в последнем случае приводит к прожиганию тиглей из тугоплавких материалов.

Рентгеновские методы исследований. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов [275] проводился с использованием CuK_α-излучения

($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) на дифрактометре Rigaku «MAX-B» (Япония) в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}120^\circ$. Скорость развертки гониометра составляла 2–4 град/мин, напряжение анод-катод 30–40 кВ, анодный ток 15–25 мА. При проведении количественного рентгенофазового анализа погрешность метода составляла $\pm 3\%$ для фаз AlN, ZrN [276]. Идентификация фазового состава образцов осуществлялась с помощью японской картотеки данных JCPDS. Элементный анализ поверхности порошков [277] проводился с использованием встроенной приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL «JSM-6500 F» (Япония). Образцы порошков предварительно приклеивались на токопроводящую фольгу, затем на порошок напылялась пленка золота. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) порошков осуществлялась с помощью спектрометра «ESCALAB 250» (Великобритания) при монохроматическом излучении AlK_α и ускоряющем напряжении 15 кВ. Скорость травления рентгеновским пучком составляла 0,04 нм/сек. В качестве эталона для идентификации элементов использовалась линия углерода C1s (284,5 эВ).

Размерные характеристики частиц и порошков. Площадь удельной поверхности нанопорошков определялась по методу БЭТ на приборе “Quantachrome” (Германия). После проведения измерений вычислялось значение условного среднеповерхностного размера частиц порошка, условно считая, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая (2.5).

$$a_s = 6/(\rho \cdot S_{уд}), \quad (2.5)$$

где a_s – среднеповерхностный диаметр частиц, м;

ρ – плотность материала исследуемого порошка, кг/м^3 ;

$S_{уд}$ – площадь удельной поверхности порошка, $\text{м}^2/\text{кг}$.

Графическая зависимость распределения частиц порошка по размерам была получена с помощью анализатора Malvern Instruments «Mastersizer 2000» (Великобритания). Порошки предварительно суспендировались в этаноле и обрабатывались ультразвуком для разрушения агрегатов частиц перед проведением анализа. В работах Тайпеля с соавторами [278–280] показано, что для наночастиц наблюдается значительное расхождение распределения наночастиц по размерам при его определении различными методами: лазерной дифракцией, седиментационными методами, счетчиками Культера.

Просвечивающая электронная микроскопия порошков проводилась с помощью микроскопа HITACHI «H-8100» (Япония). Приготавливалась суспензия порошка в этаноле, которая затем высушивалась в воздухе перед проведением анализа. Электронная микроскопия образцов также проводилась на сканирующем (растровом) электронном микро-

скопе JEOL «JSM-6500 F». Растровый электронный микроскоп позволяет получить объемное изображение с увеличением 400000 раз, что дает возможность различить фрагменты размером ~ 1 нм [277]. Непроводящие образцы – керамические продукты сгорания перед съемкой напылялись в вакууме тонким слоем платины (100-200 Å) для устранения зарядки поверхности. Съемка проводилась при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10–15 кВ, увеличение до 150000 раз.

Химический анализ исходных порошков и продуктов синтеза. Метод Кьельдаля [281–284] использовался для определения содержания связанного азота в образцах продуктов сгорания, содержащих нитрид алюминия. Метод основан на гидролизе нитридов металлов в растворе гидроксида натрия или калия, отгонке образующего аммиака и поглощении его титрованным раствором соляной кислоты. Содержание связанного азота в образцах продуктов сгорания затем пересчитывалось на содержание нитридов. Суммарная погрешность определения содержания связанного азота (в пересчете на AlN) в продуктах сгорания не превышала $\pm 3,5$ %.

Содержание металлического Al в НП и продуктах горения НП Al определялось волюмометрическим методом (ГОСТ 10096-62). Суть метода заключается в растворении Al в водных растворах гидроксида натрия или калия и определении объема выделившегося водорода. По объему выделившегося водорода определяют массу металлического Al в навеске образца. В случае определения металлического Al в азотсодержащих продуктах сгорания порошкообразного Al, вместо раствора 5 % NaOH использовали 4M HCl, который не растворяет нитриды [284]. Погрешность определения металлического Al в образцах таким способом не превышала ± 1 %.

2.2.2. Физико-химические характеристики нанопорошков металлов

Структурные особенности нанопорошков металлов. В отличие от компактных металлов, для которых окисление при комнатной температуре является кинетически заторможенным процессом за счет низкой скорости диффузии окислителя через толстую пленку оксида на частице, электровзрывные НП стабилизируются благодаря зарядовым структурам, которые тормозят диффузию окислителя. Другими словами, термодинамически разрешенный процесс окисления тормозится электрическим потенциалом, возникающим на поверхности наночастиц уже в процессе ЭВП (раздел 2.1.1.1) и возрастающим в условиях дозированного окисления. Согласно измерениям окислительно-восстановительных

потенциалов (ОВП) электровзрывных НП меди и серебра, для которых имеются разработанные методики, их ОВП смещены более чем на 0,6 В в область отрицательных значений. Термохимически такое состояние равносильно нагреву частиц на сотни градусов или изменению активности металлов – например, НП Al в ряде реакций проявляет свойства металлического натрия. Вместе с тем быстрое охлаждение металлического расплава в процессе ЭВП приводит к существенной и специфичной дефектности кристаллической решетки: стабилизируются состояния с пониженной рентгеновской плотностью и со статическими смещениями атомов относительно положения равновесия [285]. Для металлов и химических соединений, имеющих полиморфные модификации, стабилизируются фазы с пониженной плотностью: как правило, это высокотемпературные модификации. Термодинамическое состояние электровзрывных НП, несомненно, оказывает влияние на кинетические особенности их деградации при хранении и на особенности их взаимодействия с различными реагентами. НП как система «твердое тело – газ» характеризуются низкой теплопроводностью, что резко изменяет закономерности взаимодействия порошков в слое. Спекание и химические реакции с участием НП металлов характеризуются «критическими явлениями»: критической температурой нагрева, критической массой при горении и т. д. Причиной особенностей кинетики процессов с участием НП являются низкая теплопроводность системы «нанопорошок – газ» и саморазогрев частиц – быстрое увеличение температуры частиц при окислении из-за слабого внутреннего теплорассеяния.

Важным фактором в формировании структуры и свойств малых частиц являются условия получения порошков, в первую очередь – мощность и величина энергетического воздействия на компактный материал при диспергировании. С уменьшением диаметра частиц увеличивается кривизна поверхности и доля атомов, находящихся на поверхности. При этом возрастает механическое напряжение химических связей между атомами на поверхности, и увеличиваются амплитуды колебаний атомов на поверхности [286]. Влияние поверхности на характеристики частицы наблюдается, если ее диаметр становится менее ~10 нм. Объективным критерием для оценки влияния размеров частицы (размерный фактор) на ее устойчивость может быть выбрана величина энтальпии образования одного моля вещества в виде малых частиц (ΔH_f), численно равная стандартной теплоте плавления вещества (ΔH_m). Выбор $\Delta H_f \approx \Delta H_m$ имеет принципиальное значение, т. к. если $\Delta H_f \geq \Delta H_m$, то термодинамическое состояние частицы формально должно соответствовать жидкой фазе. Несмотря на то, что экспериментально наблюдаемое состояние частиц с

$\Delta H_f \geq \Delta H_m$ остается твердым, наночастицы по ряду характеристик приближаются к жидкофазному состоянию. Сохранение твердофазного состояния наночастиц по основным их характеристикам при $\Delta H_f \geq \Delta H_m$ связано с взаимным влиянием поверхности и объема [287]. Результатом такого влияния является стабилизация равновесной кристаллической или аморфной структуры вещества в данных частицах [288]. Отдельная частица любого размера в инертной атмосфере может существовать бесконечно долго, но, например, при контакте малых частиц Al диаметром менее 30 нм происходит их спекание при комнатной температуре с уменьшением площади удельной поверхности. Для повышения стабильности таких частиц их можно осадить на подложку или нанести на их поверхность пленкообразующее или тугоплавкое вещество. В последнем случае частица будет представлять собой макромолекулу [288]. Для хранения порошков возможно также использование специально подобранных жидкостей. Расчетные значения температур плавления сферических частиц калия и серебра приведены в табл. 2.13 [286].

Таблица 2.13

Расчетные значения температур плавления сферических частиц

r, нм	Калий ($T_{пл.}^{\infty} = 336$ К)		Серебро ($T_{пл.}^{\infty} = 1235$ К)	
	$T_{пл.}$, К	ΔT , К	$T_{пл.}$, К	ΔT , К
20	50	286	593	640
30	144	192	800	433
50	222	114	973	260
100	279	57	1110	123

Примечание: $T_{пл.}^{\infty}$ – температура плавления металла в массивном состоянии;
 ΔT – величина понижения температуры плавления частицы.

Отдельные малые частицы, полученные в инертных средах в равновесных условиях, могут быть стабильны при хранении, но неустойчивы к спеканию при контакте многих частиц. Другим аспектом стабильности малых металлических частиц является взаимодействие с компонентами атмосферы – окисление, сопровождающееся разогревом [22]. Для большинства металлов в виде порошков из частиц диаметром менее 0,1 мкм характерна пирофорность, т. е. их самовозгорание в воздухе при комнатной температуре.

Из распространенных металлов исключение составляют порошки циркония, для которых пирофорность наблюдается для порошков, имеющих среднечисловой диаметр менее 3 мкм [31]. Для частиц неправильной формы и любой другой, отличной от сферической, устойчивость к окислению,

как правило, снижается. В зависимости от природы вещества в малой частице толщина оксидно-гидроксидной оболочки составляет от единиц до нескольких нанометров. Сферические частицы металлов, имеющие диаметр менее 30 нм и сформированные в равновесных условиях, как правило, не удается стабилизировать в воздухе. По-видимому, в частицах таких размеров недостаточно вещества, чтобы сформировать защитную оболочку и они полностью окисляются. В случае формирования частиц в сильно неравновесных и экстремальных условиях, например, в условиях электрического взрыва проводников, первоначально образующиеся при распылении с помощью мощных импульсов тока ($j > 10^9 \text{ A/m}^2$) *аэрозоли металлов в процессе осаждения образуют аэрогели*. НП можно отнести к аэрогелям с твердой дисперсионной средой и газообразной дисперсной фазой (по классификации дисперсных систем Оствальда) [253]. Наличие химически активной газовой среды при взрыве приводит к образованию аэрогелей химических соединений (оксидов, нитридов и др.). При получении аэрогелей металлов в среде химически инертных газов (гелий, аргон) малые частицы при взрыве покрываются адсорбированными газами, что предотвращает контакт частиц между собой и их спекание в течение продолжительного периода времени или до контакта с воздухом. Устойчивость аэрогелей обусловлена как адсорбированными газами, так и газами, удерживаемыми капиллярной фрактальной структурой. В процессе десорбции адсорбированных газов согласно термопарным измерениям происходит снижение температуры в объеме аэрогеля. При медленной пассивации происходит десорбция газа – среды, адсорбция компонентов воздуха и формирование оксидно – гидроксидной защитной оболочки. Последний процесс является сильно экзотермическим, и при неконтролируемой пассивации возможно возгорание аэрогелей. После медленной пассивации аэрогели металлов устойчивы в воздухе и могут храниться длительное время в сухой атмосфере. В процессе пассивации возрастает площадь удельной поверхности твердой фазы аэрогелей (для Al на 30 %), а затем при хранении через несколько суток площадь удельной поверхности уменьшается на 30–40 % (рис.2.4).

Пассивированные медленным окислением электровзрывные НП заметно отличаются по структуре и свойствам от НП, полученных в равновесных условиях. Устойчивые в воздухе электровзрывные порошки металлов содержат на 5–15 % мас. больше неокисленных металлов, чем НП, полученные в равновесных условиях. Такие порошки имеют пониженную насыпную плотность, например, НП Al $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$, что в 27 раз меньше плотности компактного металла. В отличие от микронных порошков, НП Al имеют низкую теплопроводность, обусловленную плохим контактом частиц из-за адсорбированных газов и для инициирования их горения требуется относительно небольшая энергия (раздел 2.4).

Нанопорошок алюминия. Используемые в работе НП Al были получены электровзрывом и пассивированы воздухом, кроме случаев, оговоренных особо (раздел 2.1.1.4). Особенности анализа электровзрывных НП обусловлены малым размером их частиц и высокой химической активностью [285–287]. Наибольшую информативность о составе НП, их морфологии дает сочетание рентгенофазового, дифференциально-термического, электронно-микроскопического и химического анализов. На примере электровзрывного НП Al определен необходимый набор параметров для полной аттестации порошкообразных образцов НП Al, использованных в данной работе:

Параметр	Значение	Способ определения
Насыпная плотность	0,1÷0,2 г/см ³	Стандартная методика, скорректированная на сильную агломерацию НП
Среднеповерхностный диаметр частиц	0,05÷0,3 мкм	По площади удельной поверхности порошка, измеренной по БЭТ
Содержание металлического Al	85÷95% мас.	Волюмометрический способ (по вытеснению водорода из 5-10% водного раствора щелочи)
Содержание примесей металлов(Fe, Mg)	0,5÷0,6 % мас.	По данным спектрального, радиоактивационного и рентгенофлуоресцентного анализов
Содержание неметаллических примесей	4,4÷10,5 % мас.	Термогравиметрия в вакууме и воздухе и РФЭС
Форма частиц	Сфера	По электронным фотографиям
Активность:		По данным дериватографического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА-ДСК)
• температура начала окисления, °С	480÷620	
• степень превращения α (до 660 и 1000 °С), %	28÷49 (660 °С) 60÷88 (1000 °С)	
• средняя скорость окисления $V_{ок.}$, мг/с	0,02÷0,3	

Фазовый состав нанопорошка алюминия анализировался с помощью рентгенофазового и химического анализов и проводилось определение фазового состава порошков Al, полученных в различных условиях (газовая среда, дисперсность, введенная энергия), а также исследовалась эволюция фазового состава и характеристик порошков при хранении в воздухе. Одной из важнейших физико-химических характеристик НП является насыпная плотность, отражающая дисперсность, состояние поверхности частиц, наличие адсорбированных газов на поверхности и т. д. Зависимость насыпной плотности НП Al от времени хранения в воздухе приведена в табл. 2.14. Насыпная плотность электровзрывных НП Al примерно на порядок ниже, чем для порошков АСД-4. Фазовый состав

порошков изучался путем сопоставления рентгеновских данных для микронного порошка Al АСД-4 и порошка Al, полученного методом ЭВП, а также литературных данных для металлического Al и его соединений.

Таблица 2.14

Изменение насыпной плотности ρ_n порошков Al от времени хранения в воздухе

Образец Al (газ-среда при получении)	Введенная в проводник энергия (e/e _c), отн. ед.	ρ_n , г/см ³	Время хранения, суток
1(H ₂)	1,4	0,12	3
		0,13	17
		0,14	150
		0,14	350
2(H ₂)	1,5	0,15	800
3(H ₂)	1,0	0,15	500
4(H ₂)	2,2	0,15	580
5(H ₂)	1,7	0,16	580
6(H ₂)	1,4	0,14	900
7(Ar+H ₂)	2,5	0,10	580
АСД-4	–	1,17	400

Согласно полученным данным, в свежих и хранившихся в воздухе в течение длительного времени порошках Al идентифицируется только фаза металлического Al. Все рефлексы этой фазы кубической сингонии хорошо выражены и присутствуют на рентгенограммах (табл. 2.15). Для НП Al, полученных с помощью ЭВП, характерна кристаллическая структура металлической составляющей без аморфных фаз. Методом РФА в электровзрывных НП Al не обнаружены необычные кристаллические фазы. По результатам волюмометрического анализа содержание металлического Al в порошках составляло 86,3–93,4 % мас. (табл. 2.16). Сорбированный водород вносит погрешность при волюмометрическом анализе металлического Al – получаются завышенные на 2–4 % результаты.

Химический состав нанопорошков алюминия. В эмиссионных спектрах изученных НП Al обнаружены линии следующих элементов Fe, Zn, Cu, Si, Cr, Ti. Полуколичественная оценка их концентрации проводилась путем сравнения спектральных линий определяемого элемента с линиями стандарта. Нейтроно-активационный анализ образцов по измерению интенсивности излучения γ -спектра наведенной радиоактив-

ности показал наличие в исследуемых образцах НП Al элементов Fe, Cr, Co, Sb в количестве 0,1–0,00001 % мас. (табл. 2.17).

Таблица 2.15

*Рентгеновские данные исследуемых образцов НП Al
и алюминия по JCPDS*

Образец Al (газ – среда получения)				Данные картотеки JCPDS		
Al(H ₂)		Al(Ar)		Al		
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
2,34	100	2,32	100	2,338	100	111
2,02	48	2,02	47	2,024	47	200
1,43	25	1,43	25	1,431	22	220
1,22	25	1,22	24	1,221	24	311
1,17	7	1,17	7	1,169	7	222
1,01	3	1,01	3	1,012	2	400
0,93	9	0,93	9	0,928	8	331
0,91	9	0,91	8	0,905	8	420
0,83	9	0,83	8	0,826	8	422

Примечание: значение d определялось с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Для количественной оценки содержания сорбированных газов в образцах измерялось уменьшение массы при нагревании в воздухе и в вакууме с помощью метода термогравиметрии [36]. Содержание сорбированных газов в изученных НП Al рассчитывалось по ТГ зависимостям, полученным при линейном нагревании образцов в воздухе. Их количество составляет 2,5–5,0 % мас. (табл. 2.17) – вероятно, полученные по этой методике значения газосодержания являются заниженными вследствие параллельно протекающего окисления. По ДТА в этом температурном интервале протекают процессы тепловыделения (рис. 2.13, б). При этом максимум десорбции (до 5,5 % мас.) наблюдается при 250 °С, то есть десорбция и медленное окисление предшествуют началу интенсивного окисления НП Al при нагревании. Сорбированные газы, удерживаемые НП Al, вероятно, повышают устойчивость частиц к окислению. В то же время газы, удерживаемые объемом частиц, удаляются при более высоких температурах, близких к температуре плавления.

Количественные данные по химическому составу образцов НП Al и их характеристики приведены в табл. 2.16, 2.17.

Таблица 2.16

Химический состав порошков Al

Образец Al (среда получения)	Содержание металла, % мас.	Газы, % мас.	Оксиды, % мас.	Примеси, % мас.							
				Радиоактивационный анализ				Спектральный анализ			
				Fe	Cr	Co	Fe	Zn	Cu	Si	Ti
1(H ₂)	91,5	5,0	2,6	0,86	0,012	2,3·10 ⁻⁴	<1,0	0,01	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
2(H ₂)	93,4	2,5	3,7	0,30	0,037	3,7·10 ⁻⁴	<1,0	0,01	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
3(H ₂)	89,0	3,6	1,1	6,30	0,029	0,005	1,0	0,01	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
4(Ar+H ₂)	86,3	5,0	8,4	0,30	0,030	<10 ⁻⁴	–	–	–	–	–
5(Ar)	88,5	2,4	8,8	0,30	0,027	3,1·10 ⁻⁴	–	–	–	–	–
АСД-4	99,5	следы	0,5	–	–	–	0,15	0,01	0,01	0,01	–
Исходная алюминиевая проволока	99,7	–	0,13	0,15	0,002	6,1·10 ⁻⁵	0,35	0,05	0,02	0,12	0,01

Таблица 2.17

Характеристики порошков Al

Образец Al (среда получения)	S _{удл} , м ² /г	a _s , мкм	Содержание металла, % мас.	Примеси металлов, % мас.	Количество газов по ТГ, % мас.	Количество оксида, % мас.	Расчетная толщина оксидной оболочки, нм
1(H ₂)	16,0	0,14	89,0	6,3	3,6	1,1	1,4
2(H ₂)	15,6	0,14	90,0	0,3	5,0	4,7	6,1
3(H ₂)	14,4	0,16	90,0	0,3	2,3	7,4	11,3
4(H ₂)	12,5	0,19	92,0	0,3	1,4	6,3	11,3
5(H ₂)	11,2	0,20	91,5	0,9	5,0	2,6	4,7
6(H ₂)	11,0	0,21	89,0	0,3	2,4	8,3	16,8
7(H ₂)	8,0	0,29	93,4	0,3	2,6	3,7	9,8
8(H ₂)	19,0	0,12	86,3	0,3	5,0	8,4	9,8
9(H ₂)	13,9	0,16	88,5	0,3	2,4	8,8	13,7
АСД-4	0,8	10	99,5	0,2	следы	0,3	26,2

Анализ этих данных показывает, что газонасыщенность всех образцов НП Al различна, но в то же время отношение величины газосодержания к единице площади поверхности примерно одного порядка для порошков разной дисперсности.

В соответствии с данными табл. 2.17, с увеличением дисперсности содержание металлического Al в порошке уменьшается, и в пределах площади удельной поверхности изучаемых порошков (8–19 м²/г) наблюдается обратная линейная зависимость содержания остаточного Al от площади удельной поверхности. *Стабилизированные в воздухе НП Al окисляются очень медленно. Содержание металлического Al при хранении в условно герметичной таре снижается лишь на 1–2 % мас. в течение нескольких лет.*

В отличие от электровзрывных, порошки Al, полученные при конденсации в чистом кислороде и в аргоне, при равном давлении газов имеют одинаковую дисперсность, но после пассивации содержат 23,2 % мас. и 10,6 % мас. оксида соответственно [289]. Мелкие (до 10 нм) частицы Al почти нацело окисляются при первом же контакте с воздухом. В частицах диаметром ~ 25 нм содержание оксида составляло 49 % мас., толщина оксидной оболочки ~ 2,5 нм. Более крупные частицы (среднечисловой диаметр 350 нм) имели меньшее относительное содержание оксида (~ 10,6 %), но более толстую оксидную оболочку (~ 8 нм).

В работе [255] было показано, что первичная оксидная оболочка толщиной 3,4 нм на частицах диаметром 160 нм аморфна и имеет состав Al₂O₃·2H₂O. На начальных стадиях окисления поликристаллического Al кислород внедряется в междоузельные пустоты Al и проникает в приповерхностный объем. За счет хемосорбции образуется аморфный оксид, обладающий защитной способностью к дальнейшему окислению.

Нанопорошок бора. Получить НП В методом электрического взрыва проводников технически сложно, т. к. бор имеет высокую температуру плавления и хрупкость. Поэтому нанопорошок бора, использованный в работе, был получен кальцийтермическим методом. Порошок представляет собой легкоразрушаемые агломераты сфероподобных частиц. Площадь его удельной поверхности составляла ~ 14 м²/г. Порошок бора имел желтый цвет. Содержание элементного бора в порошке составляло ~ 94,6 %. Дериватограммы НП бора (рис. 2.14) записывались с помощью дериватографа Q –1500D. На зависимости ТГ заметно увеличение массы, характеризующее окисление частиц с образованием В₂О₃, который при 1300 °С начинает интенсивно испаряться.

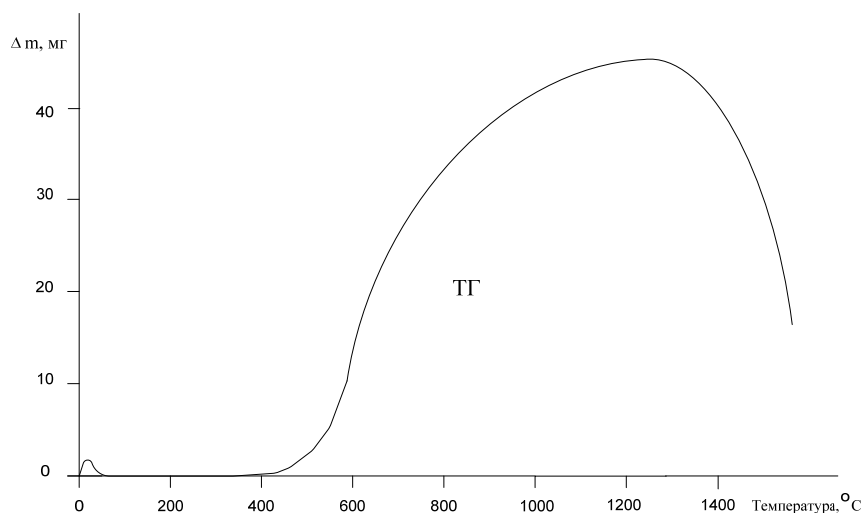


Рис. 2.14. Изменение массы НП бора при линейном нагреве в воздухе ($m=300$ мг, скорость нагрева 10 К/мин)

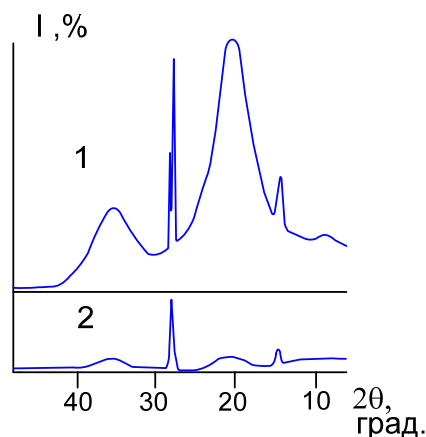


Рис. 2.15. Рентгенограммы порошков бора:
1) образец желтого бора; 2) образец черного бора

Фазовый состав порошков определялся с помощью дифрактометра ДРОН-2 (излучение CuK_α) (рис.2.15). На рентгенограммах образца 2 обнаружены рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 5,06; 4,66, 7,9 \text{ \AA}$, соответствующие β -ромбоэдрическому бору, а также рефлексы, принадлежащие борной кислоте, интенсивность которых уменьшается в процессе термообработки при температуре 373 K . На рентгенограммах образца 1 выявлено 2 широких гало, указывающих на аморфизацию синтезируемого бора и 2 рефлекса $3,18$ и $6,03 \text{ \AA}$ борной кислоты, интенсивность которых намного меньше интенсивности соответствующих рефлексов образца 2. Площадь удельной поверхности порошков, опре-

деленная методом БЭТ, составляет $14 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца 1 и $13 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца 2. На рис. 2.16 представлена зависимость скорости газовой выделенной из образцов НП бора от температуры. Скорость нагрева составляла $0,33 \text{ К/с}$. Для обоих графиков характерно наличие интенсивного газовой выделенной (максимум при 423 К). В диапазоне $663\text{--}900 \text{ К}$ для образца 1 и на участке $663\text{--}813 \text{ К}$ для образца 2 наблюдаются плато, связанные с постоянной скоростью газовой выделенной. При дальнейшем нагревании скорость газовой выделенной из образца 1 несколько возрастает, а из образца 2 ступенчато уменьшается ($T = 913, 1050, 1110 \text{ К}$).

Масс-спектрометрический анализ показал присутствие молекул воды в продуктах десорбции во всем температурном интервале. Увеличение парциального давления CO_2 ($m/z=44$), N_2 ($m/z=28$) начинается с 663 К . Состав десорбирующихся газов приведен на рис. 2.17. Отличительной особенностью образца 2 является относительно высокое содержание CO_2 и N_2 в продуктах десорбции, что подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Отсутствие в спектрах термодесорбции O_2 может быть связано с его сильной хемосорбцией и последующим химическим взаимодействием при нагревании. Полученные результаты могут быть объяснены с учетом наличия на поверхности частиц бора гидратированного B_2O_3 , последовательная дегидратация которого определяет присутствие молекул воды в десорбирующихся газах.

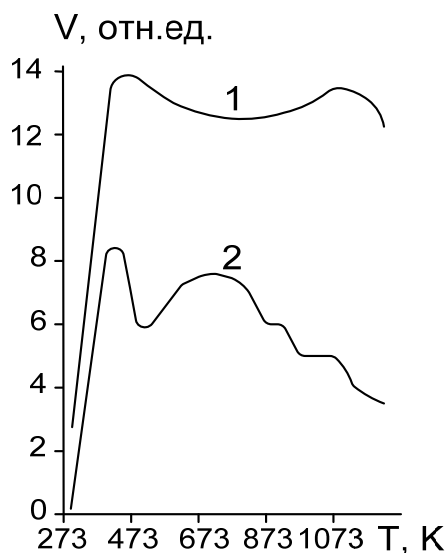


Рис. 2.16. Скорость газовой выделенной при нагревании образцов порошкообразного бора:
1) образец желтого бора;
2) образец черного бора

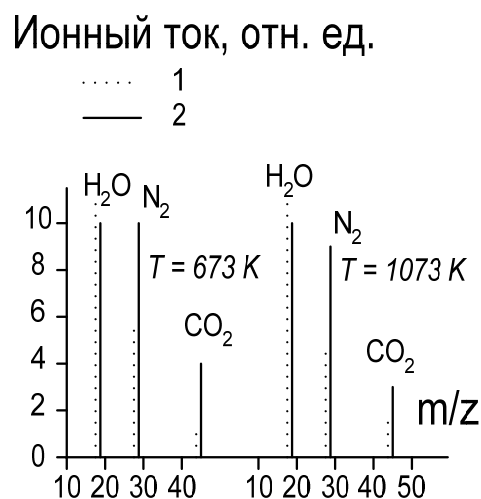


Рис. 2.17. Относительный состав десорбирующихся газов:
1) образец желтого бора;
2) образец черного бора

Начало высокотемпературного изменения скорости газовой выделенности ($T = 900 \text{ K}$ и $T = 813 \text{ K}$) коррелирует с установленными температурами начала интенсивного окисления образцов 1 и 2 при нагревании в воздухе.

Нанопорошок вольфрама. Повышенная реакционная способность электровзрывных НП металлов связана с их метастабильностью и энергонасыщенностью – образование НП при ЭВП происходит в сильно неравновесных условиях. Электровзрывные металлические НП обладают повышенным содержанием металла в частицах. Формирование оксидных пленок на частицах происходит в процессе пассивации НП W медленным окислением воздухом после получения порошков во взрывной камере. Литературные данные, касающиеся образования покрытий на поверхности наночастиц при пассивации, посвящены, в основном, активным металлам Al, Ti и Fe [290]. Для НП W такие данные в литературе практически отсутствуют, но, в то же время механизм окисления компактного W изучен достаточно подробно [291]. В данном разделе изучено формирование пассивирующих покрытий на частицах электровзрывных НП W. Повышенное давление аргона при получении НП приводило к его адсорбции на поверхности частиц. Адсорбированный аргон предотвращал контакт частиц и их спекание в начальный момент после разгерметизации установки для извлечения порошка. В начальный момент после получения нанопорошок W содержал ~4 % мас. адсорбированных газов. Хотя энтальпия образования WO_3 относительно высока $\Delta H_f(\text{WO}_3) = -836 \text{ кДж/моль W}$, для НП W не наблюдалось саморазогрева в процессе пассивации, как это имело место в случае НП Al ($\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -837,5 \text{ кДж/моль Al}$), что сравнимо с WO_3). Наиболее вероятной причиной отсутствия саморазогрева является образование на поверхности металлических частиц оксида с пониженным содержанием кислорода и, соответственно, более низкой энтальпией образования, и его медленное дальнейшее доокисление до высшего оксида. Длительность периода пассивации для НП W составляла ~25 ч, что в 3 раза меньше, чем время, необходимое для пассивации НП Al. Окончание периода пассивации определялось по прекращению реакции с воздухом (отсутствие падения давления газовой смеси (Ar+0,1 об. % воздух) в пассивационном боксе). По данным РФА (рис. 2.18), частицы пассивированного НП W содержат 3 фазы: $\alpha\text{-W}$, $\beta\text{-W}$ и W_3O . Образование $\beta\text{-W}$ является особенностью для НП W, полученного методом ЭВП. $\beta\text{-W}$ имеет пониженную истинную плотность ($19,1 \text{ г/см}^3$) в сравнении с $\alpha\text{-W}$ ($19,3 \text{ г/см}^3$). В соответствии с данными Д.В. Тихонова [292], наиболее мелкая фракция электровзрывного НП W содержит более высокую концентрацию $\beta\text{-W}$ (по РФЭС). В работе [292] НП W (образец был получен при $E/E_s = 0,49$) был разделен

на 3 фракции с удельной поверхностью $S_{sp}=15,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Концентрация $\beta\text{-W}$ в наиболее мелкой фракции составляла 43 % мас. Образец, имеющий удельную поверхность $S_{sp}= 2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ содержал следы $\beta\text{-W}$, а образец с самой низкой дисперсностью состоял полностью из $\alpha\text{-W}$. Возможная причина такого распределения $\beta\text{-W}$ в порошках различных фракций – более высокая скорость охлаждения мелкой фракции во время взрыва и стабилизация кристаллической решетки с пониженной рентгеновской плотностью, что согласуется с физическими характеристиками процесса диспергирования металлов при ЭВП [293]. Рефлексы W_3O , зафиксированные на рентгенограмме (рис. 2.18), принадлежат, вероятно, поверхностному пассивирующему оксидному слою. Но по данным РФЭС (анализируемая поверхность порошка $\sim 4000 \text{ мкм}^2$), содержание кислорода в поверхностном слое было выше, чем для W_3O (массовое отношение $[\text{W}]/[\text{O}]=34,5$). Расчет по данным РФЭС показал, что состав поверхностного слоя близок к $\text{WO}_{1,6}$ (отношение $[\text{W}]/[\text{O}]=7,1$), т. е. содержание кислорода в оксиде несколько меньше, чем для WO_2 (отношение $[\text{W}]/[\text{O}]=5,8$). По-видимому, хорошо окристаллизованный оксид W_3O покрывает наиболее мелкую фракцию порошка, а крупные частицы покрыты аморфным оксидным слоем, молекулярный состав которого близок к WO_2 .

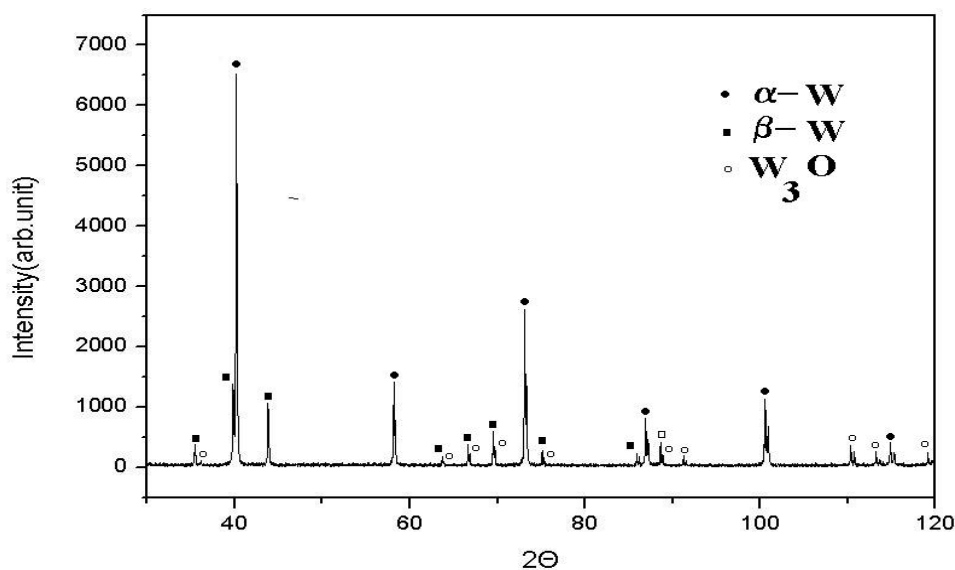


Рис. 2.18. Фазовый состав НП W ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1,54056 \text{ нм}$)

Пассивированный НП W имеет относительно узкое распределение частиц по размерам в диапазоне 0,02-0,2 мкм с максимумом 0,06 мкм (рис. 2.19), что согласуется с фотографиями, полученными с просвечивающего электронного микроскопа (рис. 2.20). Форма частиц НП W близка к сферической с гладкой поверхностью. Расчетная толщина оксидной оболочки составляет 0,8 нм для частиц с $a_s \sim 79 \text{ нм}$ (вычислено

исходя из значения $S_{уд}=3,9 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержания металлического W 95,5 % мас. в пассивированном НП), что значительно меньше реальной толщины (1,6 нм, рис. 2.20).

На рис. 2.21 представлены зависимости ДТА и ТГ, полученные при линейном нагреве НП W (15 °С/мин) в воздухе до 1300 °С. Десорбция газов (снижение массы 2,2 % по ТГ) наблюдалась при нагревании НП W от комнатной температуры до 280 °С. Экзотермический пик на ДТА начинается с самого начала нагревания (рис. 2.21). Вероятно, десорбция газов сопровождается окислением, как и в случае НП Al [294]. С 280 °С начинается первая стадия интенсивного окисления НП W до 360 °С (увеличение массы на ТГ и экзоэффект на ДТА). Среднемассовая скорость окисления образца на первой стадии интенсивного окисления составляет 0,6 мг O₂/мин.

Количественный РФА позволил определить состав окисленного после 1 стадии порошка: α-W (81,0 % мас.) и W₃O (19,0 % мас.). Эта стадия окисления соответствует реакции наиболее мелкой фракции НП W с кислородом, что согласуется с данными РФА: β-W полностью окисляется (рефлексы β-W исчезают). Вторая стадия окисления W продолжается до 540 °С (рис. 2.22). Среднемассовая скорость окисления на второй стадии 1,1 мг O₂/мин. В конечных продуктах окисления до 740 °С присутствует фаза WO₃, и не был найден металлический W. Содержание металлического W в исходных НП, вычисленное по ТГ составило 95,5 % мас.

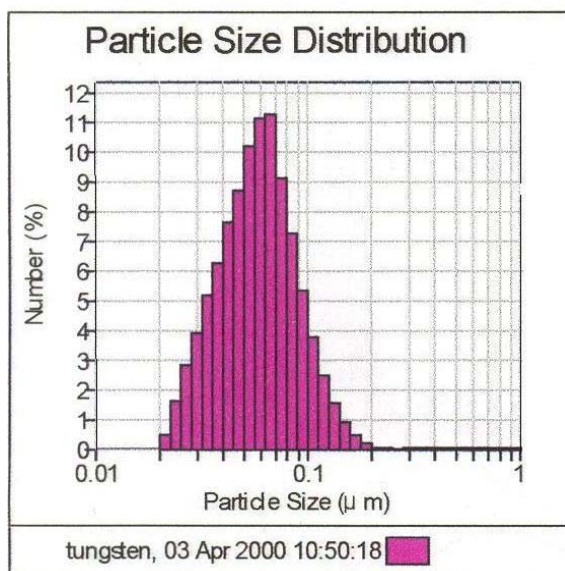


Рис. 2.19. Распределение частиц по размерам для НП W

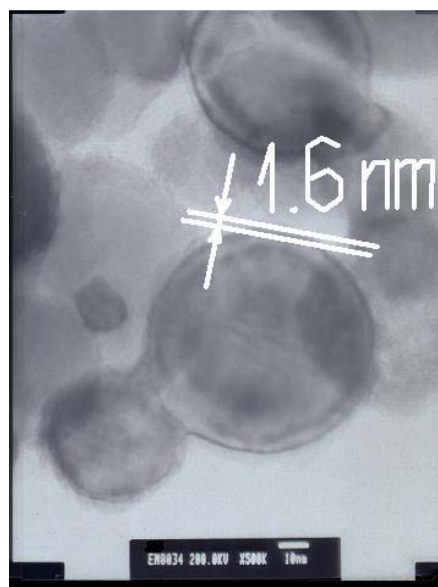


Рис. 2.20. Фотография НП W, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа HITACHI 1800 (x500000)

Продукты полного окисления НП W состояли из лимонно-желтого WO_3 , сублимация которого начинается при $1020\text{ }^\circ\text{C}$ (уменьшение массы по ТГ). Для компактного WO_3 температура сублимации ниже ($T_{\text{subl}}=900\text{ }^\circ\text{C}$) [288]. Плавление WO_3 также происходит в данном случае при значительно более низкой температуре ($1140\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 2.22), чем для компактного WO_3 ($1473\text{ }^\circ\text{C}$). Для исследования термостабильности НП W к окислению влажным воздухом, что интересно с точки зрения практики, порошок нагревали в условиях 70% влажности до $60\text{ }^\circ\text{C}$ и $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. В таких условиях содержание металла при нагревании снижается: при выдержке в условиях 70% влажности в течение 24 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в порошке осталось $95,3\text{ мас. \%}$ металлического вольфрама, а при $120\text{ }^\circ\text{C}$ – $92,5\text{ мас. \%}$.

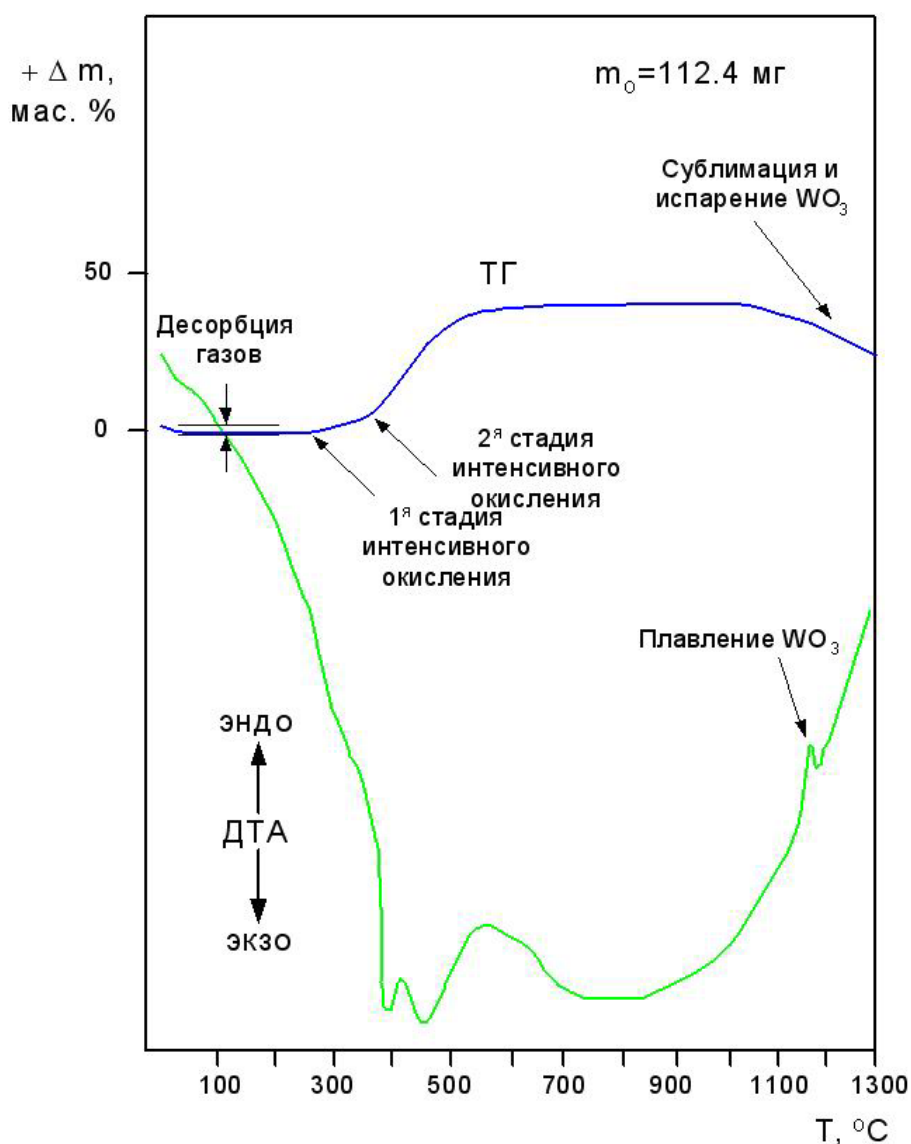


Рис. 2.21. ДТА и ТГ зависимости НП W: скорость нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, металлические частицы НП W, полученные методом ЭВП, имеют сферическую форму, гладкую поверхность и диаметр менее 0,2 мкм.

Электровзрыв вольфрамовых проводников приводит к формированию фазы β -W в наиболее мелких частицах наряду с α -W. Толщина оксидной пленки на частицах НП W составляет ~2 нм. Оксидный слой НП W представляет собой фазу кристаллического W_3O для наиболее мелкой фракции порошка и близок к аморфному WO_2 для больших частиц.



Рис. 2.22. Схема химических процессов окисления НП W в воздухе

НП W удерживает на своей поверхности до 3 % мас. адсорбированных газов. Температу-ра начала интенсивного окисления в воздухе составляла 280 °C для НП W.

2.2.3. Реакционная способность нанопорошка алюминия при окислении воздухом

При относительно низких температурах в интервале до 400°C окисление НП Al протекает медленно и лимитируется диффузией кислорода, по мнению одних авторов, или переносом электронов из объема металла в зону окисления, по мнению других. При этом для скоростей нагрева

5–20 К/мин температура частиц Al практически совпадает с температурой всей реагирующей системы и нагревателя. При более высоких температурах наблюдается окисление жидкого металла, растрескивание оксидной оболочки или ее испарение. Процесс окисления при этом ускоряется и температура Al в частицах и в порошке может существенно превышать температуру нагревателя. Качественные и количественные характеристики процесса окисления НП Al изучали при нагревании в воздухе до 1500 °С и азоте до 1000 °С (рис. 2.13). В работе [295] для корректной оценки теплот окисления различных образцов НП Al тепловые эффекты при $T > 660$ °С были взяты в качестве эталонных, и по ним проводилась оценка тепловых эффектов при $T < 660$ °С. Для всех изученных НП Al (рис. 2.13) общий вид дериватограмм примерно одинаков и существенно отличается от микронных порошков АСД: при нагревании в воздухе по ТГ заметна десорбция летучих продуктов – уменьшение массы порошков (рис. 2.13). В то же время по ДТА заметно тепловыделение, хотя этот процесс должен быть эндотермическим. Следовательно, процесс десорбции с поверхности частиц Al при нагревании сопровождается окислением, экзоэффект которого преобладает над эндоэффектом десорбции. При дальнейшем нагревании образцов Al с 330–450 °С начинается увеличение массы сначала медленно, затем скачкообразно (по ТГ). При этом за короткий интервал времени (2–10 с) температура резко повышается до 1700–2200 °С – фактически наблюдается самовоспламенение и сгорание порошков при массах образцов более $3\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ кг. После этого температура образца возвращается к температуре нагревателя, который при скорости нагрева образца (10 К/мин) еще не успел достигнуть 660 °С. Скорость связывания кислорода, рассчитанная по ТГ, в момент скачка температуры (на первом участке окисления) достигала $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$. На этом участке окисления НП Al, протекающем для наиболее активных образцов в несколько стадий (рис. 2.10), в оксид переходит 30–60 % исходного Al. Аналогичный эффект наблюдается при горении НП Al в воздухе: при 2200–2400 °С наблюдаются флуктуации температуры (рис. 2.23). Резкий саморазогрев высокодисперсного Al при относительно небольшой стартовой температуре (330–450 °С) является особенностью НП, характеризующейся кратковременным саморазогревом до температуры намного выше температуры плавления Al. При дальнейшем нагревании в области 510–770 °С процесс окисления протекает слабо, а затем при 800–850 °С ускоряется. Для большинства изученных порошков скорость окисления на втором участке была существенно ниже, чем на первом, и составляла $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ (то есть в ~8 раз ниже).

Процесс окисления НП Al в воздухе в изотермическом режиме изучали до 445 °С, так как при более высоких температурах после непро-

должительного индукционного периода наблюдалось возгорание и частичное спекание частиц порошка. В области температур от комнатной до 250 °С скорость окисления порошков мала. При нагревании порошков в течение 5 ч изменений в их составе методом химического анализа на содержание металлического Al обнаружить не удалось (рис. 2.24, а, б).



Порошок Al АСД-4 в изотермических условиях заметно окисляется при температуре выше 420 °С и процесс его окисления протекает без особенностей по механизму медленной диффузии (рис. 2.24, б). Для НП Al зависимость скорости окисления от температуры наиболее сложна: наблюдается немонокотное нарастание скорости окисления от температуры (рис. 2.24, а). В интервале 300–400 °С процесс окисления характеризуется явно выраженной двухстадийностью: на изотермах окисления имеется два участка (рис. 2.24, а). Стадия 1 процесса окисления имеет энергию активации около 160 кДж/моль, по величине сравнимую с энергией активации окисления микронных порошков с площадью удельной поверхности 0,22 м²/г [32]. Стадия 2 протекает с энергией активации равной 63,5 кДж/моль. Выше 400 °С изменение скорости окисления этого порошка подчиняется классическим закономерностям: после относительно интенсивного начального окисления происходит торможение процесса. Энергия активации процесса окисления при этом составляет 64,5 кДж/моль. Учитывая сложность структуры и неоднородность состояния частиц НП Al, было сделано предположение, что вторая стадия

процесса окисления может быть связана с разрушением оксидных оболочек, высвобождением неокисленной поверхности Al, что, несомненно, должно ускорять сам процесс окисления и способствовать более полному окислению. Измерение площади удельной поверхности исходного образца НП Al до и после его прогрева в течение 5 ч при 380–400 °С в воздухе показало, что при окислении на стадии 2 площадь удельной поверхности порошка увеличивается с 16,0 до 60,0 м²/г. Фазовая и структурная неоднородность, наличие на поверхности и внутри частиц напряжений – все это, вероятно, приводит к разрушению частиц НП Al при нагревании (отслаиванию оксидных слоев) и интенсификации процесса окисления. Конечным продуктом низкотемпературного окисления НП Al в изотермических условиях, является рентгеноаморфный оксид алюминия (рис. 2.25). Аморфная структура оксида свидетельствует о том, что он состоит из очень мелких (менее 10 нм) частиц, по виду напоминающих фрагменты «скорлупок», отслоившихся от сферических частиц.

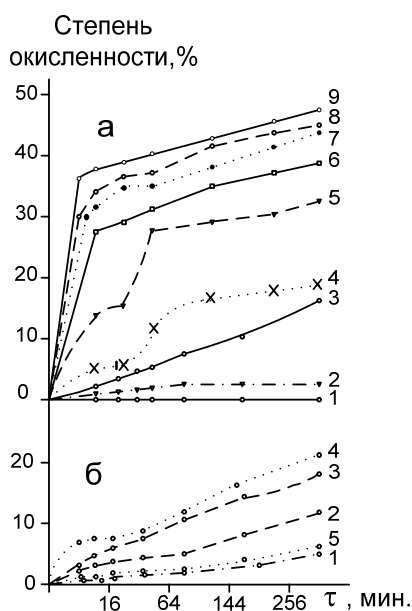


Рис. 2.24. Изотермы окисления НП Al (см. табл. 2.17):
 а) № 1 – 1(200 °С), 2(250 °С), 3(300 °С), 4(350 °С), 5(380 °С), 6(400 °С), 7(420 °С), 8(430 °С), 9(445 °С);
 б) № 7 – 1(350 °С), 2(400 °С), 3(420 °С), 4(450 °С), 5(АСД-4, 420 °С)

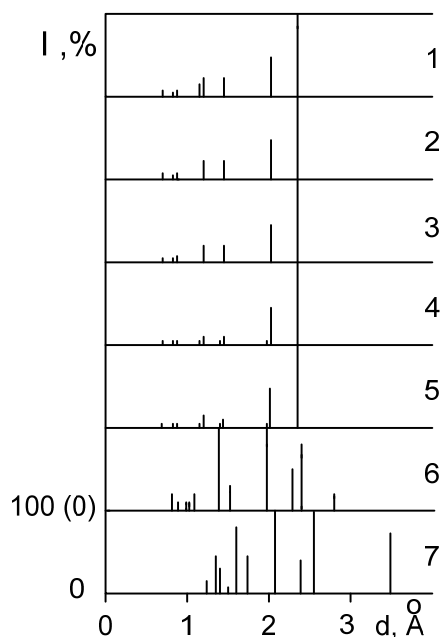


Рис. 2.25. Штрихрентгенограммы НП Al (см. табл. 2.17), исходного и прогретого в воздухе в изотермических условиях.
 1 – Al (JCPDS); 2 – №1 исходный, Al=89 % мас.; 3 – №1 прогрет при 350 °С в течение 320 мин., Al=73 % мас.; 4 – №1 прогрет при 380 °С в течение 320 мин., Al=60 % мас.; 5 – №1 прогрет при 400 °С в течение 320 мин., Al=53 % мас.; 6 – γ -Al₂O₃ (JCPDS); 7 – α -Al₂O₃ (JCPDS)

Таким образом, дисперсность и состояние металла, вероятно, являются определяющими факторами при низкотемпературном окислении НП Al [296]. При медленном нагревании НП Al до 380-400 °С до ~50 % мас. Al превращается в оксид, но при этом последний рентгеноаморфен (рис. 2.25). Процесс окисления в низкотемпературной области является «медленным» и лимитируется диффузией газообразного окислителя через оксидный слой. Фазовый переход Al (т)→Al (ж) сопровождается увеличением удельного объема на 6 %, что должно приводить к растрескиванию оксидной оболочки и контакту жидкого Al с воздухом. Другой причиной растрескивания защитной оболочки и увеличения дисперсности продуктов окисления может быть участие азота в формировании защитной оболочки: из-за различия в физико-химических характеристиках Al₂O₃, AlN (AlON) возможно растрескивание продуктов по границам аморфных или кристаллических фаз.

2.3. Использование микронных порошков металлов для синтеза нитридов и оксинитридов при горении в воздухе

К настоящему времени установлено, что НП Al и бора способны к самоподдерживающемуся горению на воздухе с образованием значительных количеств самостоятельных фаз нитридов. В XXI веке НП металлов перестают быть экзотическим сырьем, их производство растет во всем мире и стоимость снижается. Тем не менее, они остаются дорогостоящими для синтеза керамики на их основе, поэтому актуальной проблемой является поиск новых сырьевых материалов для синтеза нитридной керамики [297]. В настоящей работе синтез керамических материалов проводили с использованием НП и более дешевых микронных порошков металлов, выпускаемых в многотоннажных условиях. Продукты горения микронных порошков будут отличаться от НП, поэтому в работе значительное внимание уделено не только индивидуальным характеристикам исходных микронных порошков, но и процессу горения и продуктам горения микронных порошков на воздухе, а также свойствам нового материала [298].

В работе использовались микронные порошки металлов: Al марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), циркония ПЦрК-3 (ТУ 48-4-234-84) и титана ПТМ, а также порошок оксида алюминия (ТУ 6-09-426-75). Характеристики исследованных в работе микронных порошков металлов в сравнении с НП приведены в табл. 2.18. Распределение частиц микронного порошка титана бимодально: имеется два максимума, первый соответствует частицам размером 50–60 мкм, а второй – частицам размером 1000 мкм. Распределение частиц микронного порошка цирко-

ния имеет аналогичный вид, первый максимум находится в области размеров 10–20 мкм, а второй – в области размеров частиц 1200 мкм. Активность порошков металлов в процессе их неизотермического окисления оценивалась по данным ДТА-ТГ-ДТГ. Четыре параметра активности (табл. 2.19) для НП металлов наряду со стандартным набором характеристик порошков (табл. 2.18) позволяет корректно сравнивать разные порошки с помощью доступного метода анализа – дериватографии. Рентгенофазовый анализ исходных реагентов показал, что на рентгенограммах микронных порошков Al марки ПАП-2 присутствуют рефлексы, соответствующие металлическому алюминию (номер карточки JCPDS 04-0787), на рентгенограмме микронного порошка титана ПТМ – рефлексы металлического титана (JCPDS 05-0662). Для микронного порошка циркония наряду с металлическим цирконием (JCPDS 05-0665) на рентгенограммах присутствовали рефлексы нестехиометрического оксида циркония $ZrO_{0,35}$ (JCPDS 17-0385), и гидрида циркония ZrH_2 (JCPDS 17-0314), что связано с хранением порошков циркония в воде и их окислением протонами с последующем гидрированием. На рис. 2.26, а–в приведены дериватограммы (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 К/мин, эталон – $\alpha-Al_2O_3$) микронных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – реагентов ССж.

Таблица 2.18

Характеристики исследованных порошков Al, бора, титана и циркония и вольфрама

Порошок (форма частиц)	Параметр			
	Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$, м ² /г	Средне-поверхностный диаметр частиц, a_s , мкм	Содержание металла, % мас.	Насыпная плотность ρ_n , кг/м ³
Al АСД-1** (сфера)	0,2	60,00	99,5	1600
Al АСД-4** (сфера)	0,4	9,00	98,5	900
Al ПАП-2** (чешуйки)	5,4	–	94,3	440
Al* (сфера)	10,5	0,22	90,0	180
В* (сфера)	11,0	0,15	94	150
W* (сфера)	23,1	0,06	95,5	1220
Ti ПТМ** (каплевидные)	0,1	780,00	99,8	1140
Zr ПЦрКЗ** (каплевидные)	0,6	23,00	98,6	1860

* нанопорошок; ** микронный порошок.

Экономически более обосновано применение микронных порошков металлов вместо НП в качестве исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием [173]. Среди порошков Al наибольшей активностью облада-

ют НП (табл. 2.19). Температура начала окисления для них ниже, а степень превращения в среднем на ~20 % выше, чем для порошков АСД в высокотемпературном, и для ПАП-2 в низкотемпературном диапазоне. В то же время скорость окисления на наиболее интенсивном участке примерно соответствуют порошку АСД-4: процесс окисления при $T > 660$ °С протекает с участием расплава, независимо от дисперсности исходных порошков.

Активность микронных порошков металлов в процессе неизотермического окисления в воздухе увеличивается в ряду Al (АСД-4) < Ti < Zr , хотя порошки титана и циркония по дисперсности соответствуют порошку АСД-1. Реакция порошков титана и циркония с воздухом при линейном нагреве протекает значительно интенсивнее (больше скорости окисления и степени превращения, ниже температуры начала окисления).

Таблица 2.19

Параметры активности порошков Al, бора, вольфрама, титана и циркония при их линейном нагреве в воздухе ($v_{нагр} = 10$ °С/мин)

Порошок (форма частиц)	Параметр активности				
	φ^*	1. $T_{н.о.},$ °С	2. α (до 660 °С), %	3. α (до 1000 °С), %	4. $V_{ок.},$ мг/с ($T, \text{°С}$)
АСД-1 (сфера)	1,28	920	0,65	52,2	0,04 (920–950)
АСД-4 (сфера)		820	2,5	41,8	0,05 (970–980)
ПАП-2 (чешуйки)		560	23,9	74,3	0,04 (565–590)
НП Al (сфера)		405	63,8	76,2 (до 1300°С)	0,05 (800–820)
НП В (сфера)	–	420	–	98,5 (до 1200 °С)	0,02 (590–610)
НП W (сфера)	3,30	280	–	95,5 (до 740 °С)	0,03 (360–540)
МП Ti ПТМ (ограниченные частицы)	1,72	540	–	99,5 (до 1100 °С)	0,06 (940–990)
МП Ti ПТМ ** (ограниченные частицы)		250	–	27,5 (до 1000 °С)*	0,001 (940–1000)*
МП Zr ПЦрКЗ (ограниченные частицы)	1,45	290	–	88,5 (до 800 °С)	0,11 (460–470)
МП Zr ПЦрКЗ* (ограниченные частицы)		270	–	69,3 (до 1000 °С)*	0,0008 (770–1000)*

*Критерий Пиллинга-Бэдворса; **Линейный нагрев в азоте (10 К/мин).

По данным ДТА наибольшую скорость окисления (0,11 мг/с) в диапазоне температур 460–470 °С имел порошок циркония, в то же время порошок титана имел в 3 раза меньшую скорость окисления при более высоких температурах (940–990 °С). Максимальное значение степени окисленности получено для порошка титана (99,5 %). Низкие значения рассчитанных степеней превращения порошков циркония и Al, вероятно, связаны с образованием летучих промежуточных продуктов, что уменьшало степень окисления.

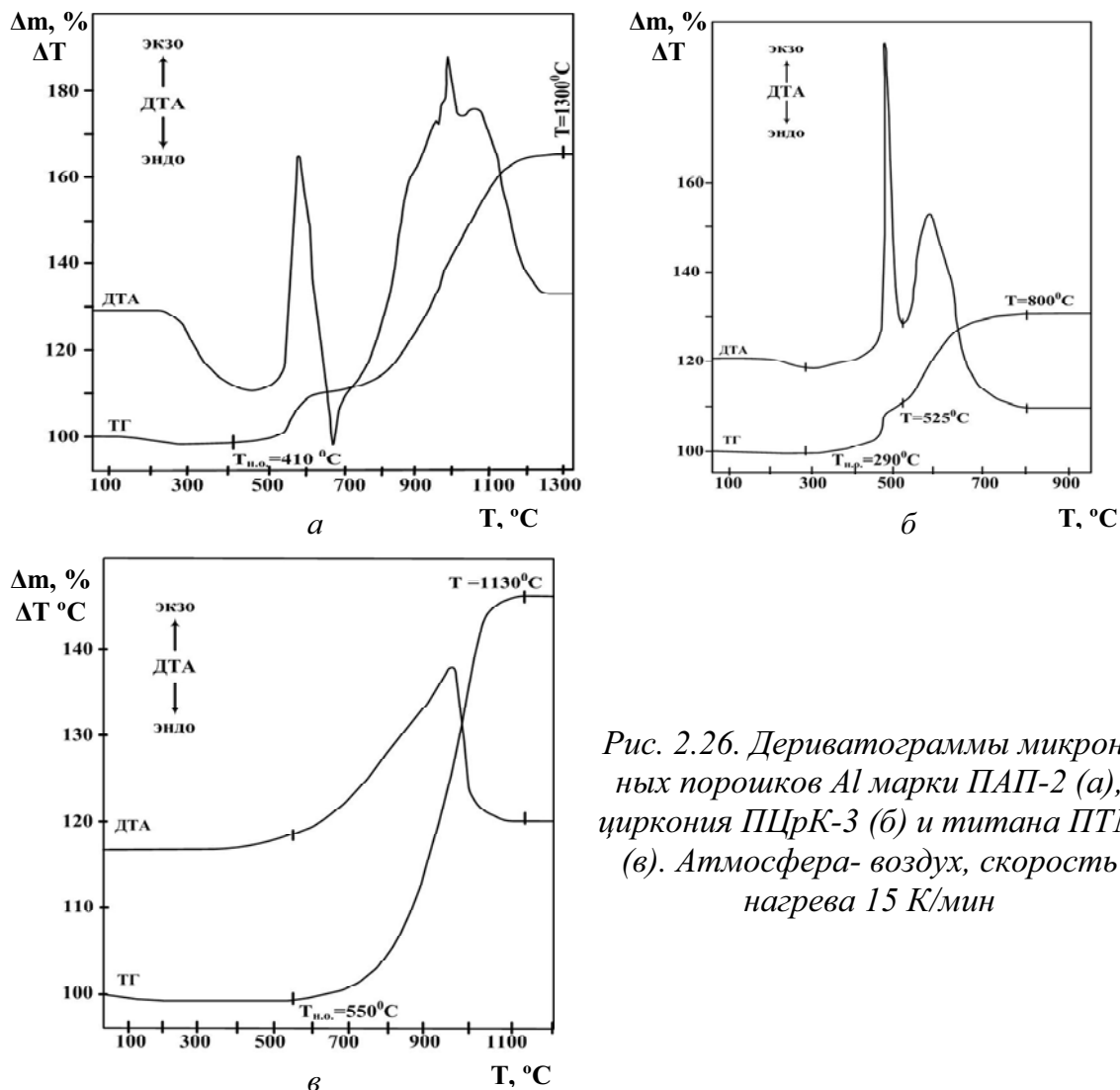


Рис. 2.26. Дериватограммы микронных порошков Al марки ПАП-2 (а), циркония ПЦрК-3 (б) и титана ПТМ (в). Атмосфера- воздух, скорость нагрева 15 К/мин

По данным ДТА наибольшую скорость окисления (0,11 мг/с) в диапазоне температур 460–470 °С имел порошок циркония, в тоже время порошок титана имел в 3 раза меньшую скорость окисления при более высоких температурах (940–990 °С). Максимальное значение степени окисленности получено для порошка титана (99,5 %). Низкие значения рассчитанных степеней превращения порошков циркония и Al, вероятно, связаны с образованием летучих промежуточных продуктов, что уменьшало степень окисления.

Активность микронных порошков Al в азоте ниже, чем в воздухе (табл. 2.19). Для порошков титана и циркония наблюдаются более низкие температуры начала окисления в азоте, чем в воздухе, но степень превращения порошков до 1000 °С в азоте ниже. Таким образом, значительный интерес представляет сравнение активности [299–302] микронных порошков в процессах неизотермического окисления в различных условиях: при их линейном нагреве в воздухе и в азоте и в процессах горения в воздухе.

2.4. Методика сжиганий порошков металлов, бора и их смесей в воздухе с образованием нитридов и оксинитридов

Сжигание порошкообразных образцов и синтез порошкообразных азотсодержащих керамических материалов проводился в открытом или закрытом реакторе (бомба постоянного давления), заполненном воздухом или азот-кислородными смесями при начальных давлениях от 101,3 кПа до 1013 кПа. В экспериментах варьировались компонентный состав исходных порошков и смесей (табл. 2.20), их масса.

Проводилось гашение горящих образцов на различных стадиях горения путем резкого сброса давления газов (вакуумирования через ресивер) или раздавливание образцов массивными металлическими пластинами (более эффективный способ, т. к. в этом случае скорость охлаждения образцов составляла до 300 К/с и общая длительность процесса остывания – 1–2 с). Температуру образцов в процессах горения измеряли вольфрам-рениевыми и платино-платинородиевыми термопарами, помещенными в различные точки образцов конической или цилиндрической формы.

Процессы горения металлических порошков и смесей в атмосфере различных газов исследовались в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными (для сравнимости результатов), кроме случаев, обозначенных особо. Смешивание порошков с добавками проводили в сухом виде механическим способом (барабанный смеситель объемом 0,5 л). Затем смеси свободно насыпали в форме конуса на металлические или керамические подложки, помещенные в стальную бомбу. Процесс горения инициировался локальным нагревом образцов с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали импульс тока. Для образцов (рис. 2.27) порошков Al, его смесей с бором и добавками, порошков титана и циркония, после инициирования в одной точке по поверхности образца распространялась тепловая волна (1 стадия – диффузионное горение, «красное свечение»). Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно охватывало весь образец (стадия 2 – вырожденный тепловой взрыв с фазовым переходом, «белое свечение»). После чего происходило остывание образцов. Исследование процессов горения порошков и их смесей проводилось с использованием компьютерного приборного комплекса [303], позволяющего изучать кинетические характеристики процесса горения порошков (рис. 2.28, а, б):

Состав сожженных смесей

№	Компонент 1	Компонент 2	Содержание компонента 2 в смеси, % мас.
1	НП Al	–	
2	НП Al	НП Э (где Э=Cu, Ni, Fe, Sn, Si, C (графит), В, W, Mo)	9
3	НП Al	НП В	5÷80
4	НП Al	МП PdAc ₂	0,05÷1,6
5	НП Al	АСД-1 (АСД-4)	0÷100
6	НП Al	НП С (графит)	10÷90
7	НП Al	НП Fe	0÷10
8	НП Al	НП LiF	0÷10
9	МП* AlH ₃	–	
10	АСД-4	НП γ-Al ₂ O ₃	10÷90
11	ПАП-2	–	
12	ПАП-2	МП γ-Al ₂ O ₃	10÷90
13	НП W	–	
14	НП W	НП Al	3
15	МП Ti	–	
16	МП Zr	–	

*МП – микронный порошок

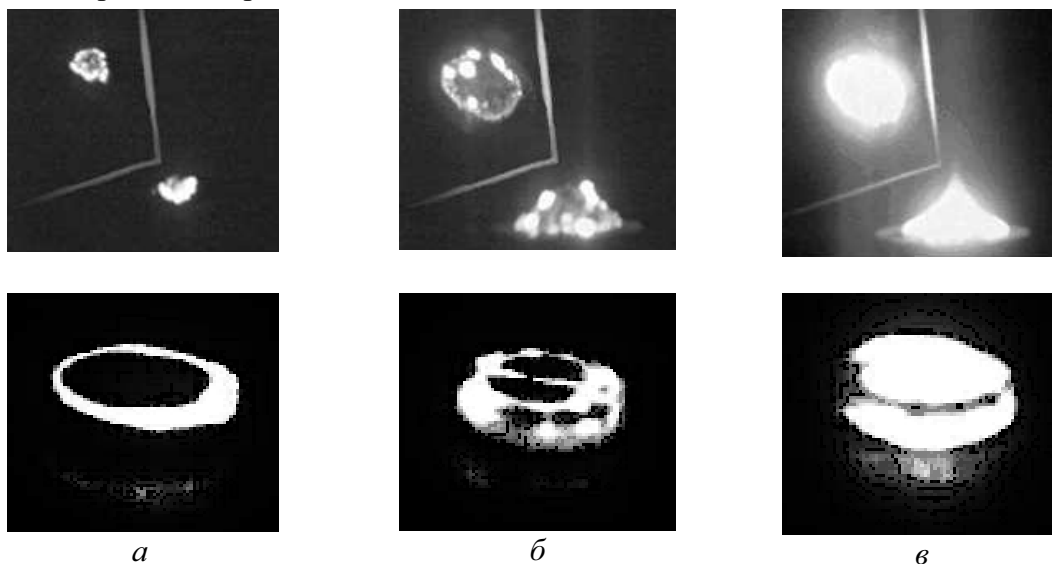


Рис. 2.27. Покадровая фоторегистрация процесса горения свободно насыпанного (пористость ~96 %, сверху) и прессованного (пористость ~72 %, внизу) НП Al в воздухе:
а – зажигание, б – первая стадия горения, в – вторая стадия горения

- камера сгорания;
- аппаратура для измерения времени и температуры горения образца (фоторегистратор ФР-11, термопары ВР);
- система замера давления (мановакуумметр МП-3)
- тензостанция и осциллограф светолучевой Н 117/1
- компьютерное программное обеспечение для обработки сигналов от первичных приборов (рис. 2.28).

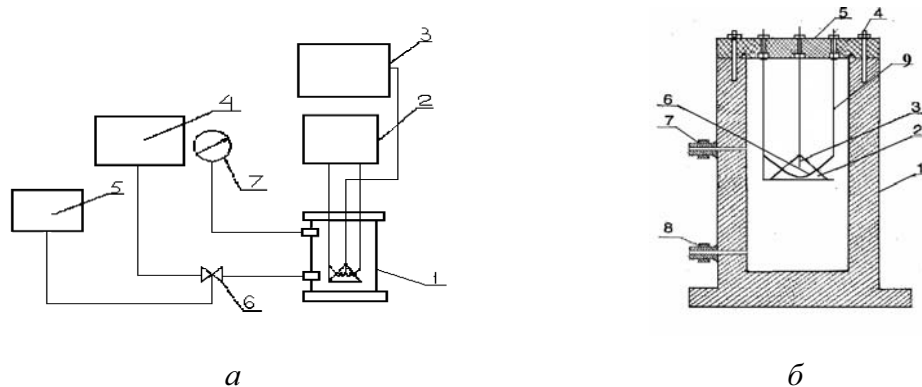


Рис. 2.28. Комплекс для исследования процессов горения порошков металлов (а – 1 – камера сгорания; 2 – источник питания; 3 – осциллограф; 4 – насос; 5 – баллон с газовой смесью; 6 – трехходовой кран; 7 – датчик давления) и устройство камеры сгорания образцов (б – 1 – металлический стакан; 2 – образец; 3 – термопара; 4 – болты крепления крышки; 5 – крышка; 6 – спираль накаливания; 7, 8 – штуцер, 9 – контакт линии воспламенения)

Камера сгорания, в которой проводился синтез, представляла собой цилиндрический толстостенный сосуд с окнами и крышкой. Время горения и температура образца определялись с помощью фоторегистратора, установленного в окне камеры сгорания и подключенного непосредственно в цепь электромагнитного гальванометра осциллографа. Давление в бомбе контролировалось образцовым манометром и регистрировалось с помощью тензометрического преобразователя (датчика) давления. Сигнал от датчика давления после преобразования в тензостанции записывался на фотоленте осциллографа одновременно с записью сигнала от фотодиода. Сигналы от первичных приборов (термопар, датчиков) одновременно анализировались с помощью аналого-цифровых преобразователей, подключенных к компьютеру.

Измерение температуры. Для измерения температуры горения смесей порошков использовали два метода: контактный (высокотемпературные вольфрам-рениевые термопары ВР5/ВР20) и бесконтактный (оптический пирометр ЛОП-72, фоторегистратор ФР-11). Термопарный метод измерения температуры при горении порошкообразных металлов

имеет точность до ± 30 °С [304]. Контроль температуры образцов осуществлялся до 2800 °С (термопары ВР5/ВР20, Pt/PtRh). При 100 °С термопары ВР5/ВР20 дают термо-ЭДС, равную 1,4 мВ; при 2000 °С – 30 мВ. Термопара ВР5/ВР20 предварительно градуировалась по гостированной термопаре Pt-PtRh. Во время эксперимента рабочий спай термопары погружался в образец. Термопары обладают значительной инерционностью, что приводит к запаздыванию показаний регистрирующей системы и искажению формы регистрируемой зависимости изменения температуры. Термопарные измерения максимальных температур горения СВС-систем практически всегда дают заниженные значения [305].

Суммарная погрешность измерения температур оптическим пирометром не менее ± 50 °С особенно при высоких температурах (2000 °С и более) [306]. В работе применялся оптический пирометр ЛОП-72 с переменной яркостью образцового излучателя.

Обработка экспериментальных результатов с помощью аналого-цифровых преобразователей [303]. Процессы горения порошковых материалов характеризуются высоким уровнем температуры и скоростью ее изменения. Температура горения смесей и порошков определялась вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/ВР20, размещенными в различных зонах горения изучаемой системы. Для компьютерной регистрации показаний термопар использовалась восьмиканальная плата аналого-цифрового преобразователя (АЦП) Ла2-М3 с максимальной частотой выборки 340 кГц. Видеозапись процесса горения проводилась синхронно с записью температурных данных с частотой 25 кадров/с. Видеоизображение при помощи карты видеозахвата «VideoWonder» конвертировалось в цифровой формат видеозаписи. Синхронизация видеозаписи и записи температурных данных обеспечивалась с помощью устройства внешнего запуска платы АЦП Ла2-М3.

2.5. Контрольные вопросы к главе 2

1. Методы получения нанопорошков.
2. Электровзрывные нанопорошки металлов. Получение и свойства.
3. Пассивация нанопорошков металлов.
4. Размерные и структурные характеристики нанопорошков.
5. Параметры активности порошков металлов и их длительное хранение.
6. Методы исследований нанопорошков.
7. Изотермическое и неизотермическое окисление нанопорошков алюминия.
8. Реагенты синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием.
9. Методика и аппаратура для синтеза сжиганием.

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ И ИХ МОРФОЛОГИЮ

Вероятность образования AlN как промежуточного продукта при горении Al в воздухе впервые высказана в работе [79]. Согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным [307–311], AlN должен окисляться до оксида в экзотермическом процессе [310]. Если учесть, что при нагревании микронного порошка AlN (среднеповерхностный диаметр частиц 63 мкм) в воздухе его окисление начинается с ~800 °С, при горении Al в воздухе ($T \sim 2500$ °С) и последующем остывании продуктов, согласно имеющимся экспериментальным данным, образовавшийся AlN должен доокисляться, что наблюдалось авторами работы [311] даже для спеченных образцов AlN уже при комнатной температуре.

В ряде работ было экспериментально показано, что в конечных продуктах горения алюминизированных топлив действительно присутствуют следы AlN [284].

Предварительные данные, позволяющие управлять процессами горения НП Al в воздухе и получения азотсодержащих материалов сжиганием, были получены в работах [276, 312–314]. В этих работах регулирование выхода нитридов в продуктах сгорания порошков проводилось за счет варьирования состава исходных порошкообразных смесей при других неизменных физико-химических параметрах: начальной комнатной температуре и атмосферном давлении газообразного реагента – воздуха.

С увеличением отношения НП Al/АСД-1 в исходных смесях температура горения имела тенденции к снижению, при этом содержание AlN в продуктах горения снижалось, но объяснение связи температуры горения смесей с выходом нитрида в работе [276] отсутствует. Другой добавкой к НП Al, исследованной в [313], был микронный порошок сплава циркония (массовое соотношение Zr/Al=84/16).

При увеличении содержания порошка циркония в смеси (табл. 3.1) температура горения увеличивалась, а суммарное содержание нитридов AlN и ZrN в конечных продуктах проходило через максимум при содержании циркония в исходной смеси 30–40 % мас.

Таблица 3.1

Состав продуктов сгорания смесей НП Al/циаль в воздухе при атмосферном давлении

Массовое отношение НП Al/циаль в исходной смеси	Содержание фаз в продуктах сгорания, % мас.						
	AlN*	ZrN*	AlN+ZrN*	Al ₂ O ₃ (α+γ)	ZrO ₂	Al**	Остальное***
40/60	20,3	27,4	47,7	24,2	17,8	7,3	3,0
50/50	32,3	27,0	59,3	27,3	8,4	1,6	3,4
60/40	35,2	24,4	59,6	29,7	3,2	4,1	4,1
70/30	39,9	16,5	56,4	32,7	3,7	4,9	4,9
80/20	44,3	7,9	52,5	36,5	4,8	5,2	5,2

* сумма по химическому анализу на связанный азот, соотношение между нитридами по данным ТГ; ** по данным ТГ и ДТА; *** сорбированные газы, вода и другие летучие примеси.

В работе [276] не удалось добиться существенного эффекта воздействия на фазовый состав продуктов горения НП Al и его смесей с циалем в воздухе. Наиболее интересным выводом в работе является слабая зависимость интенсивности нитридообразования при горении от дисперсности исходных реагентов, что необычно для горения металлов в азоте в режиме СВС.

3.1. Влияние массы (объема) образцов нанопорошка алюминия на выход нитридов при горении в воздухе

Как показали эксперименты по газопроницаемости НП Al (сжигания порошков в кварцевых трубках), подвод воздуха к фронту горения через слой НП Al при атмосферном давлении практически отсутствует, что справедливо даже для микронных порошков [315]. Таким образом, при атмосферном давлении воздуха ($P \sim 0,1$ МПа), подвод газообразного реагента к фронту горения и, следовательно, температура процесса определяется газопроницаемостью продуктов горения. При низкой газопроницаемости и недостатке окислителя температура реакционного фронта снижается, и горение может прекратиться. Таким образом, регулируя характеристики слоя пористых продуктов (массу или объем образцов конической или цилиндрической формы), можно воздействовать на состав продуктов сгорания и характеристики процесса горения. В случае свободнонасыпанных порошков гораздо удобнее контролировать массу свободнонасыпанных образцов, а не их объем, т. к. он зависит от насыпной плотности и не может измеряться с требуемой точностью. Насыпная плотность свободнонасыпанных НП Al изменяется в диапазоне значений

0,08–0,25 г/см³ и главным образом зависит от условий получения, пассивации и времени хранения порошкообразных образцов (глава 2).

На начальном этапе обработки информации о свойствах НП Al, когда практически отсутствовали литературные данные, при их горении проводили только анализ продуктов сгорания различных по массе образцов НП Al. Образцы сжигались на открытом воздухе, продукты сгорания анализировали на содержание азота и остаточного Al по стандартным методикам (глава 2). Результаты измерений приведены в табл. 3.2: с увеличением массы образцов исходного НП Al содержание AlN в продуктах сгорания увеличивается, содержание остаточного Al антибатно содержанию AlN. Содержание AlN не достигает максимума и имеет тенденцию к росту с увеличением массы НП Al. Содержание оксидов ($\alpha+\gamma$) Al₂O₃ уменьшается с увеличением массы образцов. В то же время соотношение фаз в продуктах сгорания различных масс НП Al в воздухе показывает, что Al при горении в воздухе расходуется в основном на реакцию с азотом (рис. 3.1).

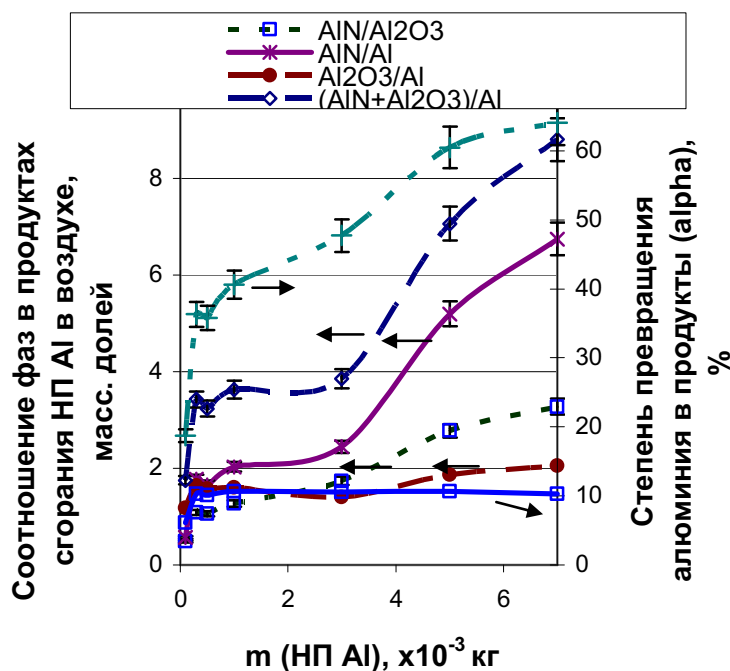


Рис. 3.1. Соотношение фаз продуктов сгорания и степени превращения Al при горении в воздухе образцов НП Al различной массы

Соотношение оксид/нитрид $\sim 1 \div 3$ в продуктах сгорания в стационарной области и меняется слабо при увеличении масс образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного Al в продукты (без учета недогорания) показывает, что во всем диапазоне масс образцов Al реагирует преимущественно с азотом (рис. 3.1). Само-

стоятельная фаза AlN в продуктах сгорания является основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов $1,0 \cdot 10^{-3}$ кг (рис. 3.2). Рефлексы α -Al₂O₃ проявляются на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность 100 %-ного рефлекса не превышает 30 % по отношению к 100 %-ному рефлексу AlN (рис. 3.2). При больших массах образцов Al сгорает не полностью и содержание остаточного металла в продуктах горения снова увеличивается, проходя через минимум при массе исходных образцов $15 \cdot 10^{-3}$ кг (рис. 3.2), что соответствует достаточно небольшому объему конических порошкообразных образцов (3.1).

Таблица 3.2

Компонентный состав и увеличение массы продуктов сгорания НП Al на открытом воздухе

№	Масса исходных образцов, кг	AlN (в пересчете на связанный азот), % мас.	Al ₂ O ₃ (α+γ), % мас.	Al ⁰ (остаточный), % мас.	Увеличение массы образцов при горении, %
1	$0,1 \cdot 10^{-3}$	20,8±1,0	42,9±2,1	36,3±1,1	34,4±3,1
2	$0,3 \cdot 10^{-3}$	40,2±2,0	37,2±2,6	22,6±0,6	35,1±3,3
3	$0,5 \cdot 10^{-3}$	39,2±2,0	37,2±2,7	23,6±0,7	36,5±3,3
4	$1,0 \cdot 10^{-3}$	43,9±2,2	34,5±2,8	21,6±0,6	38,4±3,2
5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	50,4±2,5	29,0±3,1	20,6±0,6	41,5±3,4
6	$5,0 \cdot 10^{-3}$	64,4±3,2	23,2±3,6	12,4±0,4	40,4±3,2
7	$7,0 \cdot 10^{-3}$	68,8±3,4	21,0±3,7	10,2±0,3	39,1±3,4

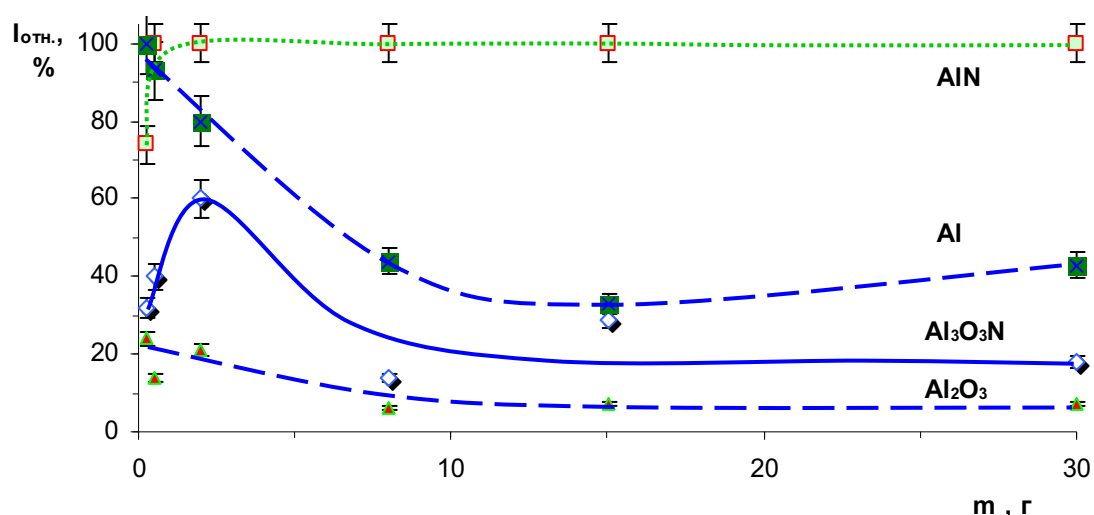


Рис. 3.2. Относительное содержание фаз в конечных продуктах горения образцов НП Al на открытом воздухе (по данным РФА)

$$V = m / \rho_{\text{нас.}} = (15 \text{ г}) / (0,15 \text{ г/см}^3) = 100 \text{ см}^3 = 0,1 \text{ л} \quad (3.1)$$

Исследованные в работе образцы НП Al содержали после получения в установке УДП-4Г и пассивации воздухом ~10-20 % мас. Al₂O₃ (глава 2). При этом содержание Al₂O₃ в продуктах горения, рассчитанное, например, для обр.7 табл. 3.2 составит 21 % мас. То есть массовое содержание оксидов алюминия в исходном НП Al (~20 % мас.) и продуктах горения (~21 % мас.) практически совпадает. Можно было бы предположить, что в случае отсутствия массопереноса внутри горящего образца – весь суммарно прореагировавший металлический Al расходуется на реакцию с азотом. Но, по данным электронной микроскопии наблюдается существенное отличие морфологии исходных НП Al и продуктов их горения в воздухе (рис. 3.3), что свидетельствует об интенсивном массопереносе при горении. В то время как исходные порошки представляют собой агломераты сферических частиц, диаметр которых существенно меньше 1 мкм (рис. 3.3), продукты горения образуют объемную каркасную структуру (рис. 3.4, а).

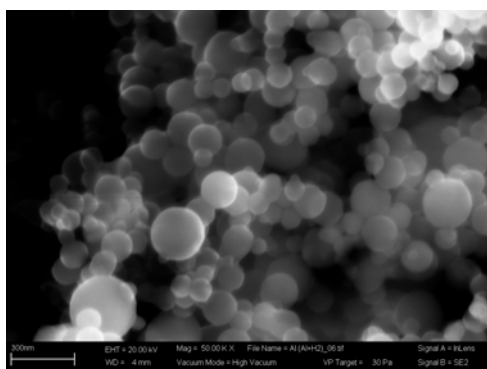
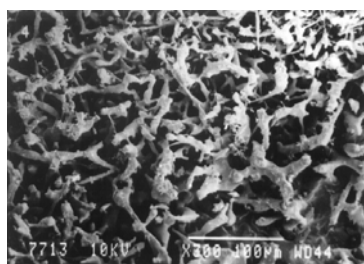


Рис. 3.3. Электронно-микроскопические фотографии НП Al ($\times 5000$)

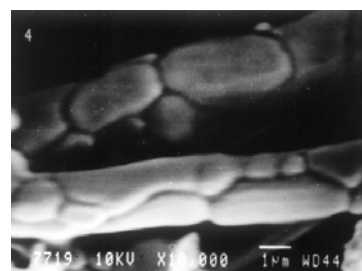
Структурными фрагментами, составляющими каркас, являются игольчатые кристаллы длиной несколько десятков и толщиной 1–10 мкм (рис. 3.4, а, б). Внутри каркаса встречаются структуры, представляющие собой спек, на поверхности которого образовались игольчатые кристаллы (рис. 3.4, б), состоящие из более мелких фрагментов с характерными размерами 1–5 мкм (рис. 3.4, в).



а



б



в

Рис. 3.4. Электронно-микроскопические фотографии продуктов горения НП Al в воздухе (а – $\times 300$, б – $\times 2000$, в – $\times 10000$)

Учитывая микроструктурные характеристики конечных продуктов горения НП Al в воздухе – игольчатую форму кристаллов, вероятно, процесс их формирования протекал с участием газообразных промежуточных продуктов [316–317]. Игольчатая форма кристаллов часто характерна для нитридных кристаллов, полученных, например, методом испарения-конденсации [318] или СВС. Механизм роста игольчатых кристаллов по морфологическим признакам соответствует схеме «пар-жидкость-кристалл» [319], что хорошо иллюстрирует рис. 3.4, б – в центре фотографии видны зародыши кристаллизации в виде капель металла.

Анизотропные игольчатые кристаллы продуктов горения содержат значительное количество связанного азота в виде AlN (по данным РФЭС и РФА). На рис. 3.4 приведены данные элементного микроанализа игольчатого кристалла, для которого содержание связанного азота составляет 29,7 % мас., что более чем в 2 раза превышает содержание связанного кислорода, то есть фаза AlN в основном представлена игольчатыми кристаллами.

При горении значительных масс порошков (достаточно большой толщине слоя продуктов горения) влияние кислорода воздуха слабо проявляется при фазообразовании, кристаллизации и структурировании конечных продуктов горения. Очевидно, кислород окисляет игольчатые кристаллы нитридов с поверхности с образованием оксинитрида алюминия – соединения, устойчивого к дальнейшему доокислению, что подтверждается его присутствием на рентгенограммах продуктов горения (рис. 3.2). Изменение пористости образца должно привести к снижению газопроницаемости слоя продуктов горения, что может повлиять на состав и морфологические характеристики конечных конденсированных продуктов.

3.2. Регулирование пористости образцов нанопорошка алюминия и ее корреляция с содержанием нитрида алюминия в конечных продуктах горения

В процессах ССж широко используются прессованные порошковые системы. При гетерогенном горении систем «металл-газ» большое значение имеет газопроницаемость образцов. В данном разделе исследовано влияние пористости прессованных таблеток НП Al на температурно-кинетические и массовые характеристики процесса горения. Исследовались цилиндрические образцы высотой 5–8 мм и диаметром 30 мм. Пористость исходных таблеток (П) рассчитывали по относительной плотности (3.2).

$$П = (1 - \rho_{\text{обр.}} / \rho_{\text{Al}}) \cdot 100 \%, \quad (3.2)$$

где $\rho_{\text{обр.}}$ и ρ_{Al} – соответственно плотности образца и компактного Al.

Величина пористости варьировалась изменением давления прессования (рис. 3.5). В результате были получены высокопористые газопроницаемые таблетки, сохраняющие форму в процессе горения. Масса каждого образца составляла 3 г. Температурные профили горения получали с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 30 мкм, впрессованных в центр образца.

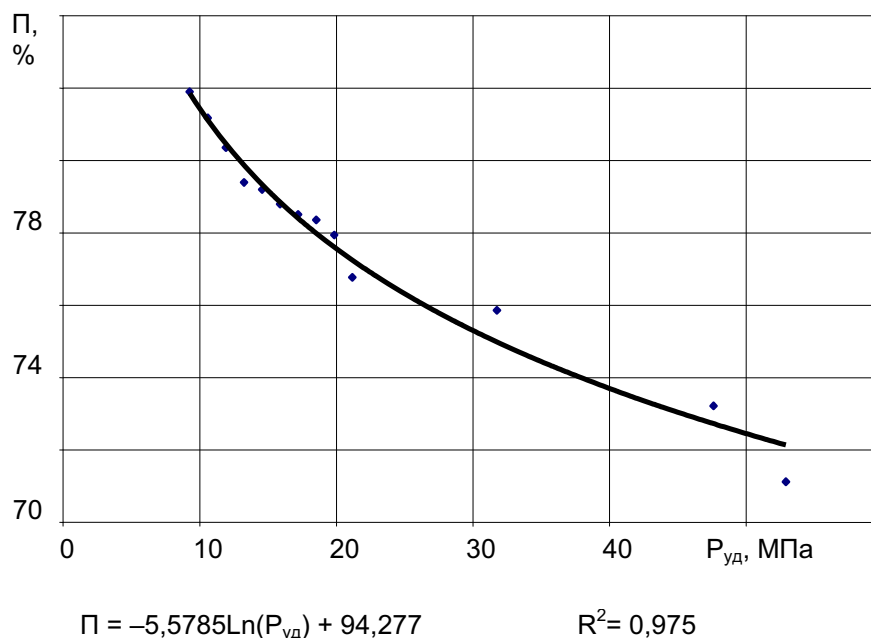


Рис. 3.5. Зависимость пористости прессованных таблеток НП Al от величины удельного давления прессования

Типичная термограмма процесса горения прессованной таблетки показана на рис. 3.6. Совместный анализ термограмм и видеозаписи позволил сопоставить температурно-временные параметры процесса с особенностями прохождения волны горения по цилиндрическим образцам [303].

На рис. 3.7, а, б, в представлены видеокадры горения прессованных таблеток НП Al с различной пористостью. Под рисунками указано соответствующее время в секундах. Горение протекает в две стадии. Первая медленная стадия представляет собой комбинацию двух видов распространения волны горения: по боковой поверхности с образованием сплошного горящего кольца и перемещением фронта горения вглубь образца параллельными концентрическими слоями. В точке иницирования на боковой поверхности таблетки возникает яркое пятно, которое «растекаясь» по окружности, образует две движущиеся навстречу вол-

ны. Сливаясь, они образуют кольцевой фронт горения, который затем распространяется вглубь таблетки концентрическими слоями.

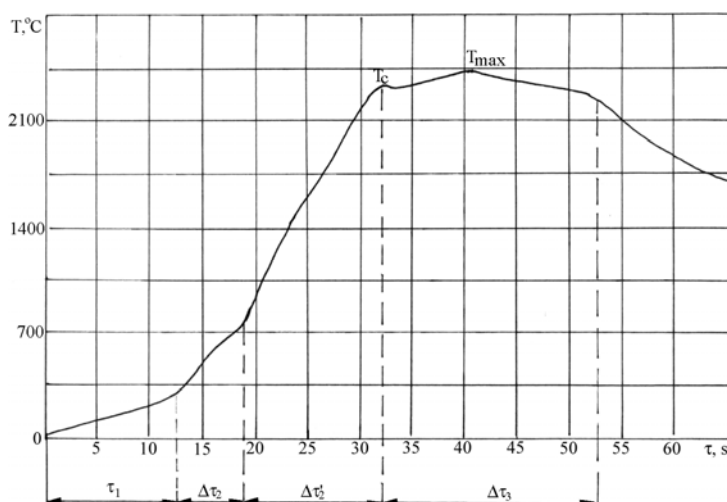


Рис. 3.6. Термограмма процесса горения таблетки НП Al с пористостью 75,9 % (T_{max} – максимальная температура горения; τ_1 – время распространения первой стадии горения по поверхности и вглубь таблетки; $\Delta\tau_2$ – начало второй стадии горения; $\Delta\tau_2'$ – период интенсивного распространения второй стадии по объему образца; $\Delta\tau_3$ – период «объемного» горения образца)

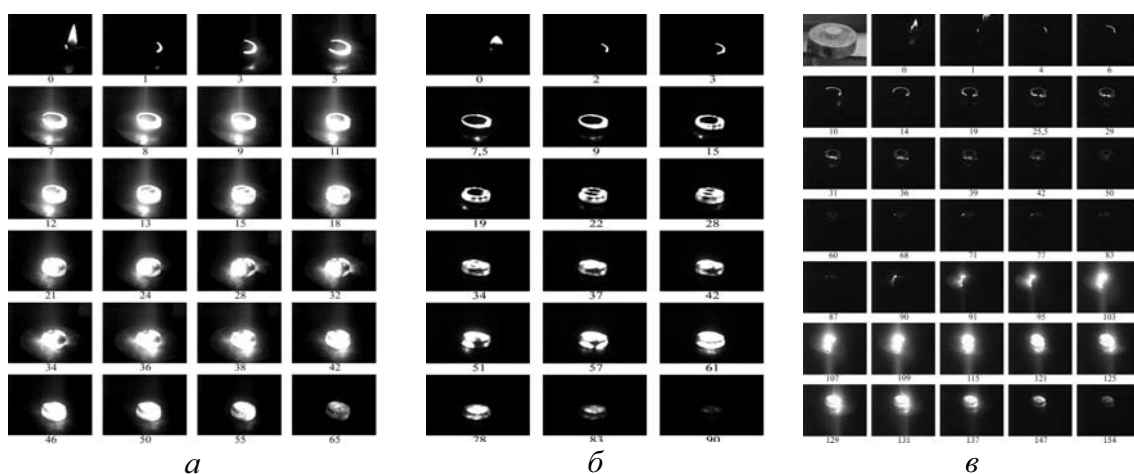


Рис. 3.7. Покадровая фоторегистрация процесса горения прессованных таблеток НП Al с пористостью а – 75,9 %, б – 73,2 %, в – 71,1 %

Самопроизвольное быстрое повышение температуры, сопровождающееся резким увеличением интенсивности свечения, соответствует распространению второй стадии горения (рис. 3.7, а – 18÷32 с, рис. 3.6 – период $\Delta\tau_2'$). Период $\Delta\tau_3$ (рис. 3.6) соответствует интенсивному протеканию второй стадии в объеме образца. Изменение температуры в данном

периоде незначительно, процесс протекает с постоянной скоростью (рис. 3.6 – 32÷55 с). По истечении промежутка времени $\Delta\tau_3$, наступает период догорания и остывания образца. Для образцов с минимальной пористостью 71,1 %, после прохождения первой стадии горения, возникает состояние «депрессии». На рис. 3.7, в видно медленное распространение кольцевого фронта первой стадии горения вглубь образца концентрическими слоями. Уменьшение интенсивности свечения образца (вплоть до полного затухания) и прекращение роста температуры (плато в интервале $\Delta\tau_1'$, рис. 3.8) свидетельствует о торможении окисления Al. Это обусловлено снижением газопроницаемости таблетки с низкой пористостью и затруднением доступа воздуха. В результате снижения интенсивности тепловыделения, не компенсируются тепловые потери и затраты тепла на плавление Al. Плато на термограмме горения образца с пористостью 71,1 % наблюдается при температуре выше $T_{пл.}^{Al}=660\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.8). По мере накопления тепла за счет реакции окисления и плавления Al в локальной области, начинается вторая стадия горения, и система выходит из состояния «депрессии». Таким образом, температурой начала второй стадии горения следует считать температуру плавления Al. При выходе системы из «депрессии», на поверхности образца появляется светящийся очаг (рис. 3.7, в, 68 с). Об этом свидетельствует начинающееся через некоторое время (рис. 3.7, в, 68÷91 с) самоускорение процесса, протекающее за время $\Delta\tau_2$ (рис. 3.8), интервал 91÷125 с. После достижения максимальной температуры, наблюдается стационарное протекание второй стадии в объеме образца. Математическая обработка результатов позволила получить корреляционные зависимости параметров процесса горения от пористости образцов. Скорость подъема температуры на второй нитридообразующей стадии горения увеличивается по экспоненциальному закону в зависимости от пористости образцов в исследованном диапазоне значений. При меньшей пористости образцов, газопроницаемость продуктов снижается, и процесс затухает, не переходя во вторую стадию (жидкофазное горение).

Полученные зависимости свидетельствуют об усилении интенсивности реакций горения для прессованных образцов НП Al с увеличением их газопроницаемости. С ростом пористости возрастает содержание азота в продуктах горения, количество остаточного Al падает, наблюдается значительное повышение максимальной температуры горения и темпа ее подъема.

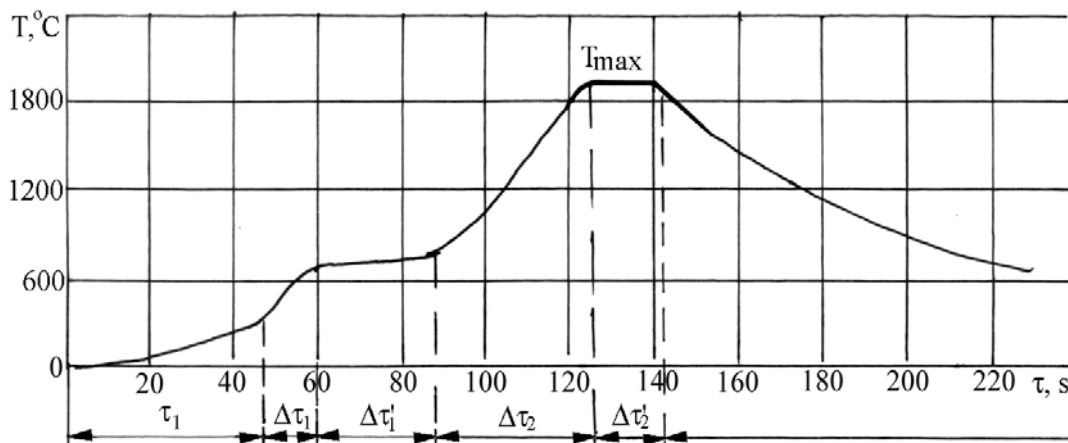
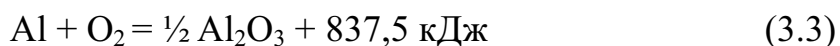


Рис. 3.8. Термограмма горения таблетки НП Al с пористостью 71,1 %: (T_{max} – максимальная температура горения; τ_1 – время распространения первой стадии горения по поверхности и вглубь таблетки; $\Delta\tau_1'$ – период «депрессии»; $\Delta\tau_2$ – начало второй стадии горения; $\Delta\tau_2'$ – период интенсивного распространения второй стадии по объему образца)

Учитывая, что объемное отношение $N_2/O_2 \sim 4$ в воздухе, была предположена возможность повышения содержания связанного азота в конечных продуктах горения НП Al путем ограничения количества воздуха или горения в замкнутом объеме за счет реакции Al с азотом после выгорания кислорода. Соответствующие расчеты количества воздуха, необходимого для окисления Al (рис. 3.9) по реакции (3.4) показывают, что ~ 75 % мас. Al, вступившего в реакцию, реагируют с азотом воздуха и ~ 25 % мас. Al реагирует с кислородом. То есть практически весь азот, имеющийся в воздухе (80 % мас.), вступает в реакцию горения. Экспериментальная зависимость поглощенных газов при горении, построенная из анализа реальных продуктов сгорания НП Al в воздухе (среднее соотношение $AlN/Al_2O_3 = 2/1$ мас. долей = 6/1 мольных долей продуктов = 3/1 мольных долей исходного Al) находится между расчетными зависимостями для индивидуальных газов. В образце НП Al воздуха содержится более чем в ~ 10 раз меньше, чем по суммарной реакции горения (3.4).



при $\Delta H_{298}^0 = 448,7$ кДж. Начальное давление в герметичной камере было равно атмосферному. Результаты предварительных экспериментов представлены в табл. 3.3. Согласно полученным результатам, ограничение доступа воздуха позволяет увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения (на 13,2 % мас. в пересчете на AlN). Рентгенофазовый анализ конечных продуктов показывает, что относи-

тельная интенсивность рефлексов фазы AlN возрастает при сжигании в бомбе по сравнению с рефlekсами аналогичной фазы, полученной при сжигании в условиях свободного доступа воздуха. Снижение давления в результате преимущественного выгорания кислорода воздуха должно приводить к быстрому затуханию процесса: НП Al устойчиво горит в среде азота лишь при $P_{изб.} \sim 203$ кПа и более. В то же время, снижение давления должно способствовать протеканию реакций в газовой фазе (по правилу Ле-Шателье) при горении НП Al в воздухе. В результате экспериментов при горении НП Al в бомбе наблюдалось увеличение содержания AlN в конечных продуктах. Если бы процесс образования AlN происходил в конденсированной фазе, то согласно теории твердопламенного СВС, выход AlN должен был уменьшиться.

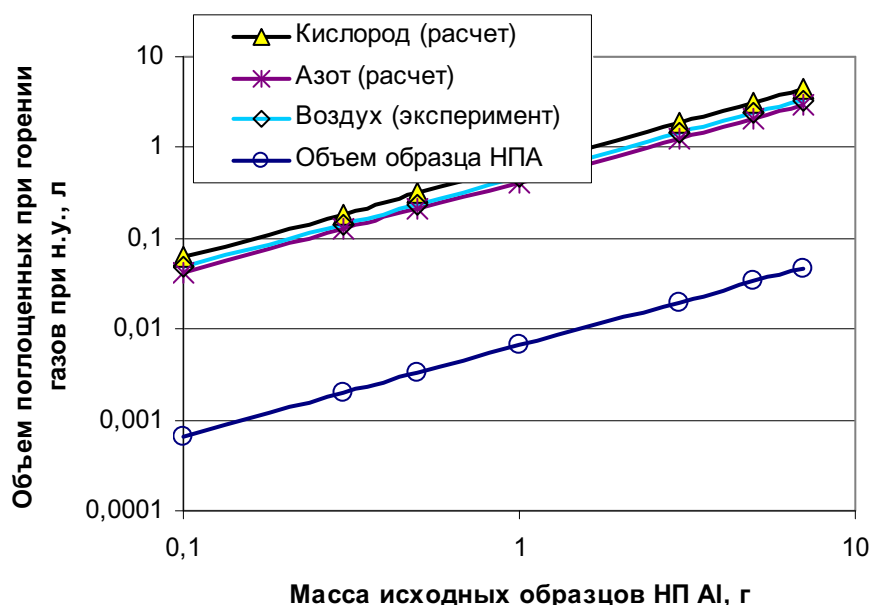


Рис. 3.9. Расчетные и экспериментальные данные по объему поглощенных газов при горении образцов НП Al в воздухе (логарифмическая шкала)

Таблица 3.3

Сравнительные результаты сжиганий НП Al в открытом воздухе и в замкнутом объеме

Условия эксперимента	$m_{об}$, г	$m_{в}$, г	Al/воздух, мас. долей	[AlN], % мас.	Δm , %
Замкнутый объем*	2,00	4,40	1,00 / 2,20	50,7	34,5
Открытый воздух	2,00	∞	1,00 / ∞	37,5	30,5

*Примечание. Объем 1,43 л; начальное давление 101,8 кПа; $m_{об}$ – масса образца; $m_{в}$ – масса воздуха в бомбе; c_{AlN} – массовое содержание AlN в продуктах горения; Δm – увеличение массы при горении.

Таким образом, экспериментальный факт увеличения выхода AlN при горении НП Al при снижающемся давлении позволил сделать вывод об образовании конденсированного нитрида из газообразных продуктов. Вместе с тем, по данным РФА (рис. 3.10) трудно заметить различие в содержании остаточного Al в исследуемых образцах. С увеличением массы с 0,25 до 30 г содержание AlN в продуктах горения возрастает при горении образцов НП Al различной массы при свободном доступе воздуха (раздел 3.1). В проведенном эксперименте не был достигнут максимум по содержанию AlN. В случае замкнутого объема (2,2 л) с увеличением массы образцов НП Al наблюдаются сначала рост, а затем уменьшение содержания AlN. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.4. В сравнении с контрольным образцом массой 5,0 г, сгоревшим в условиях свободного доступа воздуха, максимально достигнутое увеличение содержания AlN при сжигании в замкнутом объеме составляет 17,8 % мас. Согласно полученным результатам содержание несгоревшего металлического Al антибатно зависимости содержания AlN от массы образцов НП Al: минимум наблюдается для обр. 3.

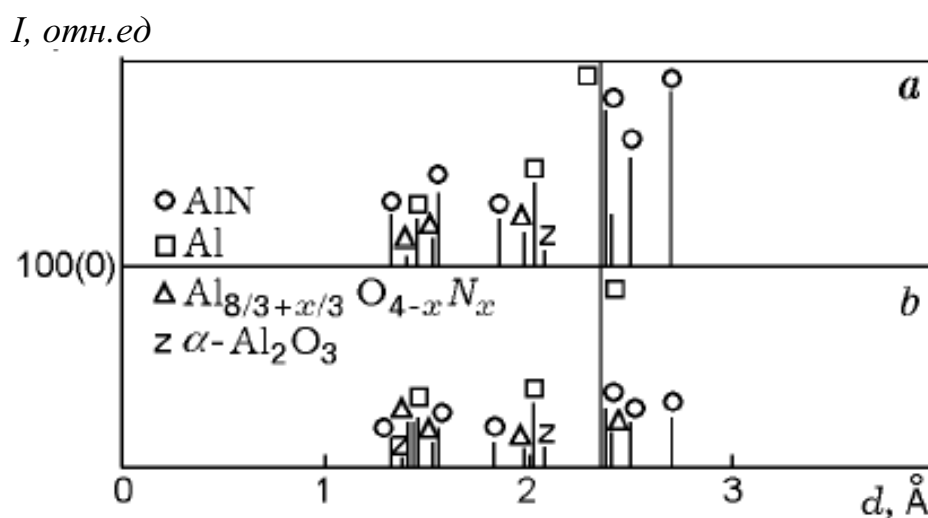


Рис. 3.10. Штрихрентгенограммы продуктов горения НП Al в воздухе: а – в замкнутом объеме (1,43 л); б – в условиях свободного доступа воздуха

Горение НП Al в замкнутом объеме приводит к уменьшению остаточного давления газов. С увеличением массы образцов НП Al от 0,1 до 7,0 г давление в бомбе после полного остывания образцов уменьшилось с 100,6 кПа (атмосферное давление) до 61,4 кПа.

Таблица 3.4

Результаты сжиганий НП Al в замкнутом объеме
(2,2 л, начальное давление 101,3 кПа)

№	Масса исходных образцов НП Al, кг	Исходное массовое соотношение «Al/возд.»	Остаточное давление газов после сжигания, кПа	Длительность синтеза, с	AlN (в пересчете на связанный азот), % мас.	Al ^o (остаточный), % мас.	Al ₂ O ₃ (100% - [AlN] - [Al]), % мас.
1	0,1·10 ⁻³	1/26,9	100,6	8,1	34,8	16,8	48,4
2	0,3·10 ⁻³	1/9,0	99,1	15,8	42,9	14,2	42,5
3	0,5·10 ⁻³	1/5,4	97,3	22,5	53,0	9,7	37,3
4	1,0·10 ⁻³	1/2,7	94,4	23,8	47,2	13,2	39,6
5	3,0·10 ⁻³	1,1/1	81,0	46,0	48,9	14,7	36,4
6	5,0·10 ⁻³	1,9/1	70,3	57,9	45,7	18,7	35,6
7	7,0·10 ⁻³	2,6/1	61,4	76,9	42,1	20,6	37,4

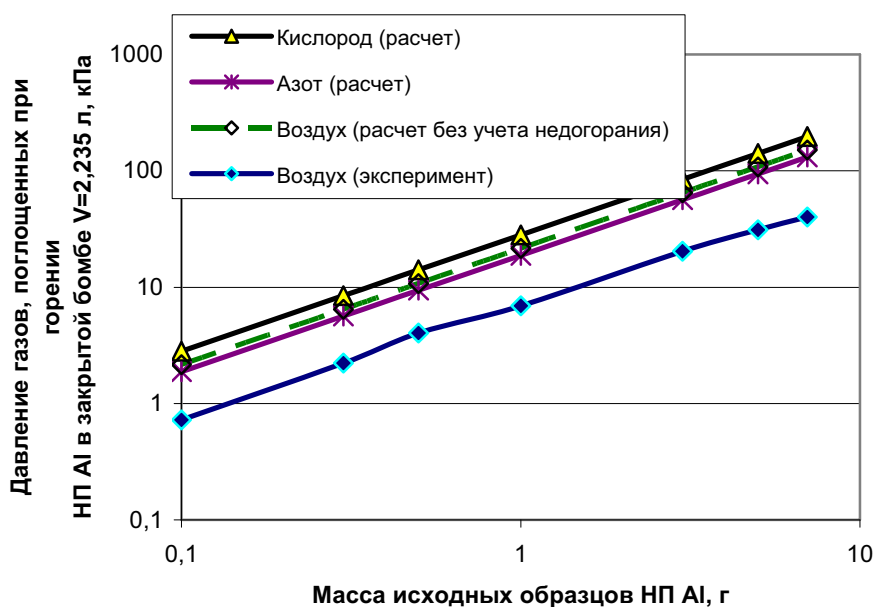


Рис. 3.11. Расчетные и экспериментальные данные по давлению газов, поглощенных при горении образцов НП Al различной массы в воздухе

Сжигание НП Al в замкнутом объеме не приводит к существенному увеличению содержания AlN в продуктах сгорания – увеличение выхода нитрида для обр.1–3, табл. 3.4 происходит практически при атмосферном давлении, как и на открытом воздухе. При стационарном горении (обр.4–7, табл. 3.4) содержание AlN снижается и общий уровень степеней превращения при горении образцов в бомбе ниже (рис. 3.11, 3.12), хотя AlN и в этом случае является преобладающим продуктом сгорания и соотношение остается практически постоянным для различных масс НП Al – $AlN/Al_2O_3 \sim 1$. С целью поиска менее дорогостоящих, чем НП Al, исходных материалов для синтеза AlN, исследовалось влияние степени агломерированности НП Al на выход нитридов в продуктах сгорания [321]. Агломерированные НП Al – «отсевы» в производстве НП Al (фракция 63÷100 мкм), имеющие более низкую удельную поверхность (табл. 3.5) и низкую стоимость.

Таблица 3.5

Характеристики исследованных образцов НП Al

Образец НП Al*	Площадь удельной поверхности $S_{уд}^{**}$, m^2/g	Содержание металлического Al, % мас.	Насыпная плотность, kg/m^3
Неагломерированный	10,8	88,0	96
Агломерированный	8,8	90,9	122

*Образцы получены при одинаковой введенной в проводник удельной электрической энергии; **определено по методу БЭТ.

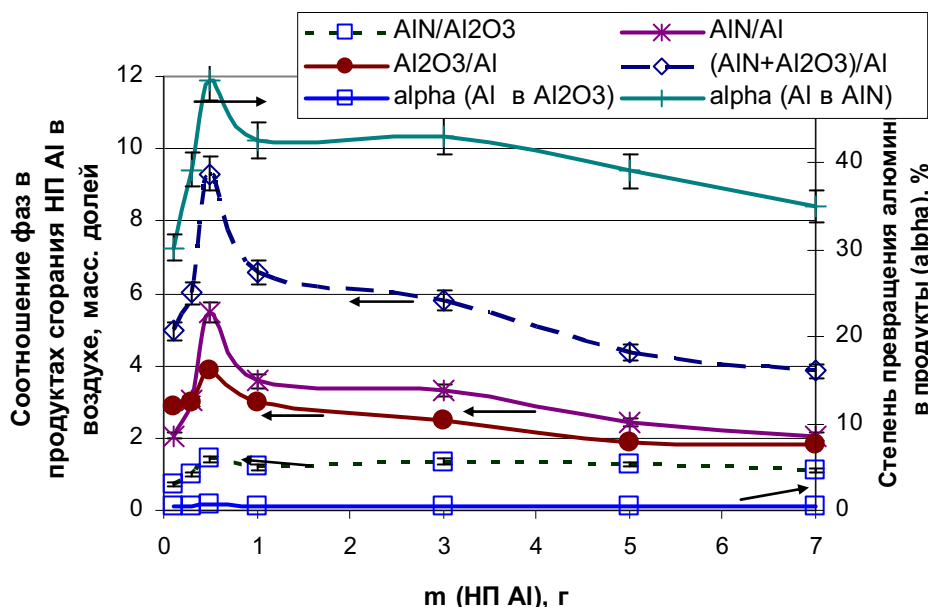


Рис. 3.12. Соотношение фаз продуктов сгорания и степени превращения Al при горении бомбе $V=2,235$ л в воздухе образцов НП Al различной массы

Не содержащий агломератов образец порошка (табл. 3.5) был приготовлен с помощью электровзрыва алюминиевых проводников диаметром 0,25 мм в аргоне с добавлением азота.

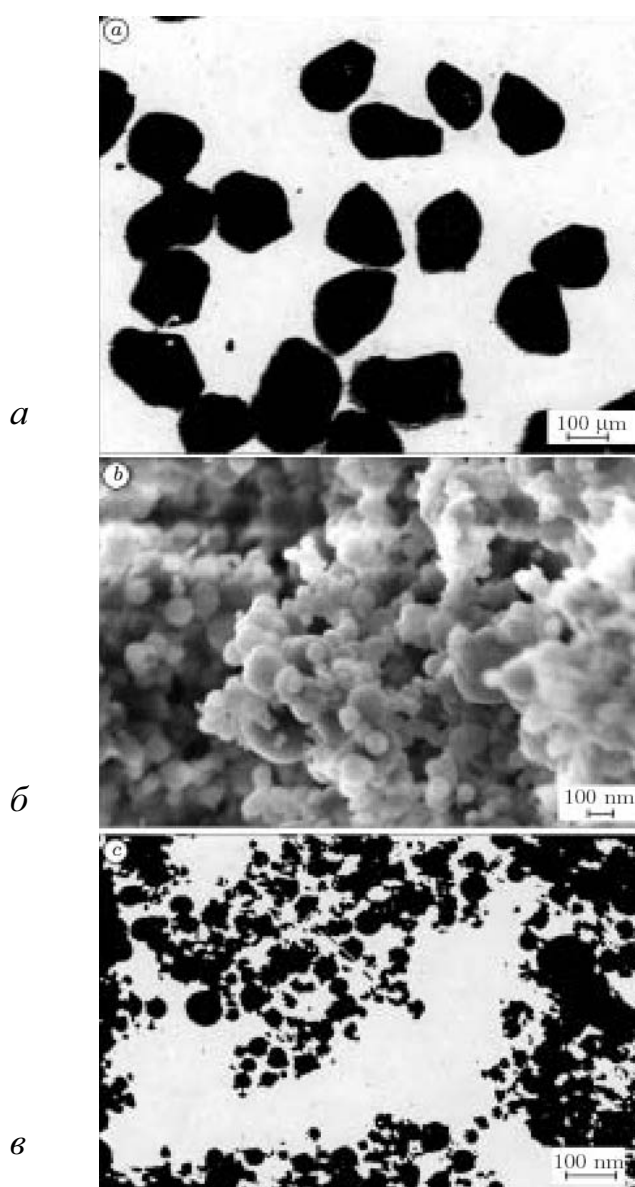


Рис. 3.13. Электронно-микроскопические фотографии агломерированного НП Al (а, б) и НП Al, не содержащего агломератов (в)

что коррелирует с уменьшением площади удельной поверхности (на 18,5 %). Результаты определения максимальных температур горения образцов агломерированных НП Al различной массы, сгоревших при неограниченном и ограниченном доступе воздуха приведены на рис. 3.14.

Пористые агломераты превосходят по размерам отдельные частицы НП Al в 10^3 – 10^4 раз (рис. 3.13). Агломераты построены из наночастиц, находящихся в состоянии начальной стадии спекания: между мелкими ($<0,06$ мкм) частицами имеются зоны контакта, изменяющие форму частиц. Размеры агломератов могут достигать 50–250 мкм в зависимости от условий получения порошков. Тем не менее, насыпная плотность агломерированных НП Al остается в ~ 7 раз ниже насыпной плотности микронного порошка АСД-4 [321]. Сравнительная оценка активности образцов агломерированных и неагломерированных НП Al (табл. 3.6) проводилась методом ДТА-ТГ по четырем параметрам.

По активности при неизотермическом окислении в воздухе агломерированные и неагломерированные НП Al мало различаются. Исключение составляет степень окисленности при нагревании до 660°C (α_1): агломерация приводит к уменьшению α_1 на 12,2 % (табл. 3.6),

Таблица 3.6

*Параметры активности образцов агломерированных
и неагломерированных НП Al*

Образец НП Al	$T_{н.о.},$ °C	α_1 (до 660 °C), %	α_2 (до 1000 °C), %	$V_{ок.}$ мг/мин, (в интервале температур, °C)	S/ Δt , отн.ед.
Неагломерированный	525	43,0	74,7	5,0 (550–580)	3,0
Агломерированный	545	30,8	75,3	4,5 (545–555)	2,9

В условиях ограниченного доступа воздуха максимальная температура при горении образцов агломерированных НП Al более резко уменьшается в сравнении с температурой горения неагломерированных НП Al (рис. 3.14): снижение достигает 500 °C. Горение агломерированных НП Al при ограничении доступа воздуха (в закрытом реакторе) приводит к уменьшению (на ~ 15 % мас.) выхода AlN в продуктах сгорания в сравнении с содержанием AlN в продуктах сгорания с участием неагломерированного НП Al (рис. 3.15). Полученный результат коррелирует с максимальной температурой сгорания (рис. 3.14): содержание AlN в продуктах уменьшается при более низкой температуре в случае горения агломерированного НП Al. Влияние агломерации особенно заметно при горении различных по массе образцов при неограниченном доступе воздуха (рис. 3.16): для неагломерированного НП Al с увеличением массы наблюдается сначала быстрый, а затем практически линейный рост содержания AlN, достигая 59 % мас. для образцов массой $7 \cdot 10^{-3}$ кг исходного НП Al. Максимум по AlN в условиях данного эксперимента не был достигнут. Значение AlN в продуктах сгорания агломерированного НП Al проходит через максимум ($3 \div 4 \cdot 10^{-3}$ кг). Такой ход зависимости коррелирует с температурой горения НП Al.

Согласно данным, полученным при изучении влияния повышенного давления воздуха на процесс горения агломерированного НП Al, с повышением давления длительность процесса горения уменьшается, а значение максимальной температуры горения образцов сначала растет, а затем уменьшается. Такие зависимости могут быть связаны с уменьшением вклада газофазной компоненты при горении. В то же время, повышение давления на небольшую величину (порядка одной избыточной атмосферы) приводит к заметному росту значения содержания AlN (на 10 % мас.) в продуктах горения обоих образцов, но для агломерированного НП Al с дальнейшим увеличением давления наблюдалось снижение значений содержания AlN.

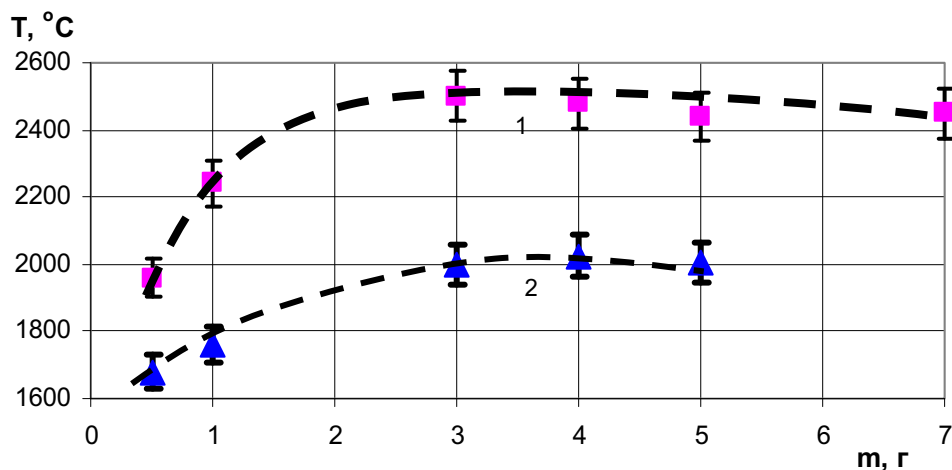


Рис. 3.14. Максимальные температуры горения образцов агломерированного НП Al в зависимости от массы: 1 – условия свободного доступа воздуха; 2 – условия ограниченного доступа воздуха

AlN, % мас.

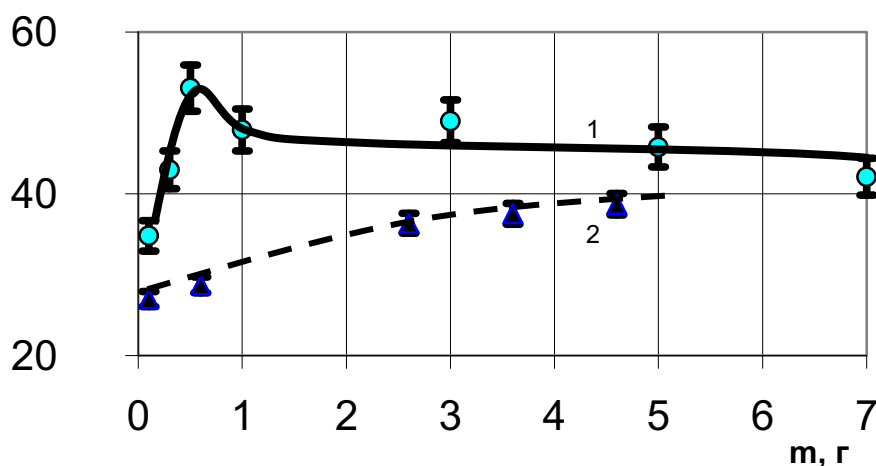


Рис. 3.15. Содержание AlN в продуктах горения образцов НП Al, сгоревших в условиях ограниченного доступа воздуха, в зависимости от массы образцов: 1 – неагломерированный НП Al; 2 – агломерированный НП Al

Продукты горения НП Al при избыточном давлении содержат большее количество связанного азота по сравнению с образцами, сгоревшими на открытом воздухе. Наибольший выход нитридной фазы наблюдается при избыточных давлениях 100-200 кПа. Увеличение давления до 500 кПа приводит к снижению выхода конечных продуктов, который в дальнейшем остается на одном уровне. С ростом давления рез-

ко снижается время горения образцов. По сравнению с образцами, сгоревшими при атмосферном давлении, продукты сгорания при повышенном давлении, имеют иную структуру. Различия заметны как на микроуровне, так и визуально. Возрастает прочность спека продуктов горения, возникает большое количество сквозных каналов в массе сгоревшего образца. При рассмотрении продуктов с помощью оптического микроскопа заметны образования в виде «пены» – полые стеклообразные структуры, являющиеся, по-видимому, застывшим расплавом Al_2O_3 . На микрофотографиях (рис. 3.17) видны оплавленные структуры.

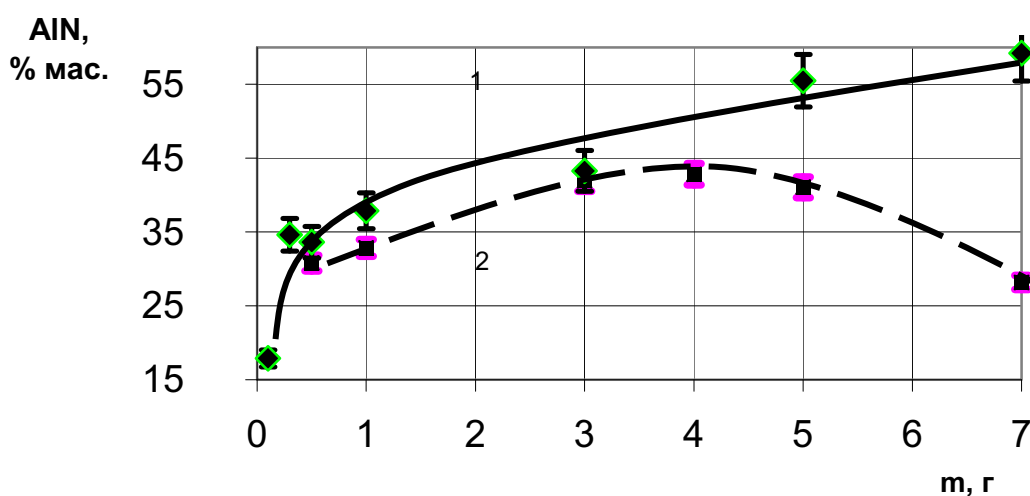


Рис. 3.16. Содержание AlN в продуктах горения образцов НП Al, сгоревших в условиях свободного доступа воздуха, в зависимости от массы образцов: 1 – неагломерированный НП Al; 2 – агломерированный НП Al

С ростом давления температура кипения Al повышается, а также возрастает вязкость расплавленной фазы (Al, Al_2O_3). Рост давления двояким образом влияет на образование газовой фазы: с одной стороны увеличивается скорость диффузии окислителя на первой стадии горения с образованием оксидов, ускоряется их взаимодействие с компонентами воздуха, с другой стороны подавляется образование летучих продуктов и испарение Al. Таким образом, стадия газофазного реагирования протекает в очень узкой области. Увеличение вязкости расплава образующегося оксида и металла с ростом давления затрудняет диффузию окислителя вглубь образца, поэтому в реакцию вступают лишь поверхностные слои.

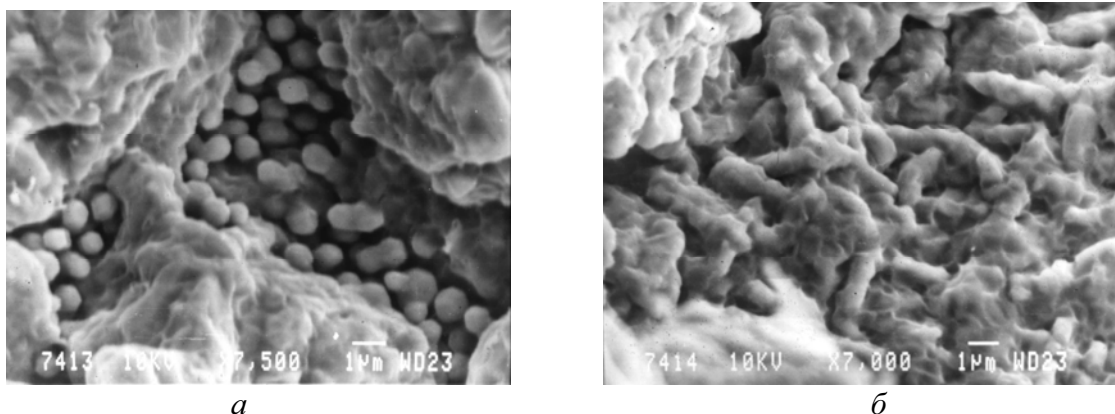


Рис. 3.17. Электронно-микроскопические фотографии поверхности продуктов горения НП Al, сформированных при избыточном давлении воздуха $P_{изб.}=300$ кПа. Увеличение: а – $\times 7500$; б – $\times 7000$

Вследствие высоких скоростей протекающих процессов температурные зависимости имеют крутой подъем на начальном этапе, что свидетельствует о высокой скорости выделения тепла. Интенсивность свечения практически мгновенно (с момента воспламенения) выходит на максимальный уровень (рис. 3.18).

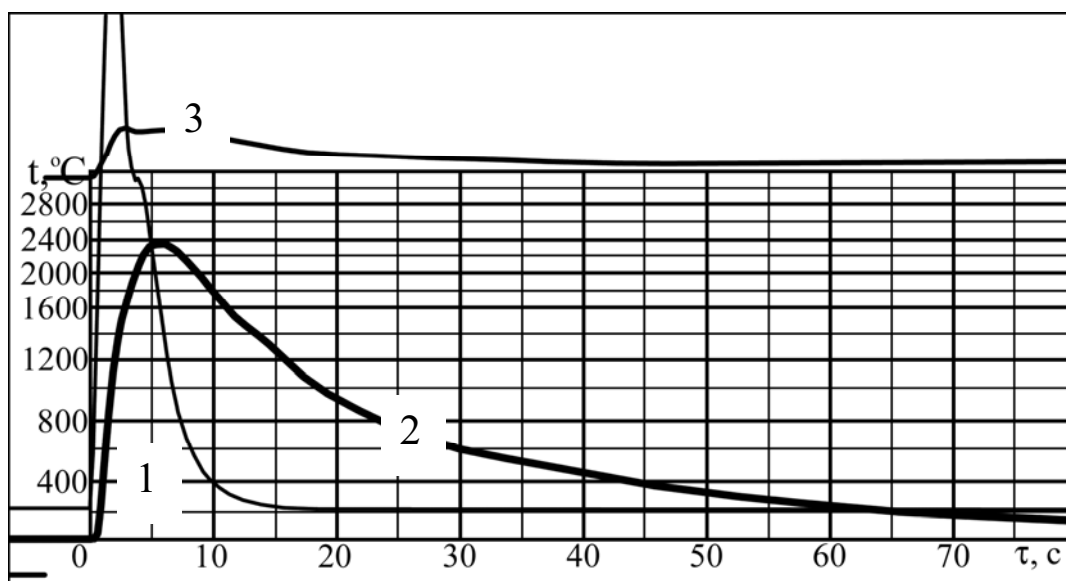


Рис. 3.18. Осциллограмма процесса горения НП Al при повышенном давлении $P_{изб.}=0,6$ МПа: 1 – яркость свечения, 2 – показания термопары, 3 – изменение давления

Таким образом, содержание AlN в продуктах сгорания НП Al имеет тенденцию к увеличению при повышении давления воздуха. Наблюдается корреляция максимальной температуры горения образцов с выходом нитрида.

Активность агломерированных НП Al при их неизотермическом окислении в воздухе снижается в сравнении с неагломерированными НП Al. Продукты горения в воздухе из агломерированного НП Al содержат на 9–15 % мас. меньше AlN, чем продукты горения НП Al, не содержащих агломератов. При повышении давления воздуха содержание AlN в продуктах сгорания остается практически постоянным (42–45 % мас.), что указывает на жидкофазный механизм формирования AlN.

3.3. Горение гидрида алюминия в воздухе и фазово-морфологические характеристики продуктов горения

Горение гидрида алюминия в окислительных средах изучается, в основном, применительно к проблемам его использования в качестве компонента топлив [323]. При горении НП Al в атмосфере воздуха конечные продукты горения могут содержать более 50 % мас. AlN. Интерес представляло изучение конечных продуктов горения не только порошков Al, но и его соединений, в частности, гидрида алюминия AlH₃ в воздухе. При медленном термораспаде AlH₃ в вакууме твердым конечным продуктом является элементный Al в виде малых частиц неправильной формы [324].

В работе использован порошкообразный AlH₃, полученный по методике [235]. Чистота синтезированного AlH₃ составляла по результатам термического анализа 94 % мас. Сжигания порошка AlH₃ проводились в свободнонасыпанном виде в воздухе.

В изученном диапазоне масс образцов от 0,05 до 1,00 кг процесс горения протекал однотипно – в три стадии. После инициирования наблюдалось горение водорода в виде факела, отделенного от конических образцов темной зоной. На этой стадии процесс горения можно прервать путем быстрого отсечения факела пламени от образца. Продуктом неполного горения в этом случае является порошок Al, состоящий из сферических частиц микронного диаметра. Последующее инициирование процесса горения такого порошка с помощью нихромовой спирали не было реализовано, по-видимому, из-за высокой теплопроводности порошка Al, как у микронных порошков марки АСД. По мере выгорания водорода факел опускался и касался образца, после чего загорался Al – наблюдалось как и в случае горения НП Al, низкотемпературная первая стадия горения. По истечении определенного времени, зависящего от массы AlH₃, процесс горения переходил в следующую стадию – температура образцов возрастала до 2000–2400 °С.

Согласно данным РФА конечные продукты содержали следующие кристаллические фазы: α- и γ-Al₂O₃, AlN, Al (табл. 3.7). С увеличением

массы образцов AlH_3 наблюдался рост содержания AlN и уменьшение содержания Al_2O_3 , в то время как содержание металлического Al сначала увеличивалось, а затем уменьшалось. Содержание AlN в продуктах горения AlH_3 достигает $\sim 50\%$ мас. для больших навесок AlH_3 ($m=1$ кг), а для НП Al продукты горения могут содержать более 50% мас. AlN уже для навесок $m=(2-3)\cdot 10^{-3}$ кг, т. е. значительную роль в формировании продуктов играет не только природа порошка, но и его дисперсность. При горении больших образцов AlH_3 ($m>1$ кг) в атмосфере воздуха содержание металлического Al в конечных продуктах уменьшается до следовых количеств. По данным электронной микроскопии продукты горения AlH_3 ($m=3\cdot 10^{-3}$ кг) представляют собой слабо агрегированные полые частицы с огранкой, из объема которых «выросли» игольчатые анизотропные кристаллы.

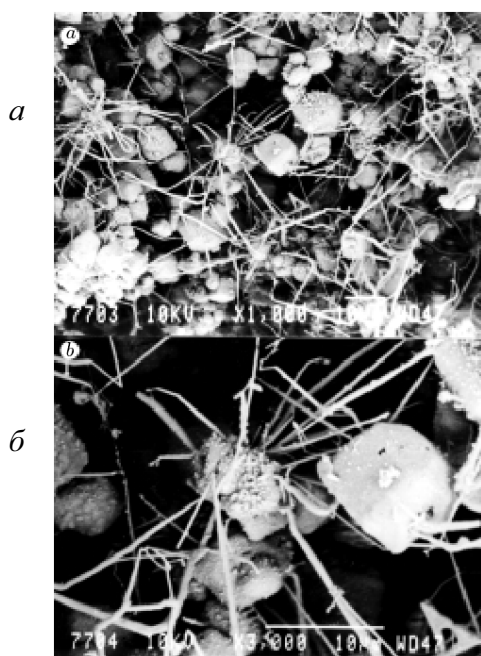


Рис. 3.19. Электронно-микроскопические фотографии продуктов горения AlH_3 в воздухе (а – $\times 1000$, б – $\times 3000$)

Длина игольчатых кристаллов составляет несколько десятков мкм, а диаметр – менее 1 мкм (рис. 3.19). По морфологическим характеристикам конечные продукты горения AlH_3 схожи с конечными продуктами горения НП Al .

Таблица 3.7
Состав продуктов горения различных по массе образцов AlH_3 в воздухе

№	Масса образца, кг	Содержание фаз, % мас.		
		AlN	Al^0	$\alpha-Al_2O_3 + \gamma-Al_2O_3$
1	$0,5\cdot 10^{-3}$	10,2	6,7	83,1
2	$1\cdot 10^{-3}$	11,7	7,7	80,6
3	$3\cdot 10^{-3}$	19,9	13,7	66,4
4	$4\cdot 10^{-3}$	24,3	16,7	59,0
5	$5\cdot 10^{-3}$	26,1	16,1	57,8
6	$6\cdot 10^{-3}$	27,5	15,4	57,1
7	$7\cdot 10^{-3}$	28,7	14,9	56,4
8	$1\cdot 10^{-2}$	32,5	2,8	54,7
9	1	50,7	0,5	48,8

Таким образом, стабилизация AlN в качестве самостоятельной фазы в конечных продуктах горения в воздухе наблюдается не только для порошкообразного Al, но и для AlH₃. Различие процессов горения AlH₃ и НП Al заключается в дополнительной стадии выгорания водорода при относительно низкой температуре самого AlH₃, а образующийся порошок Al сгорает в две стадии: низкотемпературную и высокотемпературную, сопровождающуюся химическим связыванием азота воздуха.

3.4. Контрольные вопросы к главе 3

1. Экспериментальное исследование нитридообразования при горении нанопорошков алюминия в воздухе.
2. Зависимость выхода нитридов при горении нанопорошка алюминия от различных факторов.
3. Морфология продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.
4. Горение прессованных и агломерированных нанопорошков алюминия в воздухе.
5. Нитридсодержащие продукты сгорания гидрида алюминия в воздухе.

4. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА НИТРИДООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

С целью изучения возможности увеличения выхода AlN в продуктах горения НП Al в воздухе необходимо провести выбор добавок. Добавки должны по возможности способствовать повышению температуры горения как одному из главных факторов, влияющих на синтез нитридов, т. е. проявлять свое действие на второй нитридообразующей стадии горения. Кроме того, выбор добавок ограничивается их небольшим содержанием, чтобы избежать взаимодействия Al с добавкой, а не с воздухом при горении. Добавки также должны быть горючими материалами, содержащими вещества не в максимальной степени окисления (не оксиды). Интерес представляет исследование каталитической активности добавок, т. к. механизм катализа твердофазных процессов СВС до сих пор не изучен.

Влияние добавок на процесс горения микронных порошков Al в воздухе исследовано многими авторами [3, 325]. В работе [3] изучены кинетические и тепловые характеристики горения частиц сплавов Al-Mg в воздухе и показано, что конечные продукты горения кроме оксидов алюминия и магния содержат в значительных количествах шпинель Al_2MgO_4 . Позднее эксперименты по горению частиц сплавов Al-Mg в воздухе были повторены Э.Л. Дрейзиным [51]. Наряду с оксидными шпинельными фазами было установлено наличие следовых количеств оксинитридов Al_3O_3N в конечных продуктах горения. В [28–30] исследовались процессы окисления порошков сплавов Al с редкоземельными металлами, введение которых способствует охрупчиванию оксидной оболочки на частицах Al, т. е. исследовано влияние на низкотемпературное окисление и воспламенение частиц. В работе [325] изучено горение частиц Al, капсулированного пленками тугоплавких металлов (никелем, медью, железом). Введение таких добавок уменьшает агломерацию частиц при горении в составе топливных композиций, повышает полноту сгорания и максимальную температуру факела. В работе [326] порошок АСД-4 модифицировался фторсодержащими полимерными пленками, и исследовалось горение аэровзвесей этого порошка. Нанесение фторсодержащих покрытий приводило к снижению периода задержки воспламенения частиц и росту реакционной способности порошка, что увеличивало скорость горения аэровзвеси. *В исследованиях по влиянию добавок на горение микронных частиц Al в воздухе, как правило, не анализировались конечные продукты горения.* Исключение составляет работа [327], в которой проводился расчет фазового состава

конечных продуктов горения Al в воздухе. В [327] с помощью программы «АСТРА» выполнен расчет равновесной термодинамической температуры горения и относительного массового содержания конденсированных продуктов горения для переобогащенных аэрозвесей. Показано, что в конечных продуктах горения аэрозвеси Al с коэффициентом избытка окислителя 0,25 должен содержаться AlN, причем приведено соотношение $AlN/Al_2O_3=5,9$ в конечных продуктах горения, но экспериментальных результатов, подтверждающих расчеты, в работе не приведено. Одним из факторов, влияющих на выход нитридной фазы в конечных продуктах горения, является использование добавок [328].

В отличие от самораспространяющегося высокотемпературного синтеза AlN, в котором используется чистый азот, эксперименты по горению НП Al с добавками проводились в атмосфере воздуха (78 % об. N_2 + 21 % об. O_2) при постоянном атмосферном давлении, начальной комнатной температуре и относительной влажности воздуха ~70 %. Методика сжигания свободнонасыпанных конических образцов НП Al с добавками и без добавок подробно изложена в главе 2 и идентична для всех экспериментов, обсуждаемых в данном разделе, что обеспечивает сравнимость результатов. Наблюдаемый визуально процесс горения также был одинаковым для всех образцов НП Al и протекал в одну или две стадии (глава 2): из точки локального инициирования по поверхности образца в виде тепловых волн проходил фронт горения, постепенно распространяясь по всей поверхности образца (стадия 1 – диффузионное окисление). В зависимости от реакционной способности НП Al, начиная с зоны минимального теплоотвода (не обязательно из геометрической середины конического образца), с последующим охватом всего образца, наблюдалось яркое белое свечение (стадия 2 – горение в режиме вырожденного теплового взрыва [329]): температура НП Al увеличивалась до 2000-2400°C. Для всех образцов полное время горения составляло не более 60 с, после чего происходило остывание.

4.1. Нитридообразование при горении нанопорошка алюминия в присутствии добавок нанопорошков металлов и неметаллов

Для исследования влияния на процессы горения Al в воздухе, были выбраны добавки простых веществ, также представляющие собой НП, состоящие из частиц размером менее 300 нм: НП Cu, Ni, Fe, Sn, Si, C, W, Mo. НП Cu, Ni, Fe, Sn, W и Mo были получены методом ЭВП, а НП Si и В – кальцийтермическим восстановлением из оксидов. НП C (сажа) был получен неполным окислением углеводородов.

Выбор добавок определялся следующими данными: Mo, W и Fe являются известными катализаторами биохимического и химического связывания азота в протонных и апротонных средах (глава 1); Si, C, Sn – сильные восстановители, образующие, как и Al, газообразные оксиды SiO, CO, SnO. Отличительной особенностью добавки Sn также является снижение температуры в процессе горения из-за легкоплавкости. Бор образует субоксиды (BO₂, B₂O, BO) и является химическим аналогом Al. Cu и Ni – металлы, образующие устойчивые одновалентные оксиды и являющиеся катализаторами горения различных систем [330]. Количество добавок составляло 10 % мас. при общей массе смесей 4 г.

Свойства добавок представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Термодинамические свойства добавок, их оксидов и нитридов

Добавка	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	ΔH _{f ок} , кДж/моль металла	T _{пл ок} , °C	T _{кип ок} , °C	ΔH _{f nitrid} , кДж/моль металла
Al	660	2250	-838 (Al ₂ O ₃)	2044	–	-319 (AlN)
Si	1415	2360	-878 (SiO ₂ (кварц))	1713	2590	-250 (Si ₃ N ₄)
Ni	1453	2800	-238 (NiO ₃)	1990	–	Неуст.
Sn	232	2430	-581 (SnO ₂)	1900 возг.	–	Неуст.
C	3650 возг.		-393 (CO ₂ (газ))	–	-78.5 возг.	+293 (CN (газ))
B _{черн}	2075	2550	-625 (B ₂ O ₃ (кр.))	450	2250	-251 (BN)
W	3380	5930	-836 (WO ₃)	1357 возг.	–	-72 (W ₂ N)
Mo	2622	4800	-744 (MoO ₃)	1185	–	-70 (Mo ₂ N)
Fe	1539	2740	-410 (Fe ₂ O ₃)	1565	–	-4 (Fe ₄ N) -2 (Fe ₂ N)
Cu	1083	2595	-142 (CuO)	1235	1800	Неуст.
LiF	849	1700	-598 (Li ₂ O)	1453	Выше 1500 возг.	-55 (Li ₃ N)

В целом процесс горения всех образцов был подобным, но горение нескольких образцов имело особенности. При горении образца, содержащего в качестве добавки НП олова (обр.5) наблюдалось выделение дыма и желтое окрашивание поверхности продуктов во время горения. Это может быть связано с возгонкой продукта горения олова – оксида SnO₂ (T_{возг} = 1900°C). После инициирования процесса горения образца с добавкой сажи (обр.7) фронт распространялся с более высокой скоростью по сравнению с другими добавками; объясняется это, вероятно, газификацией при горении сажи. Результаты количественного анализа при-

существующих в продуктах горения фаз представлены табл. 4.2. Состав продуктов горения образцов НП Al с добавками представлен основными фазами: AlN, AlON, Al, Al₂O₃. Фазы оксида алюминия содержат две модификации: α- и γ-, причем γ-Al₂O₃ присутствует в продуктах горения в следовых количествах: температура образцов на второй стадии их горения высока (> 2000 °С) и достаточна для перехода γ-Al₂O₃ → α-Al₂O₃. При анализе рентгенограмм продуктов горения образца, содержащего НП меди, обнаружены интерметаллиды CuAl₂ и CuAl, имеющие свои характерные пики плавления на зависимостях ДТА (CuAl₂ (T_{пл} = 590 °С) и CuAl (T_{пл} = 550 °С)).

В продуктах горения образца, содержащего НП Sn, обнаружена фаза SnO₂. В присутствии добавки НП Sn наблюдалось наибольшее содержание остаточного Al (38 % мас.) при наименьшем содержании AlN (12 % мас.) в продуктах горения (см. табл. 4.2). Фазы Al₂OC и Al₄C₃ наблюдались на рентгенограммах продуктов горения образца с добавкой сажи (обр. 7). Образец с добавкой бора содержал следовые количества В₂O₃ (гексагональной) и шпинели 9Al₂O₃·2В₂O₃ (орторомбической).

Таблица 4.2

Состав продуктов горения смесей НП Al с добавками

№	Добавка	Содержание фаз, % (по РФА)				Другие фазы (менее 3 % мас)
		Al	Al ₂ O ₃	AlN	AlON	
1	Без добавок	33	13	27	17	–
2	Cu	29	20	26	17	CuAl ₂ , CuAl
3	Ni	22	11	26	18	–
4	Fe	10	12	32	17	–
5	Sn	40	12	12	12	SnO ₂
6	Si	31	11	28	16	–
7	C	5	7	35	5	Al ₄ C ₃ , Al ₂ OC
8	B	13	13	30	12	В ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ ·2В ₂ O ₃
9	W	14	22	31	17	–
10	Mo	23	23	37	16	–

Дериватограммы продуктов горения смесей НП Al с добавками записывались в одинаковых условиях до 1000 °С. Температуры начала доокисления воздухом продуктов горения (табл. 4.3) находятся в диапазоне 540–630 °С, т. е. близки к температурам плавления остаточного Al, исключение составляет образец с добавкой сажи (T_{но} = 780 °С). Для этого образца, в отличие от других, при 640 °С наблюдается незначительное снижение массы, а с ростом температуры (при 780 °С) наблюдается резкий рост массы, связанный с процессом доокисления. На зависимостях

ДТА образцов с добавками Sn и Si заметны пики плавления твердых растворов AlSn (1:1) ($T_{пл} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$) и AlSi (3:2) ($T_{пл} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$) соответственно.

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы не позволяют получить точных данных по содержанию связанного азота в продуктах сгорания порошков в воздухе. Точное содержание связанного азота позволяет определить химический анализ по Кьельдалю (табл. 4.4). При горении НП Al с добавками в воздухе наибольший выход AlN (в пересчете на связанный азот) наблюдался для добавок НП Fe, Mo и W. В то же время выход AlN в продуктах сгорания НП Al с 9 % НП Fe, Mo и W не коррелирует с длительностью стадий горения (табл. 4.6), что не позволяет объяснить влияние добавок на кинетические параметры процесса. Вероятно, термохимические особенности сгорания добавок играют основную роль в механизме их действия.

Таблица 4.3

Результаты дифференциально-термического анализа продуктов горения смесей НП Al с добавками

№	Добавка	$T_{но},$ $^\circ\text{C}$	+ Δm , % до 900 $^\circ\text{C}$	Средняя $V_{ок}$, кг $\text{O}_2/\text{ч} \cdot 10^{-4}$		$\text{Al}_{ост},$ % мас. (по ДТА)
				1 участок (500–800 $^\circ\text{C}$)	2 участок (800–900 $^\circ\text{C}$)	
1	Без доб.	600	0,60	0,069	0,338	23
2	Cu	500	2,15	0,120	0,675	7
3	Ni	540	0,80	0,060	0,300	7
4	Fe	600	1,10	0,068	0,360	15
5	Sn	590	2,80	0,127	0,990	38
6	Si	630	0,50	0,059	0,281	3
7	C	780	1,15	0,225	0,534	3
8	B	600	0,80	0,086	0,394	20
9	W	600	1,60	0,140	0,638	4
10	Mo	540	4,05	0,113	1,163	3

Температура при горении образцов НП Al с добавками НП W и Mo (обр.9,10) была максимальной. Содержание AlN (в пересчете на связанный азот) в конечных продуктах горения этих образцов также максимально – 60,1 % мас. и 66,7 % мас. соответственно. Процесс горения W-содержащего образца характеризовался максимальной длительностью второй стадии горения – 30 с. Наибольшее содержание AlN в продуктах горения (по рентгенофазовому анализу) 37 % обнаружено для Mo-содержащего образца. Средняя скорость неизотермического окисления продуктов горения W-содержащего образца (табл. 4.3) была максимальной ($1,163 \times 10^{-4}$ кг $\text{O}_2/\text{час}$). При неизотермическом окислении продуктов горения образца НП Al с добавкой НП Mo максимальное среди других добавок увеличение массы составляло 4,05 %. Таким образом, добавки НП W и Mo максимально усиливают нитридообразование при горении НП Al.

Таблица 4.4

Тепловой вклад добавок при горении НП Al с добавками и содержание AlN в конечных продуктах

№	ΔH_f оксида, кДж/моль	AlN (по N, %)
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –1675	53,4 ±1,7
2	CuO –142	53,0 ±0,2
3	NiO –238	54,4 ±0,3
4	Fe_2O_3 –820	59,0 ±0,6
5	SnO_2 –581	29,2 ±2,1
6	SiO_2 –210	55,8 ±5,7
7	CO_2 –393	53,3 ±1,0
8	B_2O_3 –1255	54,0 ±1,7
9	WO_3 –836	60,1 ±1,7
10	MoO_3 –744	66,7 ±2,3

Таблица 4.5

Длительность стадий горения НП Al с добавками и содержание AlN и остаточного Al в конечных продуктах горения

№	Добавка	Длительность стадий, с		Содержание остаточного Al, %	Выход AlN (по содержанию азота), %
		1	2		
1	Без добавки	10	20	23	53,4±0,5
2	Cu	8	16	6,5	53,0±0,6
3	Ni	6	18	7	54,4±1,0
4	Fe	7	17	15	59,0±0,2
5	Sn	28	15	38	29,2±0,6
6	Si	18	20	3	55,8±1,7
7	C	6	16	3	53,3±0,3
8	B	24	17	20	54,0±0,5
9	W	7	30	4	60,1±6,6
10	Mo	6	20	3	66,7±0,7

Во время второй стадии горения образцов соединения алюминия могут находиться в жидком и даже газообразном состоянии: температура в зоне горения превышала температуру плавления Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2044$ °C). Следует также учитывать теплотворные способности добавок, которые целесообразно сравнить с содержанием AlN в продуктах горения (табл. 4.5). Из табл. 4.4 следует, что все добавки, кроме бора, по калорийности уступают самому Al и должны незначительно снижать общую теплотвор-

ную способность смеси. Наибольшей калорийностью при горении должны обладать НП Al без добавок (обр.1), НП Al с добавками НП В и НП С (обр.7, 8). Следовательно, наибольшие температуры при горении должны наблюдаться для НП Al без добавок (обр.1), НП Al с добавками НП В и НП С (обр.7, 8). Расчеты не подтверждаются экспериментальными фактами: нитридообразование не зависит от теплотворной способности добавок. Не коррелирует содержание AlN в продуктах горения образцов и с длительностью второй (нитридообразующей) стадии горения (табл. 4.5).

Исключение составляет образец с добавкой НП W. Проведенные исследования показали, что добавка Sn максимально снижает количество связанного азота (в 1,8 раза), а добавка железа, W, Mo максимально увеличивают (в 1,25 раза). Остальные добавки менее существенно влияют на количество связанного азота в конечных продуктах горения НП Al. Добавка НП бора представляла наибольший интерес, так как бор используется в синтезе композиционных керамических материалов (АБН-керамика). Кроме того, бор является химическим аналогом Al, а по калорийности превосходит его [3]. Совместное горение НП Al с 10 % мас. бора происходит в две стадии при относительно небольшом содержании остаточного Al в продуктах горения (13 % мас.). Наличие 10 % бора в смеси с НП Al увеличивает длительность 1 стадии горения в 2,4 раза. Таким образом, изучение совместного горения смесей НП (Al + В) проводилось для исследования синтеза нитридов при горении в зависимости от количества вводимой добавки бора.

4.2. Регулирование выхода AlN при совместном горении нанопорошка алюминия и бора в воздухе

По результатам, полученным в разделе 4.1, поиск добавок, влияющих на нитридообразование, был продолжен для веществ, имеющих высокую теплотворную способность, сравнимую с алюминием (табл. 4.1). Среди известных добавок низкой плотностью и высокой теплотой сгорания обладает добавка бора. Учитывая, что черный бор несущественно влиял на нитридообразование при горении НП Al (раздел 4.1), в дальнейших экспериментах использовался желтый бор ($S_{уд.}=11 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный методом кальцийтермии. (глава 2). Влияние соотношения компонентов НП Al и аморфного «желтого» бора (НП Al+В) на состав конечных продуктов горения изучалось при фиксированной массе образцов $m=4 \text{ г}$. Совместное горение НП Al с фиксированным содержанием добавки бора исследовалось также для смесей различной массы.

Двухстадийность наблюдалась при горении не всех смесей. Особенностью горения смесей с добавками бора является зеленоватое све-

чение, что связано с окрашиванием пламени летучими соединениями бора. Максимальная температура горения смесей (НП Al+B) достигается при содержании 20 % бора в смеси с общей массой 4 г, а при дальнейшем увеличении содержания бора температура имела тенденцию к снижению. Для смесей (НП Al+15 % B) образцы массой менее 0,5 г сгорали в воздухе в одну стадию. Но горение всех образцов $m > 0,5$ г протекало в две стадии. С увеличением массы образцов максимальная температура при горении быстро увеличивалась до 4 г, а затем ее рост замедлялся. Максимальное значение температур горения достигалось для образцов с максимальной в эксперименте массой 15 г. Регистрация температур горения проводилась с помощью термопар ВР5/ВР20, спай которых защищен керамическим колпачком. Вследствие этого, значения температур являлись относительными. По температурной зависимости определялась максимальная температура горения и длительность процесса. Характерная зависимость изменения температуры от времени горения приведена на рис. 4.1. В отличие от термограммы горения НП Al (рис. 4.1, 1), на термограмме смеси НП (Al+15 % B) (рис. 4.1, 2) хорошо выражена стадия 1. В разделе 4.1 были приведены результаты измерений времени горения смесей, и было показано, что добавка бора увеличивает длительность 1 стадии горения образца НП (Al + 9 %B).

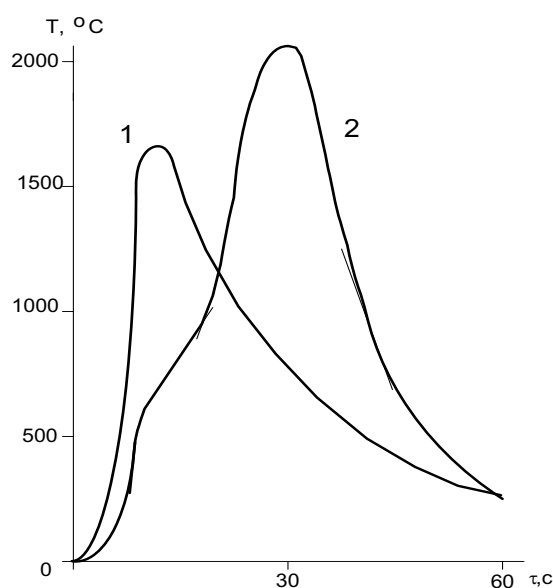


Рис. 4.1. Термопарные зависимости горения НП Al (1) и НП (Al+15%B) (2) в воздухе

Это экспериментально подтверждается термопарными измерениями температур горения смесей НП (Al + B). Максимальная температура горения смесей НП (Al + B) . достигается при содержании 20 % мас НП бора в смеси, а затем имеет тенденцию к снижению. Полное время го-

рения – временной интервал от зажигания до достижения образцом температуры 650°C при остывании – увеличивается при повышении содержания бора в исходной смеси.

Продукты горения смесей НП (Al+B) представляли собой твердые спеки серого цвета и по виду аналогичны продуктам горения НП Al с добавками НП (раздел 4.1). В табл. 4.6 представлены результаты РФА продуктов горения образца НП (Al+15%B) m=4 г с использованием CuK_α -излучения (образец присутствовал в обеих сериях образцов).

Фазой, присутствующей на рентгенограмме наряду с четырьмя основными (AlN, AlON, Al, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), является шпинель состава $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ в количестве не более 3–5 % мас. Других соединений бора не обнаружено, что может быть связано как с их капсулированием соединениями Al, так и с рентгенаморфностью. Дифференциально-термический анализ продуктов горения смесей НП Al и бора проводился до 1500 °C при скорости нагрева 15 °/мин. Характерная дериватограмма продуктов горения приведена на рис. 4.2. Общий вид дериватограмм продуктов горения изучаемых смесей НП (Al+B) приблизительно одинаков. По зависимостям ТГ видно, что во всем диапазоне температур выше температуры плавления Al происходит увеличение массы. При 1070 °C на зависимости ДТА начинается экзоэффект, сопровождающийся повышением скорости роста массы образцов.

Таблица 4.6

Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения образца НП (Al+15 %B)

№ рефлекса	$I_{\text{отн}}, \%$	d, Å	2 θ , град.	Фаза (интенсивность стандартного рефлекса)
1	2	3	4	5
1	12	3,48	25,58	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(75)$
2	8	3,35	26,60	$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(100)$
3	4	2,80	31,94	AlON(30)
4	100	2,70	33,24	AlN(80)
5	7	2,63	34,20	Не определена
6	13	2,55	35,13	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(98)$
7	58	2,49	36,06	AlN(60)
8	28	2,39	37,64	AlON(100)
9	83	2,37	37,94	AlN(100)

Окончание табл. 4.6

1	2	3	4	5
10	28	2,34	38,50	Al(100)
11	2	2,17	41,58	9Al ₂ O ₂ *2B ₂ O ₂ (100)
12	13	2,09	43,36	α-Al ₂ O ₃ (100)
13	16	2,02	44,78	Al(40)
14	13	1,98	45,82	AlON(60)
15	24	1,83	49,84	AlN(25)
16	6	1,74	52,55	α-Al ₂ O ₃ (43)
17	12	1,60	57,51	α-Al ₂ O ₃ (81)
18	46	1,56	59,40	AlN(40)
19	24	1,53	60,72	AlON(35)
20	3	1,51	61,53	9Al ₂ O ₂ ·2B ₂ O ₂ (100)
21	7	1,43	65,18	Al(30)
22	34	1,41	66,10	AlN(25)
23	26	1,40	66,82	AlON(85)
24	7	1,37	68,20	α-Al ₂ O ₃ (45)

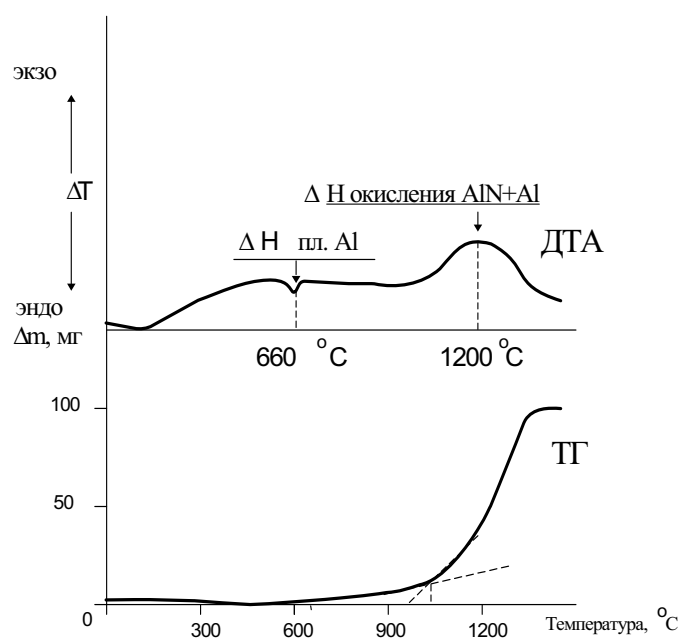


Рис. 4.2. Дериватограмма продуктов горения смеси НП (Al+15%B):
атм.-воздух, $m=0,3$ г

Температура начала окисления, определенная по методу Пилояна (касательных) [331] составляет 620 °С. Продукты горения в изучаемом диапазоне температур нелетучи (нет уменьшения массы), а окисление Al и AlN кислородом воздуха сопровождается увеличением массы. Полное окисление продуктов горения массой ~ 0,3 г заканчивается в большинстве случаев при 1450–1500 °С.

При нагревании до 1500 °С AlN окисляется полностью: в продуктах окисления образца не обнаружено связанного азота. Данные РФА коррелируют с результатами химического анализа на содержание связанного азота. Наиболее высокое содержание AlN (44,8 % мас.) соответствует максимальной массе (15 г) исходной смеси НП (Al+15 %B).

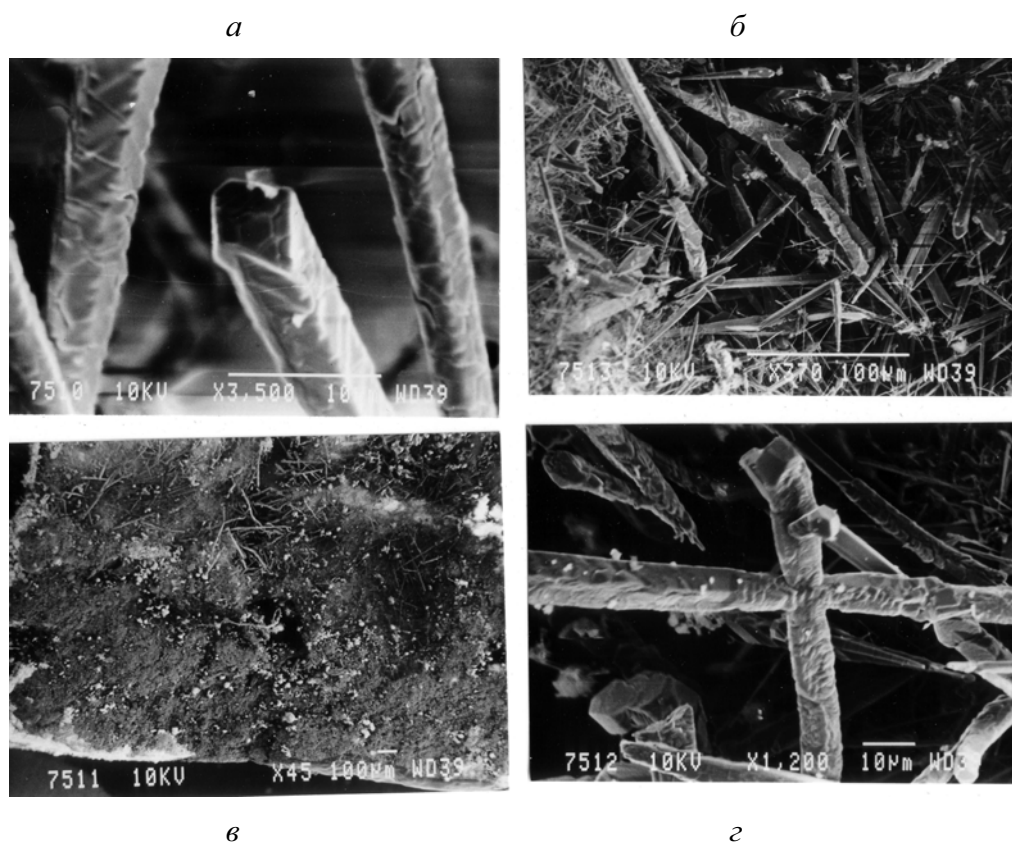


Рис. 4.3. Микрофотографии продуктов горения смеси НП (Al+20 %B) в воздухе. Увеличение: а – $\times 3500$, б – $\times 770$, в – $\times 45$, г – $\times 1200$

Определение микроструктурных характеристик спеков – продуктов горения смесей НП (Al+B) производилось с помощью растрового электронного микроскопа JSM-740. Представляло интерес выяснить наличие различий в морфологии исходных смесей порошков НП (Al+B) и продуктов их горения. Поэтому с помощью электронного микроскопа анализировались как исходные смеси, так и продукты горения. На (рис. 4.3, а–г) представлены электронно-микроскопические фотографии продуктов горения

смеси НП (Al+20 %B). На фотографиях показан характерный фрагмент поверхности спека. Он состоит из сплавленных массивных кристаллов. Скол фрагмента спека имеет следующую структуру: заплавленную внешнюю оболочку и пористую внутреннюю структуру. Пористая структура сформирована из игольчатых поликристаллов, соединенных между собой. Поликристаллы имеют диаметр до 10 мкм и длину до 200 мкм. Игольчатые кристаллы состоят из мелких фрагментов с характерными размерами 1–5 мкм.

Первая низкотемпературная стадия горения смесей НП (Al+B) связана с окислением НП Al, накоплением продуктов и прогревом реагентов, необходимым для протекания второй стадии. Несмотря на сравнимость площадей удельных поверхностей НП Al и НП бора, последний, вероятно, не вступает в реакцию горения на первой стадии. Частицы бора покрываются жидкой пленкой B_2O_3 . Часть тепла реакции горения Al расходуется на плавление и газификацию B_2O_3 , что, является причиной увеличения длительности 1 стадии горения смесей НП (Al+B).

Начало второй стадии горения НП Al, вызывающее резкое повышение температуры горения, вероятно, инициирует интенсивный процесс горения бора. Оксид бора плавится ($T_{пл.} = 450\text{ }^\circ\text{C}$), испаряется с поверхности частиц, и возможен переход горения бора в кинетический режим. Экспериментально установлено, что при массе смеси 4 г, максимальная температура горения образцов НП (Al+B) достигается для образца с добавкой 20 % бора. Обобщая экспериментальные факты, можно заключить, что при совместном горении НП Al и бора увеличивается максимальная температура горения, но в то же время увеличивается и полное время горения смесей. Дополнительно были сожжены и проанализированы с помощью РФА (CuK_α -излучение) смеси НП (Al+40 %B), НП (Al+50 %B), НП (Al+80 %B) массой 4 г. Остальные условия эксперимента были стандартными для данной работы. С увеличением концентрации бора в исходной смеси меняется фазовый состав продуктов горения (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Результаты РФА продуктов горения смесей НП (Al+B)

Состав исходного образца	Продукты горения	
	Фаза, соответствующая 100 %-ному рефлексу на рентгенограмме	Другие фазы (в порядке убывания интенсивности), соответствующие 100 %-ным рефлексам
НП (Al+15 %B)*	AlN	AlON, Al, α -Al ₂ O ₃
НП (Al+40 %B)*	B ₂ O ₃	AlN, 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Al, AlON
НП (Al+50 %B)*	BN	AlN, AlON, Al
НП (Al+80 %B)**	B ₂ O ₃	Al

*двухстадийное горение; **одностадийное горение

Увеличение содержания бора до 80 % мас. в смеси с НП Al приводит к изменению не только характера горения, но и состава продуктов: горение протекает в 1 стадию, хотя легко инициируется. Первая стадия имеет продолжительность более 300 с, затем горение прекращается после 1 стадии, что, вероятно, связано с образованием значительных количеств оксида бора, блокирующего развитие процесса. Частицы Al и продукты их неполного окисления покрыты оксидом бора, либо продукты горения в этом случае рентгеноаморфны. Продолжительная 1 стадия горения смеси НП Al с 50 % бора свидетельствует о том, что для смеси НП (Al+B) 4 г добавка 50 % бора является граничной для перевода горения в двухстадийный режим. Спек продуктов горения в разрезе выглядит следующим образом: внутренняя часть спека – белого цвета и покрыта черной оболочкой. Внутренняя и внешняя части спека были проанализированы на РФА:

Части спека	Основная фаза продуктов горения (по рентгенограмме)	Сопутствующие фазы в порядке убывания интенсивностей 100 %-ных рефлексов
Внутренняя	BN	AlN, AlON, Al
Внешняя	B ₂ O ₃	Al, 9Al ₂ O ₂ *2B ₂ O ₂ , α-Al ₂ O ₃ , Al, AlN

Таким образом, при горении образца НП (Al+50 %B) более легколетучие компоненты сконденсировались на поверхности (B₂O₃, Al), а нитриды стабилизировались внутри спека (BN, AlN). Это косвенно указывает на присутствие газовой фазы при горении: легколетучие компоненты конденсируются в зоне более низких температур (на поверхности и у подложки). Кроме того, для фазы AlN, входящей в состав «оболочки» на рентгенограмме наблюдается рефлекс $2\theta=36,06^\circ$ с аномально высокой интенсивностью, что указывает на анизотропию кристаллов AlN [275].

Содержание добавки 50% НП бора в смеси с НП Al (m=4 г) является пороговым для перехода в двухстадийный режим горения. При больших концентрациях образцы горят в 1 стадию: в продуктах горения стабилизируется фаза нитрида бора в качестве основной. Образец с добавкой 40 % бора горит в 2 стадии, но в продуктах присутствует значительное количество оксида бора и шпинели 9Al₂O₂·2B₂O₂. В образце присутствуют многие фазы, известные для системы Al-B-N-O, за исключением боридов алюминия и нитрида бора. При горении смеси НП (Al + 15 % B) бора весь бор, вероятно, сгорает в газовой фазе: на рентгенограммах не обнаруживаются соединения бора. При добавлении к НП Al более 50 % НП бора имеет место одностадийное горение. Про-

дукты горения образцов состоят из оксида бора и недогоревшего Al. На рентгенограммах продуктов горения нитриды алюминия и бора отсутствуют, т. е. они могут формироваться только на второй стадии горения. Увеличение содержания бора до 80 % в смеси с НП Al приводит к изменению не только характера горения, но и состава конечных продуктов горения (табл. 4.7): процесс горения легко инициируется, но протекает в 1 стадию. Первая стадия горения имеет продолжительность более 300 с, чего не наблюдалось при горении ни на одном образце с меньшим содержанием бора. Горение образца (НП Al+80 % B) прекращается после первой стадии, что, связано с образованием значительных количеств оксида бора, блокирующего развитие процесса.

Фазовый состав продуктов сгорания НП Al в различных условиях приведен на рис. 4.4. Область синтезированных композиций отвечает составам $AlN - Al_2O_3 - (1-15 \% \text{ мас.})Al$.

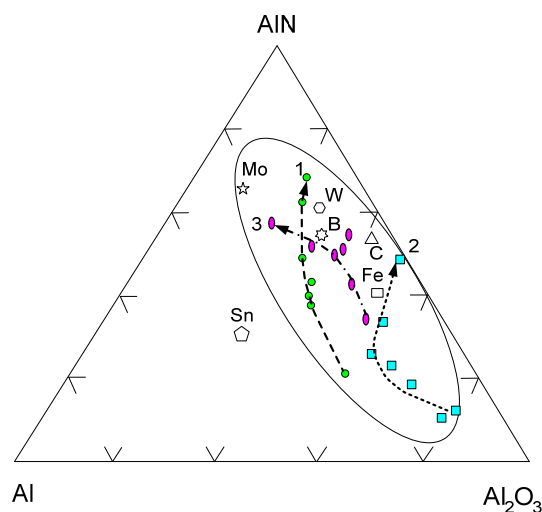


Рис. 4.4. Диаграмма фазового состава продуктов сгорания нанопорошков Al в воздухе: 1 – сжигание на открытом воздухе, 2 – сжигание AlH_3 , 3 – сжигание в замкнутом объеме при начальном давлении 0,1 МПа, влияние добавок Sn, Mo, W, Fe, C, B. Пунктирными стрелками показано изменение фазового состава при увеличении массы образцов

4.3. Горение нанопорошков алюминия в смесях с микронными порошками АСД в воздухе и синтез AlN

Горение микронных порошков Al в высокотемпературных окислительных средах подробно изучено [3]. Температура воспламенения микронных частиц Al в атмосфере воздуха существенно превышает температуру плавления Al ($660\text{ }^\circ\text{C}$) и близка к температуре его кипения ($2520\text{ }^\circ\text{C}$), а степень превращения в продукты окисления невелика (имеет место недогорание).

В разделах 4.1–4.2 приведены результаты исследований по горению смесей НП Al с добавками различных НП металлов и неметаллов и НП Al с НП бора. В этих исследованиях использовались порошки разных веществ с приблизительно одинаковой дисперсностью (площадь удельной поверхности $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$). Продолжением этих работ является изучение совместного горения порошков различной дисперсности одного металла – Al. Требуется уточнения вопрос о связи дисперсности порошков Al и нитридообразования: является ли оно характерным только для НП Al или нитриды при горении в воздухе могут образовывать и микронные порошки.

НП Al и микронные порошки Al различаются по размерам частиц и содержанию металла (глава 2). Смеси готовили механическим перемешиванием сухих порошков. Эксперименты проводили при фиксированной массе навесок $m = 3 \text{ г}$ в диапазоне концентраций НП Al в смесях от 0 до 100 % мас. При содержании НП Al в смеси с АСД-1 менее 10 % мас. инициирование горения затруднено.

Горение в воздухе образцов смесей порошков (НП Al + АСД-1) и (НП Al + АСД-4) с различным содержанием НП Al, как и в случае с НП Al без добавок, протекает в две стадии. Визуальные наблюдения процесса горения показали, что длительность первой стадии горения растет с увеличением содержания микронных порошков в исходных смесях. Причем в случае порошка АСД-1 длительность первой стадии процесса горения больше, чем в случае смесей с АСД-4. Состав конечных продуктов горения образцов определяли с помощью химического анализа на содержание AlN (в пересчете на связанный азот по методу Кьельдаля) (рис. 4.5) и рентгенофазового анализа (ДРОН-3.0, CuK_α -излучение). Продукты горения смеси (НП Al + 20 % мас. АСД-4) различаются по морфологическим характеристикам и представляют собой совокупность субмикронных игл, формирующихся из газовой фазы и дендритных кристаллов, образующихся из расплава (рис. 4.6). Дендритные кристаллы образуются, в частности, на внутренней поверхности сгоревшей частицы АСД-4.

По данным РФА, в конечных продуктах горения смесей (НП Al + АСД) содержатся фазы (в порядке увеличения содержания в образцах): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlON, AlN, Al. В отличие от состава НП Al без добавок, преобладающей фазой является металлический Al: для массивных частиц порошков АСД, наряду с их горением существенную роль играют конкурирующие процессы плавления и спекания. Зависимость содержания AlN в продуктах горения (рис. 4.5) от содержания АСД в исходных смесях имеет два характерных участка: от 10 до 70 % мас. АСД (участок 1) и выше 70 % мас. (участок 2). Первый участок на рис. 4.5 представляет собой плато, то есть при увеличении содержания порошков АСД в смеси от 10 до 70 %

мас. выход AlN практически не снижается. Такой характер зависимостей AlN от АСД показывает, что микронные порошки практически наравне с НП Al участвуют в процессе нитридообразования, хотя самостоятельно порошок АСД-1 не горит «в слое». При дальнейшем увеличении содержания АСД в смеси наблюдается снижение выхода азотсодержащих продуктов: по-видимому, при увеличении содержания АСД в исходных смесях более 70 % мас. толщина прослоек НП Al становится меньше критического значения и они не обеспечивают достаточной внутренней теплоизоляции. Кроме того, величина теплового потока, идущего из зоны окисления НП Al становится недостаточной для прогрева до температуры воспламенения более крупных частиц АСД-1 и АСД-4. В результате действия этих факторов резко снижается выход AlN .

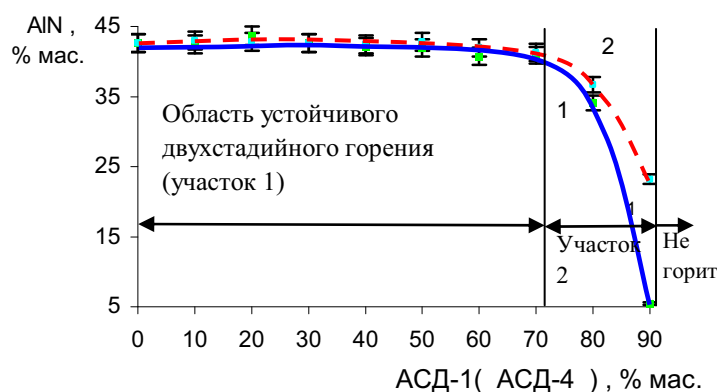


Рис. 4.5. Содержание AlN в продуктах сгорания в зависимости от содержания порошков АСД-1 (1) и АСД-4 (2) в исходных смесях с нанопорошком алюминия

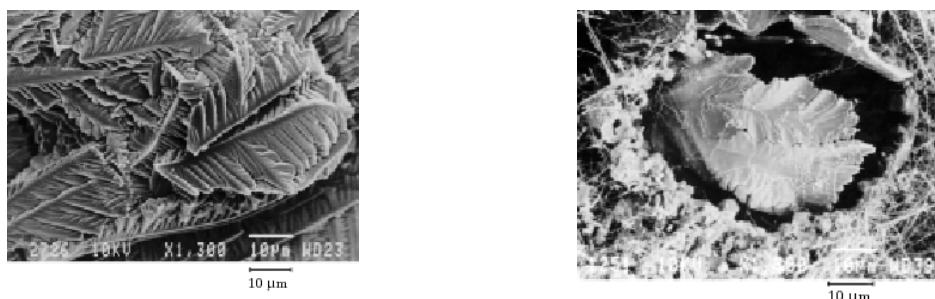


Рис. 4.6. Фотографии продуктов сгорания порошка АСД-4 с добавкой 20 % мас. НП Al ($\times 1300$)

Процесс горения смесей АСД с НП Al можно схематично представить следующим образом. Под действием начального теплового импульса сначала воспламеняется НП Al . НП имеют структуру аэрогеля и низкую теплопроводность [331]. Вследствие этого тепло, выделяющееся при горении прослоек НП Al , за счет низкой теплопроводности смеси разогревает

близлежащие частицы АСД до температуры воспламенения. Горение частиц НП А1 обеспечивает вовлечение АСД порошков в процесс горения. Предложенная схема процессов подтверждается результатами электронной микроскопии: значительная доля частиц порошков АСД при горении газифицируется, образуя AlN, хотя имеет место плавление А1 (при этом образуются дендритные кристаллы), и, следовательно, недогорание.

Таким образом, состав продуктов горения смесей порошков НП А1 и АСД до 70 % мас. в воздухе протекает в двухстадийном режиме аналогично НП А1 без добавок. При горении образцов НП А1 с АСД увеличивается длительность первой стадии горения, что связано с более высокой температурой воспламенения АСД порошков и с более низкой скоростью горения смесей. Содержание связанного азота в продуктах горения смесей (НП А1+АСД) существенно снижается при концентрации НП А1 в смеси менее 20 % мас.: существенную роль при этом играют конкурирующие с горением процессы спекания и недогорания АСД-порошков. Порошки АСД-1 и АСД-4 участвуют в нитридообразовании при горении в воздухе наряду с НП А1, но с меньшими скоростями.

4.4. Контрольные вопросы к главе 4

1. Влияние добавок на процессы нитридообразования при горении нанопорошков алюминия.
2. Связь вида добавки и выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания.
3. Влияние добавки бора на процессы нитридообразования при горении нанопорошков алюминия.
4. Связь температуры горения и выхода нитридов в продуктах сгорания.
5. Синтез нитрида бора при горении.
6. Влияние дисперсности металла на нитридообразование при его горении в воздухе.
7. Морфология продуктов сгорания.

5. ГОРЕНИЕ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ И ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

5.1. Процессы нитридообразования при горении микронных порошков алюминия, титана и циркония

Существующие промышленные методы синтеза нитридов не обеспечивают высоких выходов целевого продукта, во всех методах в качестве азотирующего реагента используется чистый азот или аммиак, а примеси кислорода недопустимы (глава 1). Использование НП Al позволяет проводить синтез нитридов в воздухе, но остаются дорогостоящим сырьем для получения керамических материалов [332,333], поэтому в работе предложены микронные порошки для синтеза нитридов сжиганием в воздухе. Синтез керамических нитридных порошков осуществлялся из микронных порошков металлов Al, Ti, Zr. При сгорании микронных порошков металлов в конечных продуктах синтеза в качестве основной фазы синтезируются нитриды, а также оксиды соответствующих металлов. По кинетическим характеристикам процесса синтеза микронные порошки практически не уступают НП – общая длительность синтеза в воздухе при атмосферном давлении не превышает 1–2 минут.

Режимы горения микронного порошка алюминия марки ПАП-2 аналогичны горению НП Al: после локального инициирования горения нихромовой спиралью по поверхности образца распространялась тепловая волна от точки воспламенения к периферии образца – первая стадия (низкотемпературная). Затем наблюдалось возникновение яркого свечения, температура образца самопроизвольно увеличивалась – вторая стадия (высокотемпературная). После того, как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал. Время горения образцов микронного порошка алюминия при небольших массах образцов до 6 г резко увеличивалась с ростом массы, а для образцов большей массы – незначительно. На термограммах (рис. 5.1) хорошо видна стадийность горения порошка ПАП-2. На первой стадии горения ($\tau=0 \div 75\text{с}$) максимальная температура поднимается не выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, а светимость – не более 35 отн.ед. Окончание первой стадии горения и резкое увеличение скорости процесса обусловлено плавлением металла (вторая стадия). На второй стадии температура достигала $1750\text{ }^\circ\text{C}$, а светимость – 85 отн.ед.

По данным рентгенофазового анализа состав продуктов сгорания порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами: AlN

(JCPDS 25-1133), $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (JCPDS 36-0050), Al (JCPDS 04-0787), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 46-1212). Продукты синтеза оксинитридной шихты из микронного порошка алюминия марки ПАП-2 представляют собой волокнистые нитевидные кристаллы с диаметром до 1 мкм и длиной до 20 мкм (рис. 5.2).

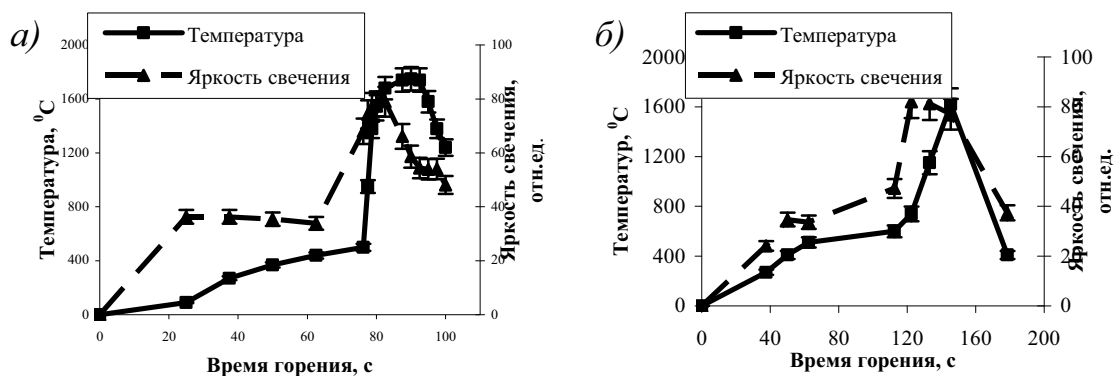


Рис. 5.1. Термограммы процесса горения микронного порошка алюминия марки ПАП-2, а) $m=0,66\text{г}$ ($M=0,025\text{моль}$), б) $m=2,7\text{г}$ ($M=0,1\text{моль}$)

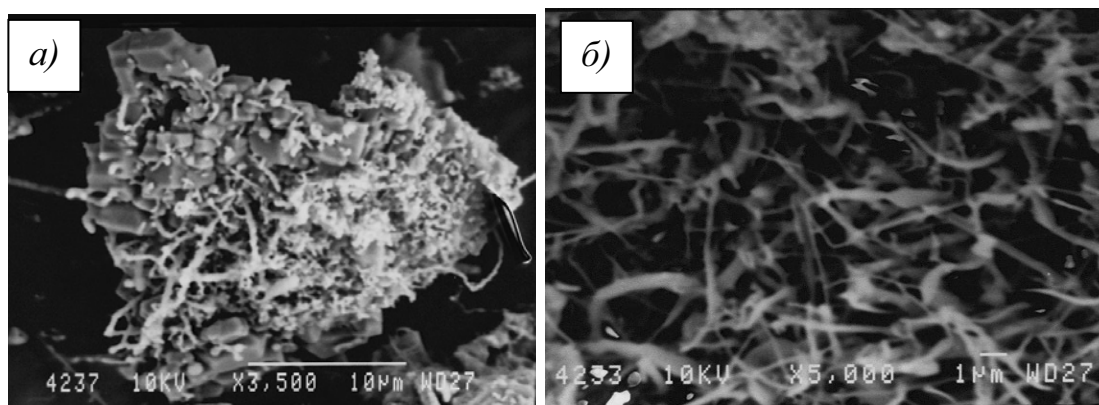


Рис. 5.2. Микрофотографии продуктов сгорания микронного порошка алюминия марки ПАП-2 на воздухе, а) $\times 3500$, б) $\times 5000$

Зависимость содержания металлического алюминия от исходной массы (рис. 5.3, а) имеет минимум в области 3–4 г. Зависимость содержания связанного азота в продуктах синтеза в воздухе проходит через максимум также в области масс образцов 3–4 г (рис. 5.3, б). Сравнивая зависимость содержания нитрида (рис. 5.3, б) с зависимостью содержания связанного азота и зависимостью содержания металлического алюминия (рис. 5.3, а) можно сделать вывод, что зависимость содержания связанного азота (по Кьельдалю) и содержания нитрида (по РФА) изменяются симбатно, а содержание металлического алюминия от массы ис-

ходных образцов – антибатно. Такая закономерность связана с тем, что для образцов $m=2-3$ г при горении в свободнонасыпанном состоянии создаются оптимальные условия (скорость горения, теплоотвод, скорость потока воздуха), для того, чтобы прореагировало большее количество металлического алюминия с выходом AlN.

Процесс **горения порошков циркония** отличался от процесса горения алюминия. После локального инициирования процесс горения моментально охватывал весь конический образец, наблюдалось возникновение яркого белого свечения, температура образца увеличивалась за (0,1–0,2 с). Первой (низкотемпературной) стадии горения практически не наблюдалось (рис. 5.4).

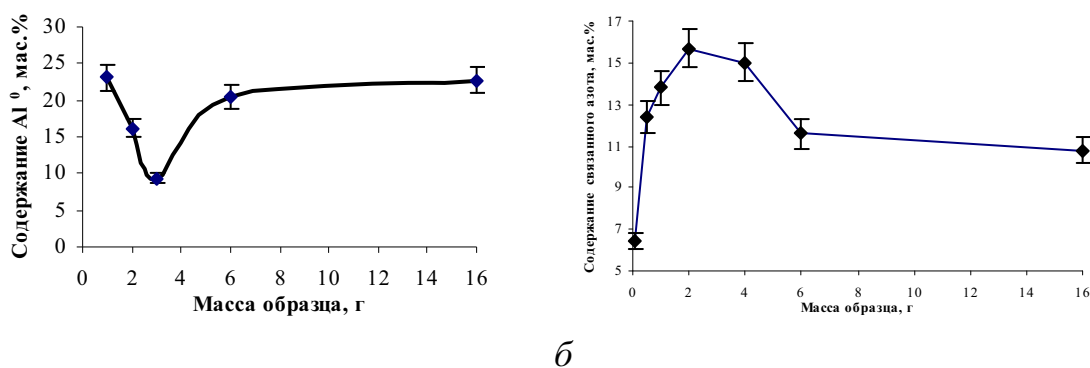


Рис. 5.3. Содержание металлического алюминия (а) и связанного азота (б) в продуктах сгорания образцов порошка ПАП-2 различной массы

Такой характер горения порошка циркония связан с наводораживанием его при хранении. При инициировании происходило выгорание водорода, температура резко повышалась, и образец, минуя первую стадию (низкотемпературную) сразу переходил во вторую стадию (высокотемпературную). Время горения микронного порошка циркония марки ПЦрК-3 увеличивалось с ростом массы образцов. Режимы горения образцов разной массы аналогичны. Для образца $m=4,55$ г максимальная температура достигала 15300 °С, а яркость свечения – порядка 89 отн.ед., и для образца $m=9,1$ г максимальная температура составляла 1470 °С, а яркость свечения – порядка 96 отн.ед. По данным рентгенофазового анализа состав продуктов сгорания образцов микронного порошка циркония представлен следующими основными фазами: ZrN (JCPDS 35-0753), Zr (JCPDS 05-0665), ZrO₂ (JCPDS 13-0307) в форме бадделита.

Интенсивность рефлексов ZrN увеличивалась с ростом массы до 2 г, при этом содержание нитрида циркония было максимально, а содержание недогоревшего циркония минимально. Для образцов массой

больше 2 г не происходило значительного изменения рефлексов нитрида циркония в продуктах сгорания.

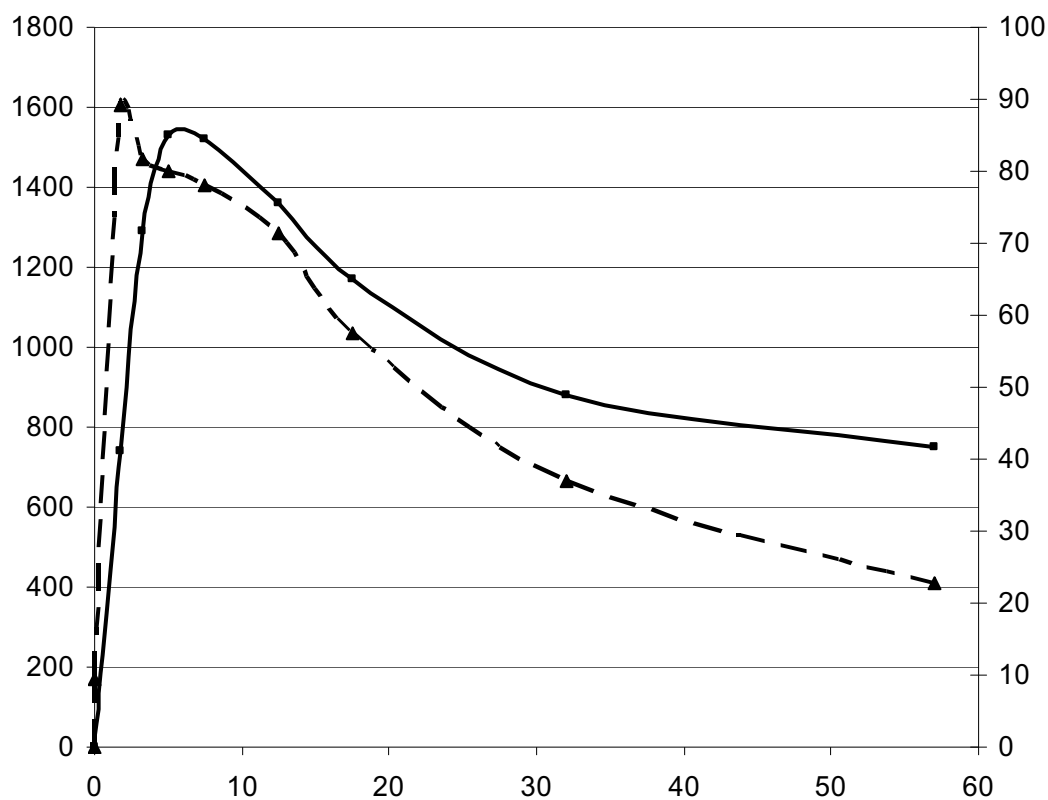
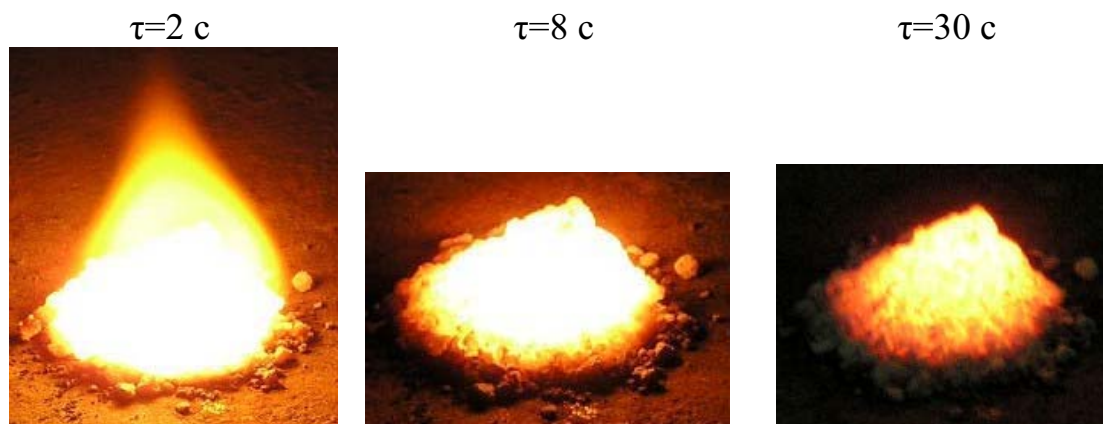


Рис. 5.4. Типичная осциллограмма и покадровая фотосъемка процесса горения порошка циркония в воздухе ($m=2$ г)

По данным электронно-микроскопических исследований продукты сгорания микронного порошка циркония марки ПЦрК-3 (рис. 5.5) представляют собой оплавленные агрегаты размером 3-10мкм. В то время как частицы микронного порошка циркония марки ПЦрК-3 пред-

ставляли собой агломераты объемной, неправильной, вытянутой формы с размером 3–10 мкм (глава 2), продукты синтеза имели структуру высокопористой губки (рис. 5.5), сформировавшейся, по-видимому, из расплава. В продуктах горения не зафиксировано твердых растворов, которые могут образовываться при горении циркония в азоте [334]. Процесс **горения порошков титана** имел особенности по сравнению с горением порошка алюминия. На зависимости времени горения образцов от их массы присутствует максимум для образца массой 0,5 г: резко уменьшалось время горения. При дальнейшем увеличении массы время горения практически не изменялось. Для образца $m=2,4$ г максимальная температура достигала 1350 °С (рис. 5.6), а яркость свечения составляла 83 отн.ед., для образца $m=4,8$ г максимальная температура составляла 1300 °С, а яркость свечения –89 отн.ед. По данным рентгенофазового анализа состав продуктов сгорания микронного порошка титана марки ПТМ представлен основными фазами: TiN (JCPDS 06-0642), Ti (JCPDS 05-0662), TiO₂ (JCPDS 21-1276) в виде рутила. Из рис. 5.7 видно, что содержание нитрида титана начинало расти с увеличением массы образца до 2 г, при этом содержание нитрида титана достигало максимального значения, а содержание недогоревшего металлического титана было минимально. С увеличением массы образцов содержание нитрида титана менялось незначительно. Это объясняется тем, что для образцов более 2 г процесс горения протекал в условиях, близких к стационарным.

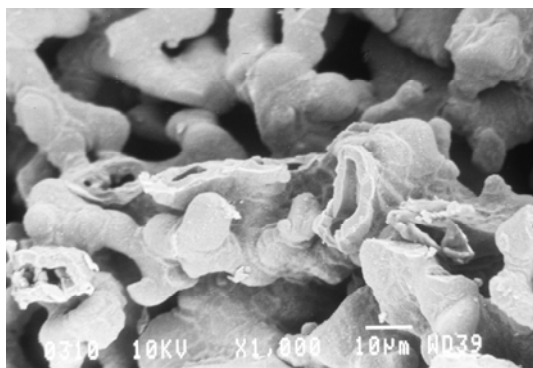


Рис. 5.5. Микрофотография продуктов сгорания микронного порошка циркония в воздухе, $\times 1000$

По данным электронно-микроскопических исследований продукты сгорания микронного порошка титана (рис. 5.8) представляют собой частицы осколочной формы с размерами поверхности 10×15 мкм, в то время как исходный порошок титана представлял собой ограниченные частицы объемной неправильной формы, длины граней составляли 10–30 мкм. Образование твердых растворов титана в азоте [335] не зафиксировано, что связано с формированием зоны догорания, пребывая в которой продукты горения имеют достаточное время для фазообразования и кристаллизации. Оксиды циркония и титана присутствуют в продуктах горения в следовом количестве (по данным рентгенофазового анализа).

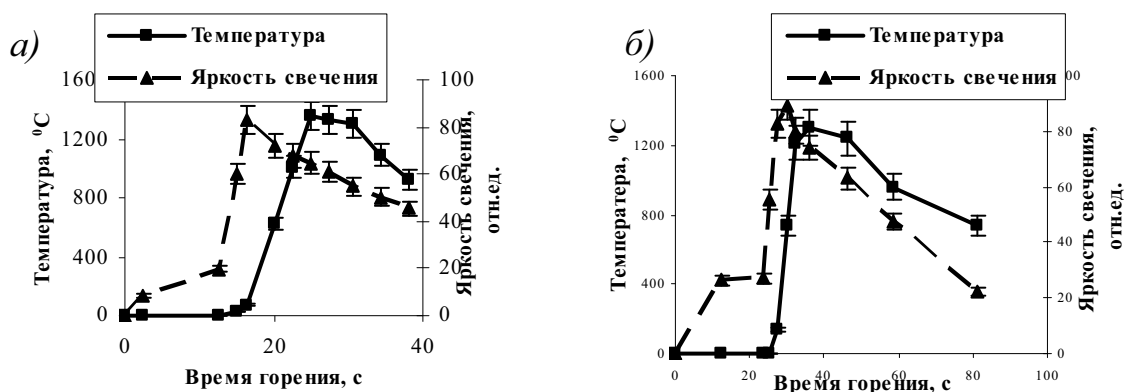


Рис. 5.6. Термограммы процесса горения порошка титана ПТМ различной массы: а) 2,4г ($M=0,5$ моль), б) 4,8г ($M=0,1$ моль)

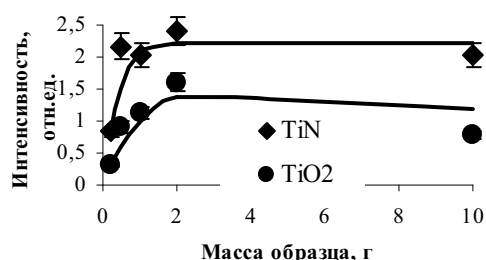


Рис. 5.7. Зависимость относительной интенсивности максимальных рефлексов нитрида и оксида титана от массы образцов

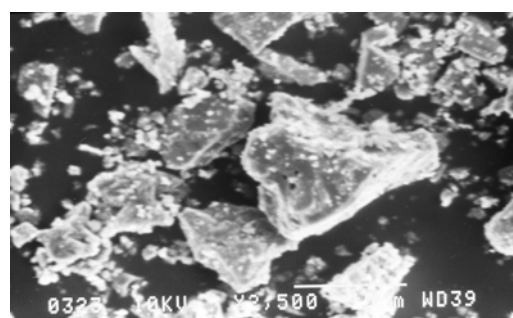


Рис. 5.8. Микрофотография продуктов сгорания микронного порошка титана марки ПТМ в воздухе ($\times 2500$)

Для исследования механизма проводили эксперименты по закалке образцов путем быстрого (в течении 1 с) прекращения доступа газообразного окислителя. Закалка горящих образцов осуществлялась путем их раздавливания между массивными металлическими пластинами на разных стадиях процесса горения (рис. 5.9). При закалке горящих образцов ПАП-2 через 50 с после инициирования на первой (низкотемпературной) стадии горения, по данным рентгенофазового анализа нет рефлексов, соответствующих нитриду или оксинитриду алюминия, а присутствовали рефлексы металлического алюминия и γ - Al_2O_3 (рис. 5.10). На второй (высокотемпературной) стадии (60–90 с) кроме рефлексов, соответствующих металлическому алюминию и оксиду алюминия, появлялись рефлексы AlN и оксинитрида алюминия. С увеличением времени горения в пределах второй стадии происходило увеличение интенсивности рефлексов нитрида и оксинитрида, также незначительно возрастала интенсивность рефлексов оксида алюминия, интенсивность рефлексов Al уменьшалась. На третьей стадии (остывание) интенсивность рефлексов Al начинала уменьшаться, как и интенсивность рефлексов соответ-

вующих нитриду алюминия, вероятно, происходило их доокисление. Содержание оксида и оксинитрида практически не менялось.

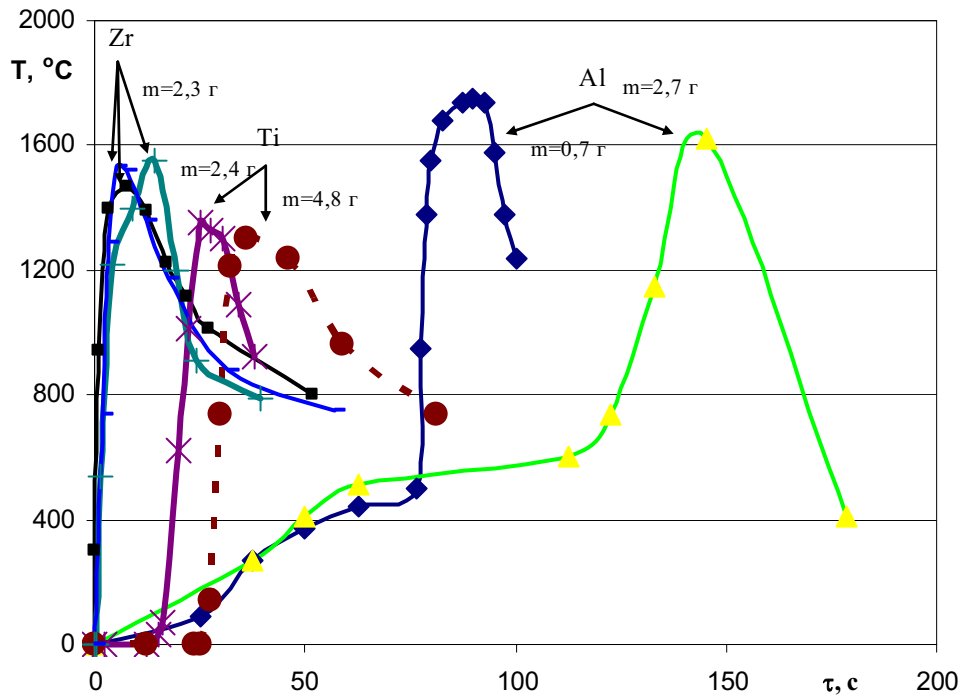


Рис. 5.9. Зависимость температуры горения образцов микронных порошков циркония, титана и алюминия различной массы от времени горения

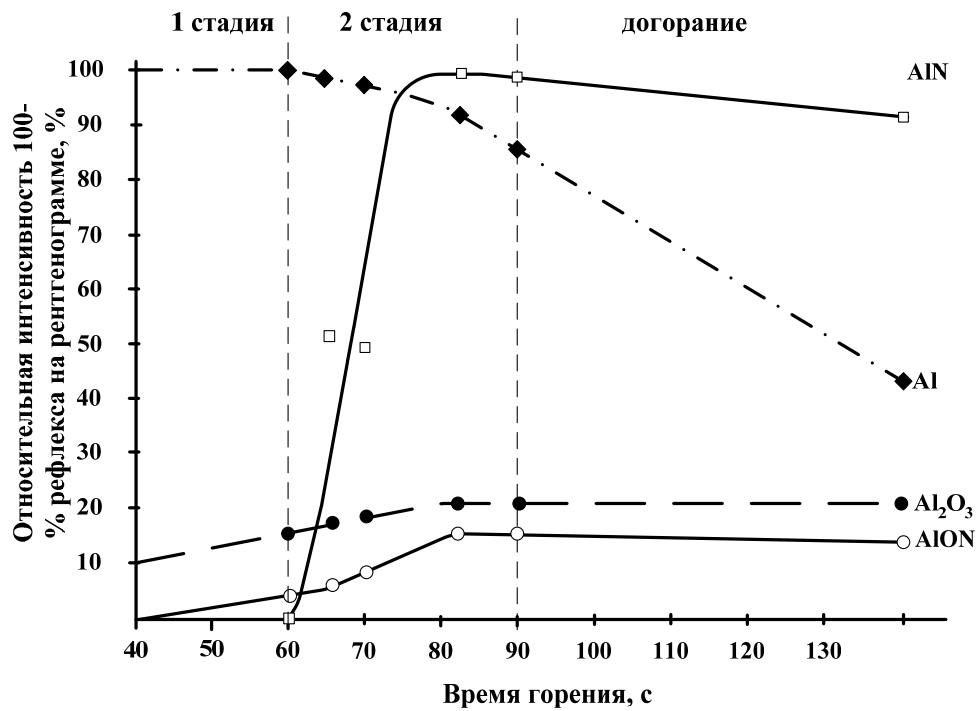


Рис. 5.10. Зависимость фазового состава образцов микронного порошка алюминия от времени их горения в воздухе

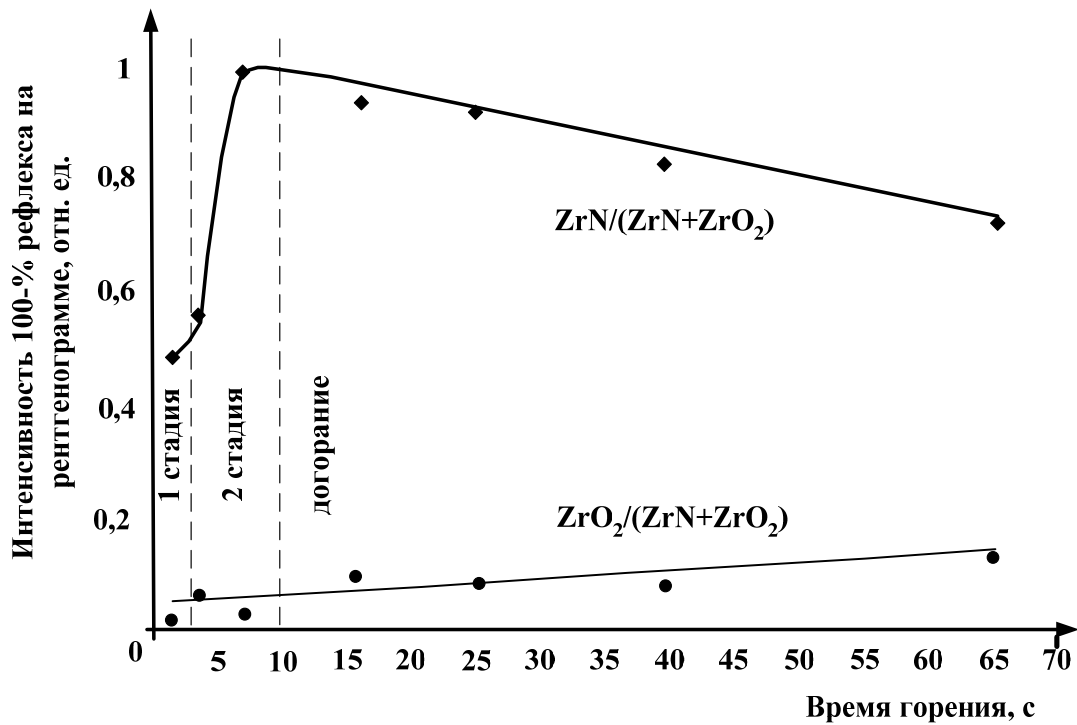


Рис. 5.11. Зависимость фазового состава образцов микронного порошка циркония от времени их горения в воздухе

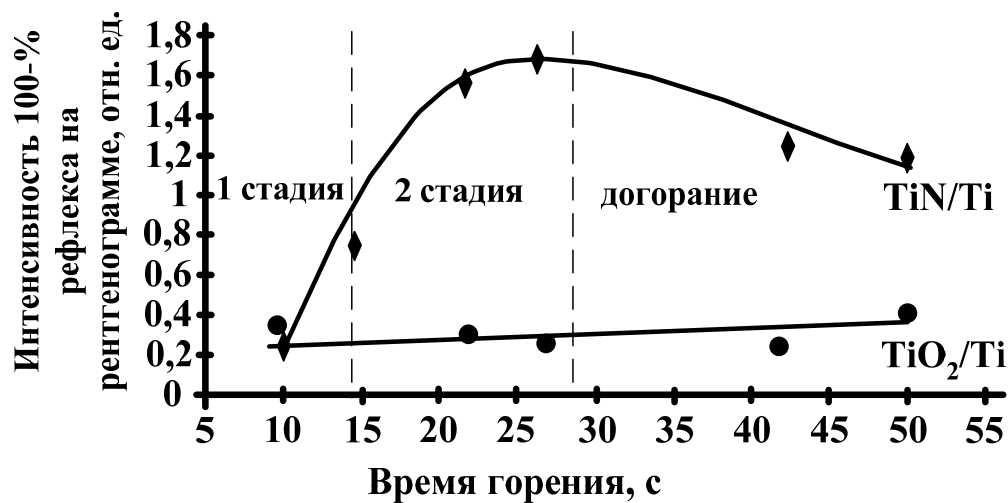


Рис. 5.12. Зависимость фазового состава образцов микронного порошка титана от времени их горения в воздухе

Для всех трех исследованных металлов (рис. 5.10–5.12) максимальное содержание нитридов в образцах зафиксировано в конце второй стадии горения, то есть в зоне максимальных температур горения образца и при максимальной скорости выгорания воздуха.

5.2. Горение смесей «микронный порошок алюминия-нанопорошок оксида алюминия» и синтез оксинитрида алюминия

Оксинитрид алюминия как материал устойчивый к окислению, более предпочтителен, чем AlN в высокотемпературных электронных устройствах [336–337]. Промышленный синтез оксинитрида алюминия осуществляется в чистом азоте или вакууме при высокотемпературном спекании AlN и Al₂O₃ [338] или в процессе карботермии. В работе [339] сообщается, что при добавке MgO (<10 мас. %) в исходную смесь (Al₂O₃+C) и последующем карботермическом азотировании в течение 2 часов в азоте при 1600 °С, в продуктах реакции рефлекс AlON являются самыми интенсивными. Такой метод синтеза AlON требует очень чистого азота (содержание кислорода – 7 р.р.м.), высоких температур (1400–1600 К) и MgO в качестве стабилизатора.

В главах 2-4 показано, что для синтеза AlN в процессе горения в воздухе используется высокодисперсный алюминиевый порошок ($a_s \sim 100$ нм), то есть, представляет интерес экспериментальная проверка возможности синтеза AlON в аналогичных условиях.

Для НП Al низкая температура воспламенения – следствие локализации теплового разогрева в отдельной частице и в объеме НП Al из-за низкого теплоотвода от горящего образца в окружающую среду. Поэтому было сделано предположение о возможности локализации тепловыделения и достижения температуры воспламенения частиц порошка АСД-4 при увеличении толщины пленки оксида алюминия на частицах. Порошок АСД-4 подвергался длительному прогреву при 200 °С в атмосфере сухого воздуха. После такого прогрева содержание металла в порошке снизилось до 86 % мас. и его горение инициировалось с помощью нихромовой спирали. Кроме того, с целью дополнительной теплоизоляции частиц друг от друга, «свежий» порошок АСД-4 смешивался с НП γ -Al₂O₃ (площадь удельной поверхности 252 м²/г), содержание остаточного алюминия ~ 3 % мас. Смеси АСД-4 с нанопорошком оксида алюминия готовили в сухом виде механическим способом. Исследования проводились в диапазоне концентраций АСД-4 в смеси 5–100 % мас. при фиксированной массе образца $m = 10$ г.

В данной работе в качестве исходного сырья для синтеза использовался микронный порошок АСД-4, нанопорошок γ -Al₂O₃ и воздух (табл. 5.1). Конечные продукты сгорания были изучены с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического и химического анализов по методу Кьельдаля на содержание связанного азота. Электронно-микроскопический анализ позволил выявить структуру и состав фрагментов исходных порошков и конечных продуктов.

Таблица 5.1

Физические свойства алюминиевого порошка и НП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Порошок	Параметр			
	Средний размер частиц, мкм	Содержание металлического алюминия, % мас.	Насыпная плотность г/см ³	Форма частиц
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,05	1,5	0,06	хлопьевидные
Al (АСД-4)	10,0	98,5	0,9	сферические

Для работы было взято три статистически изученных порошкообразных образца постоянной массы (~10 г) для каждого состава Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После локального воспламенения, наблюдали визуально нестационарный одно- или двухстадийный процесс горения (табл. 5.2).

Визуально наблюдаемые волны горения красного цвета проходили по поверхности образца на первой стадии горения от точки воспламенения аналогично волнам горения высокодисперсного порошка алюминия.

После первой стадии наблюдалось быстрое увеличение температуры для образцов 5–10 (табл. 5.2), сопровождаемое ярким свечением белого цвета (стадия 2). После того, как основная часть алюминия прореагировала, образец быстро остывал. С увеличением содержания Al в начальных смесях от 10 до 30 % мас. процесс горения имеет «пульсирующий» характер и происходит без высокотемпературной стадии (белая люминесценция).

Таблица 5.2

Характеристики горения смесей Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ массой 10 г

№	Массовые соотношения АСД-4/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Количество стадий	Характер процесса	Основная фаза продуктов сгорания
1	5/95	–	Не инициируется	–
2	10/90	Одна	Пульсирующее горение	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
3	40/60	Две	Яркое белое свечение	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$
4	50/50			$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$
5	60/40			$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, AlN
6	70/30			AlN
7	80/20			AlN
8	90/10			Al
9	95/5	Одна		Al
10	100/0	–	Не инициируется	–

Рентгенофазовый и химический анализ показали, что гомогенизированные конечные продукты состояли из непрореагировавшего алюминия (JCPDS 04-0787), AlN (JCPDS 25-1133), оксинитрида алюминия (Al₃O₃N, JCPDS 36-0050) (рис. 5.13) и оксида алюминия (α -Al₂O₃, JCPDS 46-1212). Исходный γ -Al₂O₃ полностью переходит в α -Al₂O₃ даже при одностадийном горении, т. е. температура уже на первой стадии превосходит 1200 °С. α -Al₂O₃ – основная фаза, содержащаяся в продуктах горения в диапазоне Al/ γ -Al₂O₃ = 0,1÷0,4. При следующих двух соотношениях Al/ γ -Al₂O₃ = 0,7 и 1,0 в качестве основной фазы образуется AlON. Область устойчивого формирования AlN наблюдалась в диапазоне Al/ γ -Al₂O₃=1,5÷4,0. Последние два соотношения показывают, что исходная смесь плохо реагирует с воздухом при высокой концентрации Al.

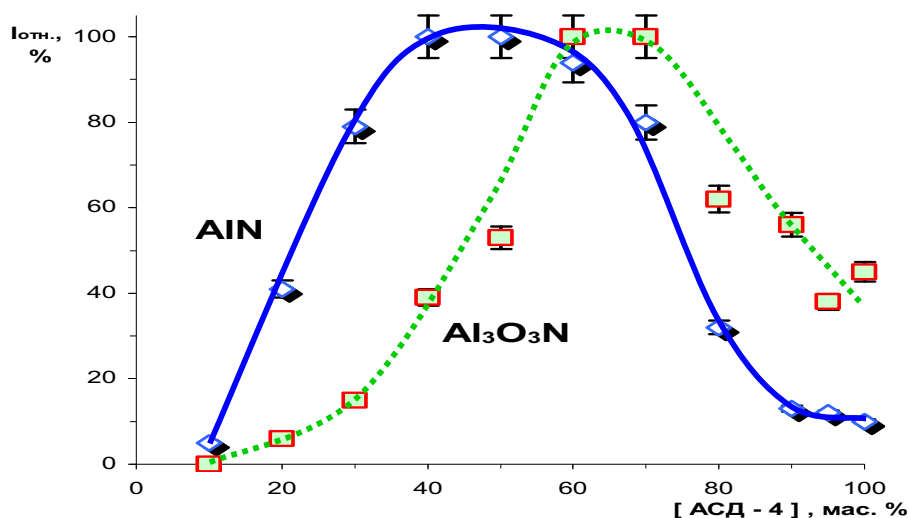


Рис. 5.13. Относительное содержание нитрида и оксинитрида алюминия в продуктах сгорания в зависимости от содержания порошка АСД-4 в исходной смеси с НП γ -Al₂O₃ (по данным рентгенофазового анализа)

Содержание связанного азота в гомогенизированных конечных продуктах изменяется от [N]= 0,2±0,1 % мас. для Al/ γ -Al₂O₃=0,1 до [N] =14,1±0,4 % мас. для Al/ γ -Al₂O₃=2,3 (рис. 5.14). Следует отметить, что зависимость содержания AlN (рис. 5.13) повторяет зависимость содержания связанного азота в конечных продуктах горения (рис. 5.14).

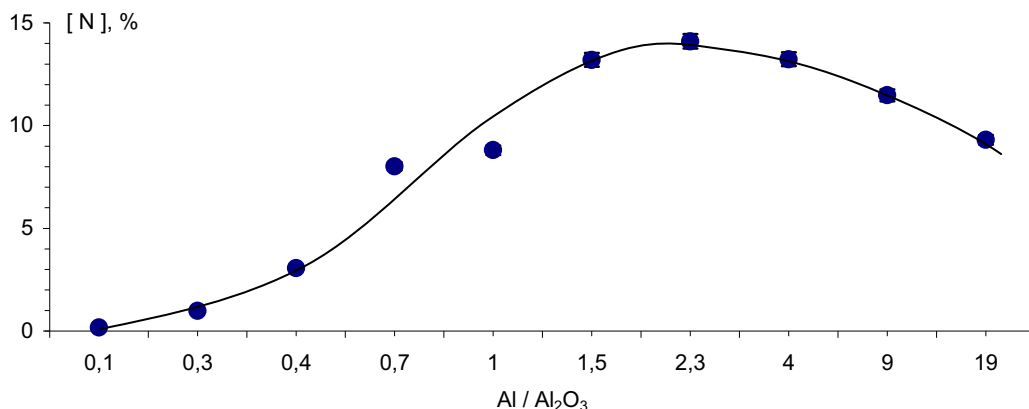
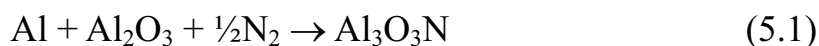


Рис. 5.14. Содержание связанного азота в конечных продуктах горения смесей Al/γ-Al₂O₃ в воздухе

При предварительном смешивании крупные алюминиевые частицы приобретают покрытие из слоя мелких оксидных частиц. Изолированные алюминиевые частицы воспламеняются в первую очередь. Распространение фронта горения воспламеняет большинство алюминиевых частиц, если предполагать, что фронт горения проникает через слои γ-Al₂O₃ и зажигает новые частицы алюминия. Кроме того, слой изоляции, состоящий из оксида алюминия, препятствует плавлению алюминия перед волной горения. В определенном диапазоне концентраций Al (Al/γ-Al₂O₃=0,7÷1,5), возможна реакция алюминия с азотом (5.1).



Если весь азот воздуха связывается в виде AlN (рис. 5.13 и 5.14, Al/γ-Al₂O₃=1,5÷2,3), содержание AlN должно быть [AlN]=40,5÷41,4 % мас. Конечные продукты горения алюминия с небольшими добавками γ-Al₂O₃ представляли собой спеки, внутри которых видны алюминиевые капли (Ø 0,5–1 мм), Для этих образцов процессы плавления алюминия играют существенную роль при горении. Содержание металлического Al в продуктах сгорания для этих образцов было максимально. Для смесей Al/γ-Al₂O₃=2,3÷4,0 содержание Al в продуктах горения резко сокращается и для образца с меньшей концентрацией Al это значение минимально: Al/γ-Al₂O₃=4,0, в то же время степень превращения алюминия в продукты высока.

Таким образом, сжигание смесей порошка АСД-4 и НП оксида алюминия в воздухе происходит в одну – или две стадии, аналогично горит высокодисперсный порошок алюминия без добавок. Определен диапазон

отношений $Al/\gamma-Al_2O_3 = 0,7 \div 1,5$ для формирования оксинитрида алюминия состава Al_3O_3N . Механизм синтеза AlN ($AlON$) при сжигании смесей, очевидно, схож с механизмом горения высокодисперсного порошка алюминия: подобные режимы горения и состав конечных продуктов. Порошок АСД-4 горит в воздухе в самоподдерживающемся режиме при снижении его теплопроводности за счет увеличения оксидной пленки на частицах и/или при разбавлении его нанопорошком оксида алюминия. Изменяя режим горения смесей (соотношение АСД-4/ НП Al_2O_3) возможно получение $AlON$ или AlN в качестве одного из основных продуктов.

5.3. Контрольные вопросы к главе 5

1. Нитридообразование при горении микронных порошков металлов в воздухе.
2. Температура горения микронных порошков металлов в воздухе.
3. Морфология продуктов сгорания.
4. Стадии горения и их связь с нитридообразованием.
5. Синтез оксинитрида алюминия при горении.

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ III-IV ГРУПП В ВОЗДУХЕ И ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

Наличие связанного азота в продуктах горения любых веществ, в том числе металлов, в воздухе закономерно, так как в составе воздуха содержится 79 % об. азота. Согласно термодинамическим расчетам, впервые выполненным в работе [79], при горении капли алюминия в воздухе достаточно высока вероятность образования и последующего догорания AlN как соединения, отражающего одновременное присутствие двух окислителей. В работе [83] при полуколичественной оценке показано, что конечные продукты горения алюминия в воздухе содержат 3–5 % связанного азота по отношению к содержанию связанного кислорода. К сожалению, в большинстве работ по горению металлов в воздухе исследовались, в основном, кинетические характеристики горения и не проводился анализ промежуточных и конечных продуктов, что обусловлено методическими трудностями в определении состава промежуточных соединений в жидкой и газовой фазах. Спектральные методы имеют небольшую точность, поэтому большинство исследований состава промежуточных соединений проводилось по косвенным характеристикам (например, температуре горения, яркости свечения и т. д.).

Формирование самостоятельных фаз нитридов в конечных продуктах горения металлов III–IV групп и бора является особенностью их горения в воздухе и предполагает, что в локальной области порошкообразного образца или на каком – либо отрезке времени горения происходит накопление только нитрида за счет химического связывания азота воздуха. При этом существенным является стабилизация больших количеств (более 50 % мас.) нитридов, то есть в условиях высоких температур происходит их капсулирование устойчивыми к окислению продуктами: в противном случае согласно термодинамическим данным, вероятно, происходило бы их доокисление. Полученные в данной работе экспериментальные результаты и термодинамический анализ дают основания предполагать образование нитридов на второй (высокотемпературной) стадии горения металлов в воздухе. На этой стадии происходят два разнонаправленных процесса: повышение скорости горения и температуры горения с одновременным понижением величины теплового эффекта. Например, энтальпия образования AlN в ~2,5 раза меньше, чем Al₂O₃ в расчете на 1 моль алюминия (табл. 6.1).

В главе 4 предложены добавки для повышения выхода AlN при горении порошков алюминия в воздухе при прочих неизменных условиях – давлении 1 атм., начальной комнатной температуре.

Таблица 6.1

Термодинамические свойства алюминия, бора, титана и циркония и их оксидов и нитридов

Соединение	Температура плавления, °С	Энтальпия образования, ΔH_f^{298} , кДж/моль	Стандартная энтропия, ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	Теплоемкость C_p , Дж/(моль·К)
B (т)	2074 3658 (кипен.)	0	6	11
B ₂ O ₃ (т)	450	-1255	54	63
B ₂ O ₂ (г)	–	-462		
BO(г)	–	+10		
BO ₂ (г)	–	-324		
α-BN (т)	3000	-251	15	20
Al (т)	660 2452 (кипен.)	0	28	24
α-Al ₂ O ₃ (т)	2044	-1675	51	79
γ-Al ₂ O ₃ (т)	–	-1657	53	83
AlO(г)	–	+67	218	31
Al ₂ O(г)	–	-144	257	51
Al ₂ O ₂ (г)	–	-406	280	61
AlN (т)	2430 (возг.)	-319	20	30
Ti (т)	1671 3260 (кипен.)	0	31	25
TiO (т)	1780	-526	35	40
Ti ₂ O ₃ (т)	1842	-1518	77	96
TiO ₂ рутил (т)	1870	-944	50	56
TiO ₂ анатаз (т)	–	-939	50	56
TiN _x (т)	2947	-323	30	37
Zr (т)	1855 4350 (кипен.)	0	39	25
ZrO ₂ (т)	2170	-1100	50	56
ZrN (т)	2990	-371	39	40

Таковыми добавками являются бор, вольфрам молибден и железо. Рост содержания AlN в конечных продуктах горения коррелирует с увеличением максимальной температуры горения образцов. Сжигание по-

рошков алюминия в замкнутом объеме не приводит к повышению выхода AlN в конечных продуктах. Причиной этого может быть снижение давления в камере и снижение скорости горения. При этом небольшое увеличение давления воздуха приводит к повышению выхода AlN, а увеличение концентрации азота в смеси с кислородом больше чем $N_2/O_2=4$, напротив, практически не способствует повышению выхода нитридов (глава 4). То есть, использование азота вместо воздуха нецелесообразно для синтеза нитридов и азотсодержащих порошков. Использование микронных порошков металлов вместо НП в качестве исходных реагентов не ухудшает условия для синтеза нитридов в воздухе. Вероятно, при сжигании порошков металлов в смесях с сильными окислителями в атмосфере воздуха или в факеле содержание AlN в продуктах сгорания будет значительно меньше, чем при сжигании порошков в слое, т. к. удельная концентрация кислорода и время пребывания частиц нитрида в зоне высоких температур в этом случае будет больше.

6.1. Причины стадийности горения порошков металлов в воздухе

Стадийность процессов горения порошков металлов наблюдается не только в атмосфере воздуха, но и при наличии только одного окислителя – кислорода, азота или, например, углекислого газа [3]. Наблюдаемое число стадий повышения-понижения температуры может превышать две (автоколебательный режим горения), что зависит от химической природы порошка, его насыпной плотности и давления газообразного окислителя. В этом случае наличие стадий может быть связано с формированием промежуточных соединений: бор и металлы III–IV групп, как, правило, имеют неустойчивые оксиды в низших степенях окисления. Структура волны горения алюминия в азоте, предложенная в работе [334, 340], включает появление зоны догорания – второй стадии горения алюминия в воздухе, что согласуется с данными по горению порошков металлов в воздухе (главы 3–5).

После первой стадии горения порошков металлов в воздухе при атмосферном давлении, содержание металла в образцах уменьшается на 2–7 % мас., т. е. происходит только поверхностное взаимодействие частиц с воздухом. По расчетам, количества теплоты, выделившегося при окислении 1 моля алюминия кислородом достаточно, чтобы нагреть до 660 °С и расплавить 63,5 моля алюминия (в адиабатических условиях) или довести до кипения 23,9 моля алюминия, то есть запас тепла при окислении более чем достаточен для формирования самоподдерживающегося процесса окисления на первой стадии. После первой стадии поверхностного горения в продуктах обнаружены следы связанного азота

(см. главу 3). Возможность перехода процесса горения во вторую стадию связана с величиной массы образца, с формой образца, насыпной плотностью порошков, которые определяют возможность самоподдерживающегося процесса горения.

Наличие второй (нитридообразующей) стадии горения в воздухе порошков металлов определяется плохой теплопроводностью свобод-нонасыпанных порошков – частицы имеют точечные контакты друг с другом, и, поэтому, для достаточно мелких частиц – от десятков и сотен нанометров до нескольких микрометров (порошки типа АСД-6, ПАП-2) тепло химической реакции горения не успевает отводиться, и практически полностью тратиться на плавление новых порций металла. Летучесть жидких металлов в присутствии их собственных оксидов увеличивается на порядки [3], газообразные промежуточные оксиды и расплав алюминия быстро реагируют с азотом, образуя нитриды.

Расчет количества воздуха, необходимого для горения металлов. Одним из наиболее значимых вопросов физико-химического моделирования нитридообразования при горении порошков металлов является способ подвода газообразного компонента к фронту горения. Результаты расчета количества воздуха, находящегося в порах цилиндрических порошкообразных образцов НП Al в зависимости от их пористости при атмосферном давлении и известном составе продуктов сгорания (рис. 6.1): остаточный металлический Al, нитрид и оксиды алюминия) приведены в табл. 6.2.

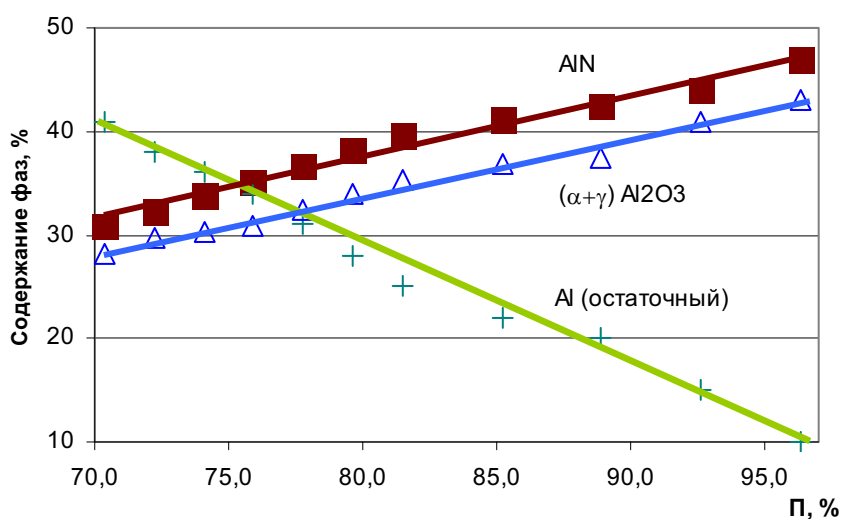


Рис. 6.1. Содержание фаз в продуктах сгорания прессованных таблеток НП Al в воздухе при P=1 атм. в зависимости от пористости исходных образцов

Из данных табл. 6.2 следует, что изначально в порах образца содержится от 1,5 % до ~2,0 % воздуха от требуемого количества. Следовательно, при горении воздух подводится к фронту горения путем фильтрации через продукты горения, т. к. пористый образец НП Al практически газонепроницаем, что было подтверждено ранее также для микронных порошков [315], поэтому подвод воздуха навстречу фронту горения через исходный порошок маловероятен. Расчет объема воздуха, содержащегося в порах цилиндрических образцов размером (диаметр 0,03 м, высота 0,008 м), которого было бы достаточно для полной реакции (табл. 6.3), показывает, что давление, необходимое для этого, составило бы 65,4 избыточных атмосферы (по уравнению Менделеева-Клапейрона).

Таблица 6.2

Расчетные значения количества воздуха, содержащегося в порах образца и фактически поглощенного при горении НП Al массой 3 г

Начальная пористость образцов, %	Начальная масса воздуха в порах таблетки, г	Начальный объем воздуха в порах таблетки**, л	Масса воздуха, фактически поглощенная при полном сгорании, г	Объем воздуха, фактически поглощенный при полном сгорании, л	Отношение массы воздуха в порах образца к фактически поглощенной при полном сгорании, %
96,3*	0,0224	0,0174	1,45	1,13	1,55
81,5	0,0190	0,0147	1,12	0,87	1,70
79,6	0,0185	0,0144	1,06	0,83	1,75
77,8	0,0181	0,0141	1,01	0,79	1,79
75,9	0,0177	0,0137	0,96	0,75	1,85
74,1	0,0172	0,0134	0,93	0,72	1,86
72,2	0,0168	0,0131	0,89	0,69	1,89
70,4	0,0164	0,0127	0,84	0,65	1,96

* свободнонасыпанный неуплотненный нанопорошок алюминия; ** плотность воздуха 1,286 кг/м³.

Таким образом, предположения о том, что при окислении и горении порошков алюминия на воздухе происходит выгорание кислорода, а затем реакция только с азотом [30], были бы справедливы только при сверхвысоких давлениях. Исследуемые цилиндрические образцы при полном сгорании поглощают 0,65–1,13 л воздуха, что в ~100 раз превышает количество воздуха в порах образца и исключает последовательное выгорание кислорода, а затем азота. Для других металлов и менее пористых порошков это соотношение еще выше. Процесс горения НП Al в воздухе протекает при свободном доступе (в потоке) обоих окислителей – кислорода и азота.

Таблица 6.3

Расчетные и экспериментальные значения количества воздуха, необходимого для сгорания порошков металлов при атмосферном давлении

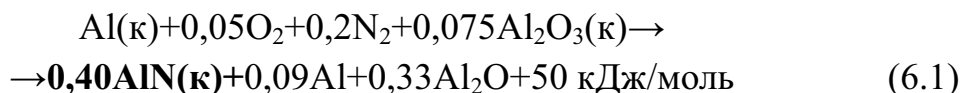
Исходный порошок (форма частиц)	$\rho_{нас},$ кг/м ³	$\rho_{ист},$ кг/м ³	Пористость П, %	Объем конического образца массой 3 г, л	Масса воздуха, фактически поглощенная при полном сгорании образца массой 3 г из расчета состава конечного продукта 40% нитрид + 40% оксид + 20% недогоревший металл, г	Отношение массы воздуха фактически поглощенной при полном сгорании к массе воздуха в порках образца	Давление, необходимое для реакции только за счет воздуха, со-держашегося в порках образцов, МПа
АСД-1 (сфера)	1600		40,7	0,019	1,450	76,3	24,7
АСД-4 (сфера)	900		66,7	0,033	1,450	43,9	8,5
ПАП-2 (чешуйки)	440	2700	83,1	0,068	1,450	21,3	3,3
НП А1 (сфера)	100		96,3	0,03	1,450	48,3	0,65
НП* В (сфера)	150	2350	93,6	0,02	6,762	338,1	4,7
НП W (сфера)	1220	19300	93,7	0,0025	0,689	275,6	3,8
Тi ПТМ (каплевидные)	1140	4505	74,7	0,0026	1,152	443,0	7,6
Zr ПЦрКЗ (каплевидные)	1860	6511	71,4	0,0016	0,609	380,6	6,8

6.2. Кинетические и термодинамические факторы в нитридообразовании при горении порошков алюминия в воздухе

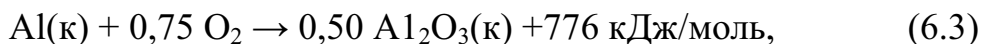
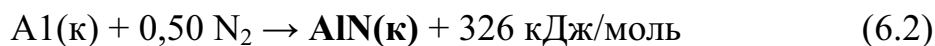
Анализ стадий горения показывает, что наиболее значимым источником теплоты при высокой температуре (более 2000 °С) является реакция окисления алюминия до Al_2O_3 . Нитрид, образующийся из газообразных продуктов, забирая тепло горения на себя, конденсируется и стабилизируется, покрываясь с поверхности оксидом или оксинитридом, устойчивыми при высоких температурах соединениями. Следовательно, механизм нитридообразования в воздухе связан с кинетическим торможением термодинамически разрешенных реакций окисления AlN . Последние публикации подтверждают экспериментальные данные по горению порошков металлов, полученные авторами: AlN обнаружен [341–345] при горении смесей порошков алюминия и графита, предварительно активированных в планетарной мельнице. В этой же работе приведены фотографии, отражающие двухстадийный процесс горения таких смесей в воздухе. Механизм образования AlN , предлагаемый авторами работы [345], требует существенной корректировки: они утверждают, что необходимым условием двухстадийности является образование CO_2 , но этот продукт приводил бы к сильной газификации и иным условиям горения. Кроме того, в главах 3–5 показано, что AlN в воздухе образуется и при отсутствии углерода и его соединений.

В работе [346], проведено исследование окисления порошкообразного лантана в воздухе при линейном нагреве. В качестве конечного продукта обнаружен LaN . Отмечается, что «...в условиях скоростного нагрева реакционное пространство вокруг образца обедняется по кислороду вследствие интенсивного взаимодействия, и металл, по существу находится в среде чистого азота». Но геометрически в объеме образца порошка при атмосферном давлении не может содержаться столько азота, чтобы сформировать нитрид: для этого объем азота должен быть значительно больше. То есть азот связывается путем фильтрации через слой продуктов горения, игольчатая структура которых характерна для продуктов СВС и других методов синтеза нитридов с участием газообразных промежуточных продуктов. При исследовании карботермического синтеза AlN , отмечается «при $T \geq 1400$ °С увеличивается вклад газофазных реакций, связанных, вероятно, с появлением субоксидов алюминия в газовой фазе, что приводит к формированию AlN в виде волокон...». В работе [347] приведены электронно-микроскопические фотографии частиц графитоподобного BN , полученного с помощью карботермического синтеза. Структура продуктов такого азотирования аналогична структуре продуктов горения НП Al в воздухе.

В рамках модели горящей капли алюминия в работе [348] сделан расчет, в котором определялись скорость горения капли алюминия и скорость накопления или исчезновения конденсированного оксида Al_2O_3 , и AlN на поверхности горящей капли. При горении капли в смеси кислорода с азотом при объемном соотношении $O_2/N_2 = 1/4$ для давления $P = 0,1$ МПа и температуры окружающей среды $T = 300$ К получили, предполагая на капле металла Al (к) наличие оксида Al_2O_3 (к) и нитрида AlN (к),

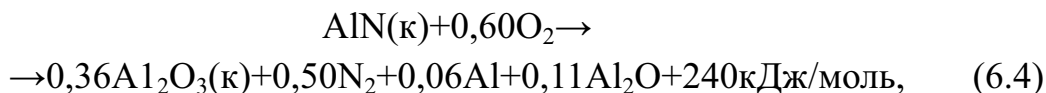


при температуре капли $T = 2400$ К. Нитрид алюминия накапливается на горящей капле в таком количестве, что 40 % сгорающего металла остается в этом остатке. Теплота 50 кДж/моль (тепловой эффект брутто-реакции) отводится от горящей капли. Этот эффект гораздо меньше теплового эффекта основных экзотермических реакций горения (при $T = 2400$ К)



По расчету оказывается, что при горении алюминия в воздухе на капле образуется исключительно AlN (к). Масса остатка составит 58 % от массы исходной капли алюминия.

После горения капли с образованием нитридного остатка AlN (к) горение может продолжаться. Был рассчитан поэтому вариант горения AlN (к) с образованием Al_2O_3 (к), который для условий горения в смеси $0,2O_2 + 0,8N_2$, при $p = 0,1$ МПа и $T^\infty = 300$ К дает



при $T = 2410$ К.

Варианты (6.1) и (6.4) могут составить последовательные стадии одного процесса. Время горения в двухстадийном процессе $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al_2O_3$ будет определяться более медленной стадией горения нитрида.

Результаты термодинамических расчетов полностью подтвердились при экспериментальной проверке нитридообразования в воздухе, выполненной в данной работе. Нитрид алюминия образуется в конечных продуктах горения и может догорать при условии плохого теплоотвода от остывающего образца. Содержание остаточного алюминия в продуктах горения зависит от дисперсности реагента-металла. Так, в составе продуктов горения порошков алюминия АСД-4 в азоте даже при $P = 50\text{--}100$ МПа обнаружен кроме AlN , остаточный Al . Массовое содержание свободного алюминия составляло 10–15 %, что приблизительно соответствует содержанию металлического алюминия в продуктах горения порошков алюминия в воздухе при $P = 0,1$ МПа (т. е. в тысячу раз меньше).

6.3. Структура волны горения порошков металлов в воздухе

На основе полученных в главах 2–5 экспериментальных данных можно представить структуру волны горения со следующим распределением по стадиям соответствующих физико-химических процессов.

Горение НП алюминия (рис. 6.2).

Стадия 1 (воспламенение и медленное поверхностное горение частиц). В условиях проведения процессов горения, реализованных в данной работе, частицы алюминия при воспламенении ($T_{\text{воспл}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$) окисляются с поверхности, практически не изменяя морфологии, т. е. происходит диффузия кислорода через слой оксида на поверхности. Низкие температуры воспламенения частицы обуславливает водород, запасенный в частице при хранении. Его количество невелико и составляет 1–2 % мас. для НП Al. Но его выгорание обеспечивает дополнительный разогрев частицы на 1 стадии горения. При воспламенении и диффузионном окислении толщина пленки оксида на частицах растет. Но плохая теплопроводность свободнонасыпанных НП Al, которая снижается при увеличении размеров частиц и поверхности контакта частиц, способствует накоплению тепла в локальной зоне порошкообразного образца. Затем в локальной зоне образца (несколько мкм) Al прогревается до температуры плавления. Определенную роль начинают играть также газофазные реакции образования субоксидов, которые начинаются уже при 600–650 $^{\circ}\text{C}$ (для наночастиц). Для микронных порошков алюминия воспламенение частицы обеспечивается при условии плохого теплоотвода, например, при смешивании порошков с оксидными наночастицами, создающими эффект теплоизоляции частиц металла.

Стадия 2 (быстрое горение). Al после плавления с увеличением объема (6,6 % при 658 $^{\circ}\text{C}$, 13 % при 1000 $^{\circ}\text{C}$) прорывает пленку оксида, жидкий Al вытекает. Далее происходит мгновенное азотирование расплава алюминия, резкий рост температуры до 2000 $^{\circ}\text{C}$ и более. Высокая яркость зоны быстрого горения свидетельствует о наличии газообразных продуктов, которые обладают большой восстановительной способностью и реагируют преимущественно с кислородом с образованием субоксидов и оксидов, которые снова вступают в реакцию с расплавом алюминия и снова образуют субоксиды. Таким образом, кислород расходуется очень быстро ввиду небольшой его концентрации в воздухе, и жидкий или газообразный Al реагирует непосредственно с азотом с образованием нитрида в твердой фазе. Для системы «Al-азот» не зафиксировано промежуточных соединений [319].

Квазистационарное «объемное» горение. Конечные малые размеры исследованных конических порошкообразных образцов (диаметр основания конуса – несколько сантиметров) приводят к тому, что тепло горения в значительной степени передается продуктам горения и в небольшой сте-

пени отводится через подложку. Уменьшение температуры происходит медленно, при этом зона горения по размерам становится соизмерима с размером образца, на термограмме может наблюдаться второй максимум температуры, связанный с возвратным движением волны горения. Режим горения можно отнести к вырожденному тепловому взрыву с фазовым переходом [180]. Реакция промежуточных газообразных продуктов горения с азотом происходит практически до полного расходования металла, который может вступить в реакции горения. Существуют и газодинамические ограничения полного расхода реагента при атмосферном давлении.

Догорание (зона формирования и кристаллизации конечных продуктов синтеза). Остывание продуктов горения начинается с внешней поверхности конических образцов. Значительная часть продуктов синтеза стабилизируется в виде анизотропных игольчатых кристаллов различного размера. Субмикронные кристаллы образуются в непосредственной близости от фронта горения, а на стадии остывания образцов они укрупняются и достигают длины до 100 мкм и диаметра несколько мкм. Механизм роста игольчатых кристаллов, наиболее вероятно, соответствует схеме «пар-жидкость-кристалл», при которой игольчатые кристаллы AlN (основной фазы продуктов горения) формируются непосредственно из газовой реакции, в которой капли алюминия служат зародышеобразователями. Игольчатые кристаллы AlN с поверхности покрыты газонепроницаемой пленкой оксида, что позволяет им стабилизироваться, хорошо окристаллизоваться, и не доокислиться кислородом воздуха.

Кроме того, формированию нитридов в воздухе способствует достаточно быстрое охлаждение продуктов горения до температуры ниже 1000 °С, при которой, по данным ДТА, начинается окисление продуктов горения в воздухе.

Приведенная постадийная схема синтеза AlN при горении порошков металлов в воздухе принципиально согласуется со схемой процесса СВС в азоте, предложенной в работах В.Э Лорян и И.П. Боровинской. Для НП Al и пудры ПАП-2, имеющих удельную поверхность 5–8 м²/г, скорость горения несколько выше, чем для грубодисперсных порошков и составляет до ~5 мм/с при атмосферном давлении, в то время как для порошков АСД скорость горения не превышает 1 мм/с. В реакциях СВС AlN в воздухе максимальная температура горения ограничена сверху температурой сублимации AlN при атмосферном давлении – 2400 °С, т. к. сублимация требует значительных затрат тепла. То есть, для получения AlN в значительных количествах, максимальная температура горения должна быть ниже температуры сублимации AlN. В то же время при сжигании НП Al степень превращения всегда была выше (главы 3–5), чем для микронных порошков, т. к. малый размер частиц позволяет провести реакцию горения более полно.

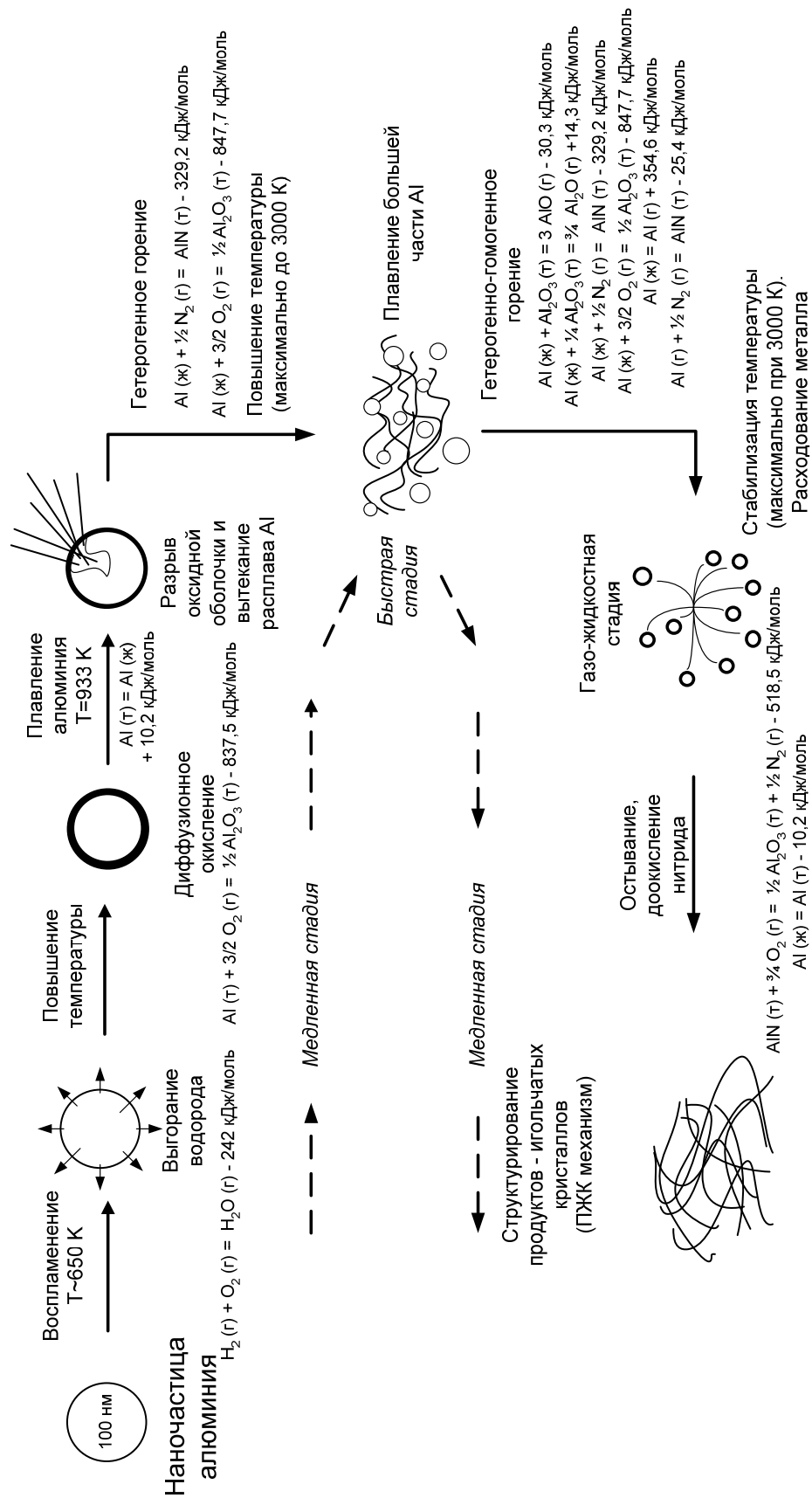


Рис. 6.2. Физико-химическая модель горения НП Al в воздухе. Приведены энтальпии реакций ΔH°_{298} , кДж/моль

Горение порошков циркония, титана, бора и вольфрама в воздухе. В работе исследовались порошки циркония, которые длительное время хранились в воде или в изоамиловом спирте. ДТА таких порошков (глава 2) согласуется с данными по горению свободнонасыпанных образцов – сразу после воспламенения горение переходит во 2 стадию (экзоэффект на ДТА) и происходит мгновенная реакция с воздухом (азотирование). Причиной высокой скорости горения может быть наводороживание порошков циркония при хранении, что подтверждается наличием рефлексов гидрида циркония на рентгенограммах порошка циркония. Реакции циркония с кислородом и азотом являются высокоэкзотермичными и разогревают металл до плавления ($1855\text{ }^{\circ}\text{C}$), образующийся нитрид циркония имеет структуру высокопористой губки (рис. 6.2), т. е. образуется из расплава. Проведение процесса горения образцов циркония на подложках с плохим теплоотводом приводит к полному его доокислению до ZrO_2 (по данным РФА).

Порошки титана имеют во многом схожий характер горения с цирконием, но синтез нитридов протекает с меньшими скоростями на второй стадии ($40\text{--}50\text{ см/с}$ для Zr и $4\text{--}5\text{ см/с}$ для Ti соответственно).

Особенностями горения порошков бора и вольфрама является образование легкоплавких продуктов горения – оксидов B_2O_3 ($T_{\text{пл.}}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) и WO_3 ($T_{\text{субл.}}=1020\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому синтез нитрида бора удалось реализовать только в условиях горения смеси НП ($\text{Al}+50\% \text{ B}$) в воздухе, а синтез нитрида вольфрама усложняется тем, что образующийся при горении оксид WO_3 вступает в термитную реакцию с Al с резким повышением температуры и диспергированием смеси.

6.4. Получение оксидно-нитридных керамических материалов

Среди полученных в работе порошкообразных материалов наиболее перспективными являются керамические материалы в системах Me-O-N [349–352], то есть тугоплавкие нитриды гексагональных модификаций AlN, BN и кубических модификаций ZrN, TiN, оксинитриды AlON [353]. В главах 3–5 проведен анализ фазового и химического состава продуктов сгорания исследованных металлов и смесей в воздухе, закономерности фазообразования и выхода нитридов. Продукты сгорания исследованных смесей, как правило, содержали $10\text{--}30\%$ мас. недогоревшего металла и оксидов (в сумме), содержание которых в продуктах сгорания можно регулировать, изменяя параметры синтеза (температуру, давление), компонентный состав порошкообразных реагентов и т. д. (главы 2–6). Содержание металлической составляющей в продуктах сгорания можно понизить путем их прогрева при $T=300\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздухе. Выделение нитридов

металлов в чистом виде (более 99,8 %) из продуктов сгорания является чрезвычайно дорогим процессом [354] и не компенсирует использование воздуха в качестве источника азота. Кроме того, чистые нитриды, как правило, имеют низкую устойчивость в окислительных средах [355], поэтому использование композиционных материалов [356] (например AlN-AlON, AlON-BN) является более предпочтительным в ряде областей техники [357]. Например, керметы на основе AlN и металлов (Al, Ni, W, Cr) имеют хорошие механические свойства [358–361].

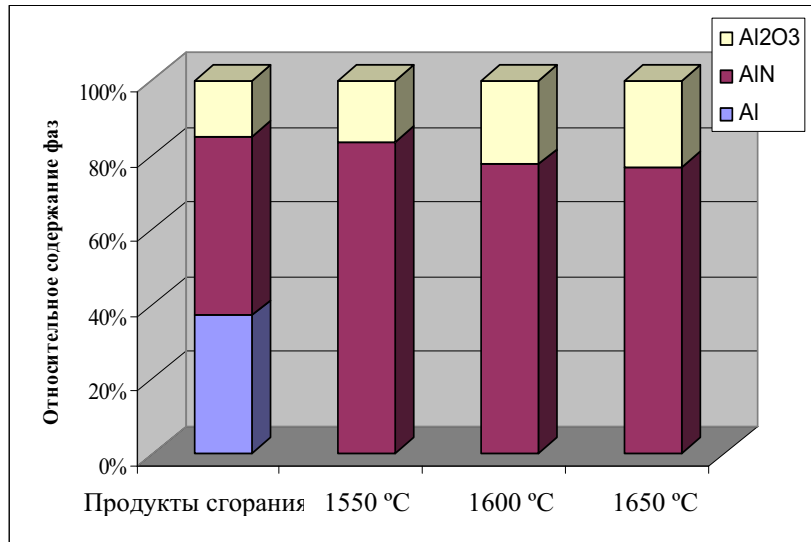
Возможность получения спеченных материалов на основе продуктов горения в воздухе НП Al и грубодисперсного порошка сплава циаля (содержание Al 16 % мас., среднечисловой диаметр частиц <40 мкм) показана в работе [362]. Продукты сгорания таких смесей, представляющие собой преимущественно фазы нитридов алюминия и циркония, были спечены в азоте при температуре 1600 °С. В работе [362] показано, что введение добавок НП Al в количестве 0,5–5 % мас. и продуктов их сгорания в воздухе в состав шихт для спекания муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), алюмомагнезиальной шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) позволяет активировать процессы синтеза керамики. Активирующее действие добавок заключается в сокращении индукционного периода реакций твердофазного синтеза в 3 раза и снижении энергии активации процесса на 100–130 кДж/моль. Порошкообразные смеси, полученные сжиганием оксидно-минеральных композиций в воздухе (керамические «прекурсоры») имеют высокое активирующее действие в твердофазных процессах и могут быть применены в качестве добавок (1–5 % мас.) для синтеза и спекания сложных оксидов [363].

Использование оксидно-нитридных керамических «прекурсоров» для производства спеченных материалов позволяет решить актуальную проблему по формированию переходных слоев между порошкообразными компонентами [360] без введения спекающих добавок (типа Y_2O_3), ухудшающих свойства керамики. По результатам исследований предложен технологический процесс получения оксидно-нитридных керамических материалов, включающий стадии подготовки порошкообразных реагентов (микронных порошков алюминия АСД, ПАП, ПА; циркония ПЦрК, ПЦрМ; титана ВТ, ПТ, ПТМ; технологических отсеков), синтез азотсодержащих керамических материалов в режиме горения в воздухе, характеризацию и размол полученных азотсодержащих продуктов горения, их классификацию и получение спеченных изделий (рис. 6.3). Сжигание свободнонасыпанных порошков металлов проводят на подложках из тугоплавких материалов (наилучшими качествами обладает BN) при свободном доступе воздуха. Для инициирования самораспространяющегося процесса горения применяется контактный (разогретой нихромовой

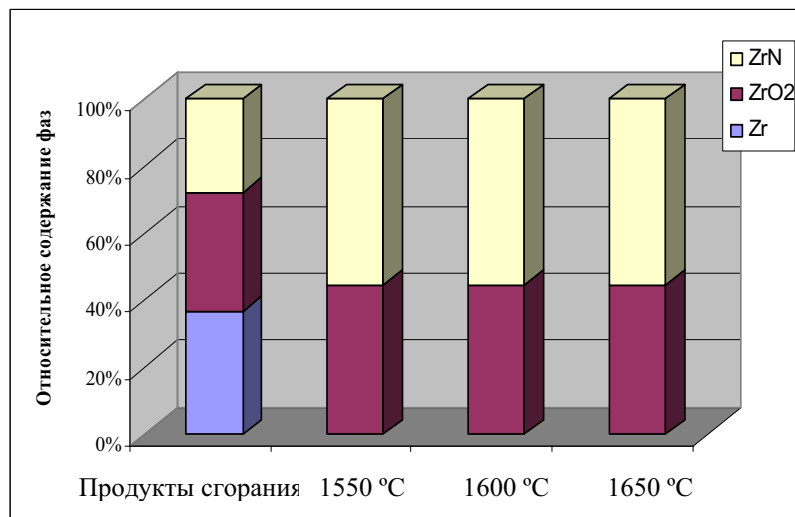
спиралью) или бесконтактный (лазер ЛГ-23) локальный нагрев. Об окончании процесса синтеза азотсодержащих керамических материалов судят по достижении образцами температуры менее 100 °С (по термопаре). Полученные пористые спеки оксидно-нитридных порошков подвергают размолу в шаровой мельнице в течение 15–60 мин. Затем осуществляется разделение азотсодержащих порошков по фракциям на виброситах. Порошок разделяется на 3 фракции: более 100 мкм, 100÷63 мкм, менее 63 мкм. Выходной контроль качества порошков заключается в определении содержания в них связанного азота и остаточного металла. На основе проведенных исследований разработаны временные технические условия и технологический регламент на азотсодержащие порошки.



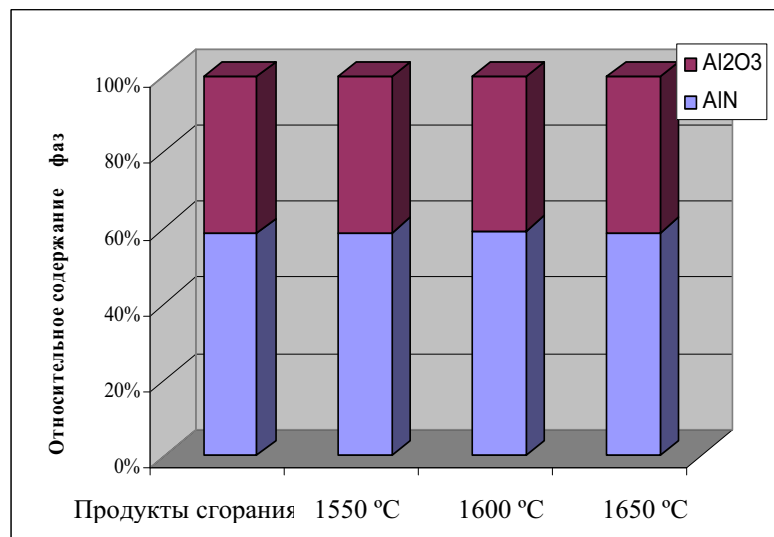
Рис. 6.3. Технологическая схема получения оксидно-нитридной керамики



a



б



в

Рис. 6.4. Гистограммы фазового состава керамики, полученной методом горячего прессования

Получение спеченной керамики. Оксидно-нитридная керамика получена методом горячего изостатического прессования в азоте измельченных продуктов сгорания микронных порошков алюминия и циркония. Перед прессованием порошки измельчались и затем просеивались через сита с размером ячеек 100 мкм. Применялись графитовые пресс-формы. На основе анализа литературных данных, были выбраны следующие температуры горячего прессования 1550 °С, 1600 °С, 1650 °С, и время выдержки 30 мин. На стадии горячего прессования контролировались следующие параметры: температура, давление предварительного прессования и нагрузка во время спекания.

Для готовых керамических образцов определяли пористость (гидростатическим взвешиванием), микротвердость (ПМТ-3). Исходные керамические порошки и спеченные материалы исследовались методом рентгенофазового анализа. По данным рентгенофазового анализа (рис. 6.4, *а*) состав продуктов горения микронного порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами: AlN, Al, α -Al₂O₃. После спекания при T=1550 °С в течение τ =30 мин на рентгенограммах отсутствовали рефлексы, принадлежащие металлическому алюминию, керамика содержала фазы AlN и α -Al₂O₃ (рис. 6.4, *а*). При других температурах спекания происходили аналогичные химические превращения – остаточный металлический Al продуктов сгорания переходил в нитрид. Для циркониевой керамики наблюдались похожие закономерности при тех же режимах горячего прессования (рис. 6.4, *б*). Для определения источника, из которого образуется AlN при горячем прессовании в азоте (Al или оксид алюминия) была термообработана механическая смесь, состоящая из (AlN – 50 % мас. α -Al₂O₃), спеченная при тех же условиях (температура, давление, время спекания). Механическая смесь в процессе горячего прессования не претерпевала никаких фазовых превращений (рис. 6.4, *в*): состав спеченной керамики соответствовал составу исходной смеси.

Дефектность поверхности керамики в виде трещин и крупной зернистости выражена на рис. 6.5, *б*. Поверхность шлифов керамики на основе продуктов сгорания порошков алюминия и циркония является более гладкой (рис. 6.5, *а*), что свидетельствует о наличии однородной плотноспеченной структуры.

На рис. 6.6 приведена микрофотография поверхности керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония. На фотографии при увеличении 3000 раз, позволяющем выделить в структуре объекты менее 1 мкм, границы зерен фрагментов неразличимы, что свидетельствует о высокой степени уплотнения и однородности керамики после спекания. Расчеты теоретической плотности в сравнении с плотностью полученных керамических образцов приведены в табл. 6.4.

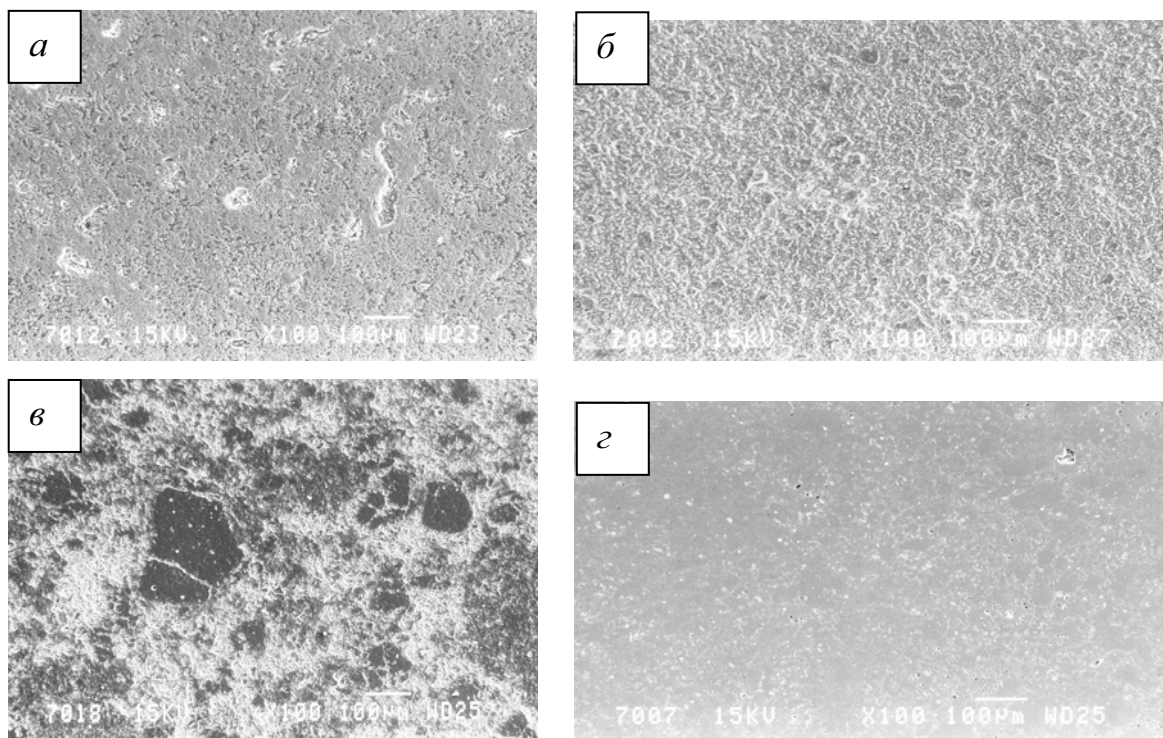
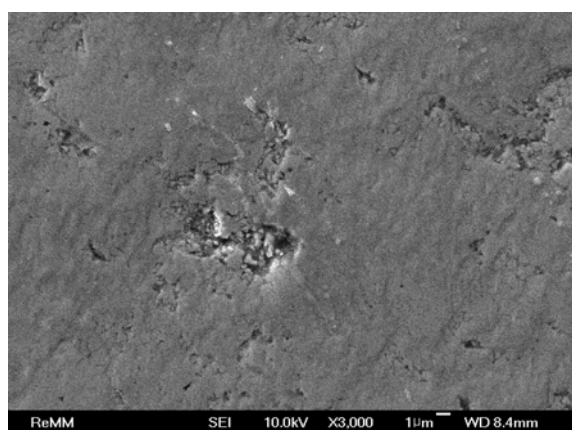


Рис. 6.5. Микрофотографии поверхности шлифов керамики ($\times 100$), полученной горячим прессованием при $T=1600^{\circ}\text{C}$ из продуктов: а) сгорания порошка алюминия ПАП-2, б) AlN печного синтеза, в) механической смеси порошков оксида алюминия и AlN печного синтеза, г) сгорания порошка циркония ПЦрК-3



Элемент	% мас.	% ат.
N	6,8	19,59
O	15,1	42,17
Zr	78,1	38,24
Всего	100,0	100,00

Рис. 6.6. Микрофотография ($\times 3000$) поверхности шлифа керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония ПЦрК-3 и результаты элементного анализа шлифа поверхности керамики после горячего прессования ($T=1600^{\circ}\text{C}$, $\tau=30\text{мин}$)

Таблица 7.1

Плотность керамических образцов, полученных на основе продуктов сгорания микронных порошков методом горячего прессования

№	Т, °С	Кажущаяся плотность керамики							
		ПЦрК-3		ПАП-2		AlN (печной)		Al ₂ O ₃ +AlN (механ. смесь)	
		кг/м ³	% от теорет	кг/м ³	% от теорет	кг/м ³	% от теорет	кг/м ³	% от теорет
1	1550	6371,6	99	2422,9	75	2056,9	66	3138,2	88,5
2	1600	6165,6	96	2469,6	75,4	2241,7	71,	3240,3	91,4
3	1650	6329,8	98	2739,0	84	2546,8	81,6	3189,0	90

Таблица 7.2

Микротвердость керамических образцов, полученных на основе продуктов сгорания микронных порошков

№	Т°С	Микротвердость HV ₁₀₀ МПа			
		Продукты сгорания ПАП-2	Продукты сгорания ПЦрК-3	Нитрид алюминия (эталон)	Нитрид циркония (эталон)
1	1550	-	8574	12000	20000
2	1600	-	12148		
3	1650	15100	17650		

Для всех образцов наблюдалась тенденция к увеличению плотности при увеличении температуры горячего прессования. Микротвердость (табл. 7.2) определяли по стандартной методике на приборе ПМТ-3. Из результатов измерений микротвердости можно сделать вывод, что керамика, полученная методом горячего прессования из продуктов сгорания микронного порошка циркония, имеет микротвердость, значения которой приближаются к уровню чисто нитридной керамики.

6.5. Контрольные вопросы к главе 6

1. Термодинамика и кинетика нитридообразования при горении металлов III-IV групп в воздухе.
2. Стадии горения порошков металлов в воздухе.
3. Волновая природа процессов горения порошков металлов в воздухе.
4. Температура горения микронных порошков металлов в воздухе.
5. Модель горения частицы алюминия в воздухе.
6. Спеченная керамика на основе продуктов сгорания порошков металлов в воздухе.
7. Технологическая схема получения оксинитридной керамики.
8. Характеристики оксинитридных керамических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии экспериментально и теоретически обосновано явление химического связывания газообразного азота и образования нитридов при высокотемпературном горении ($T_{гор} > 2000$ К) порошкообразных металлов III–IV групп и бора в воздухе и азот-кислородных газовых смесях при содержании азота 10–98 % об. Характерной особенностью химии горения металлов III–IV групп в воздухе является стадийность – последовательные стадии диффузионного поверхностного окисления частиц (медленная стадия) и жидко- или газофазного горения (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов – газообразных субоксидов металлов, позволяющих стабилизироваться нитридам в виде основных фаз конечных продуктов горения (максимально 65 % мас. AlN; 52 % мас. гексагонального BN, 90 % мас. ZrN, 88 % мас. TiN). Процессы окисления нанопорошков алюминия и бора реализуются при значительно более низких температурах начала окисления и воспламенения (650–750 К), при низких энергиях активации самовоспламенения (105–180 кДж/моль), в сравнении с микронными порошками и компактными металлами. Наночастицы металлов и бора сгорают в квазиadiaбатическом режиме и могут воспламенить частицы микронных порошков, что позволяет использовать добавки нанопорошков для реализации горения грубодисперсных частиц. Определяющими факторами наличия низких температур воспламенения нанопорошков металлов (300–500 °С) являются малый размер частиц (высокая площадь удельной поверхности нанопорошков) и структура оксидной оболочки частиц. Процессы высокотемпературного окисления нанопорошков металлов протекают в самоподдерживающихся режимах с высокими скоростями и степенями превращения (до 90 %). Синтез нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов III–IV групп и бора в воздухе при атмосферном давлении позволяет обеспечить выход нитридных фаз в конечных продуктах горения не ниже, чем при СВС-горении порошков в азоте. Новые технологические решения ССЖ – использование свободнотыпанных порошков металлов и бора; оптимальные условия процесса – массы образцов, обеспечивающие оптимальное сочетание толщины фильтрационного слоя и условий прогрева; использование воздуха в качестве источника азота; использование различных давлений воздуха в диапазоне 0,1–0,3 МПа; подобраны добавки металлов, позволяющие регулировать выход нитридов – Fe, W, Mo, Sn. Экспериментально реализованы способы синтеза тугоплавких материалов – нитридов и оксинитридов металлов в воздухе и азот-кислородных смесях при низких давлениях

(0,2 МПа и менее). Режимы горения в воздухе грубодисперсных порошков металлов или их смесей с нанопорошками аналогичны режимам горения нанопорошков, но при более низких температурах и скоростях горения, зависящих от дисперсности компонентов, при этом выход азотсодержащих продуктов при горении порошков металлов и бора в воздухе практически не зависит от дисперсности используемых реагентов при реализации двухстадийного горения. Химическое связывание азота воздуха определяет состав продуктов сгорания в синтезе тугоплавких материалов сжиганием порошков алюминия, бора, циркония и титана. Наиболее значимым термодинамическим параметром управления процессами нитридообразования при горении является максимальная температура синтеза и скорость охлаждения конечных продуктов. Особенность окисления и горения порошков металлов III–IV групп в воздухе – формирование газообразных и жидких промежуточных продуктов. Кислород воздуха участвует в формировании и стабилизации промежуточных продуктов горения – субоксидов металлов, имеющих высокую восстановительную способность. Формирование микроструктуры и фазового состава конечных продуктов горения для грубодисперсных порошков и для нанопорошков происходит с участием азота на последней стадии процесса. Технологический процесс получения керамических материалов на основе нитридов и оксинитридов алюминия, бора, титана и циркония – продуктов ССЖ порошков металлов в воздухе – включает подготовку порошкообразных реагентов (микронных порошков или их смесей с добавками НП), синтез оксинитридных шихт в режиме горения в воздухе, дезагрегирование или измельчение полученных пористых продуктов горения, их классификацию и получение спеченных изделий. При высокотемпературной обработке шихт на основе продуктов сжигания микронных порошков металлов в воздухе остаточные металлы играют роль спекающей добавки, упрочняющей оксидно-нитридный композит, и полностью переходят в нитрид при горячем прессовании шихт при температурах 1700–1800 К в азоте.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977.
2. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. Vol. 33. – Is. 4. – 1989. – P. 223–315.
3. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972.
4. Swihart M.T., Catoire L. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from Ab Initio molecular orbital calculations // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 121. – P. 210–222.
5. Локенбах А.К., Запорина Н.А., Книпеле А.З. и др. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21. – № 1. – С. 73–82.
6. Hauffe K. Oxidation von Metallen und Metallegierungen // Berlin: Springer, 1957.
7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. – Пер. с англ. Г.С. Петелиной и С.И. Троянова. – М.: Мир, 1969.
8. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965.
9. Окисление металлов / под ред. Ж. Бенара // М.: Металлургия, 1968. – Т.1, 1969. – Т.2.
10. Brooks K.P. The Dynamics of Aluminum Combustion / K.P. Brooks, M.K. Beckstead // 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. – 1993. – Vol. 1. – P. 337–356.
11. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: Химия, 1957.
12. Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми // пер. с японск. – М.: Мир, 1998.
13. Мальцев В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров // М.: Химия, 1977.
14. Сарнер С. Химия ракетных топлив / С. Сарнер // М.: Мир, 1969.
15. Боровинская И.П. СВС-керамика: синтез, технология, применение // Инженер, технолог, рабочий. – 2002. – № 6 (18). – С. 28–35.
16. Xing X., Shufen L. Generation of BN in the Combustion Residue of Boron-Containing Propellant // Energetic Materials. – 2003. – Vol. 21. – P. 63–72.
17. Петров Ю.И., Бибилашвили Р.Ш. О выделении газообразных продуктов при окислении алюминия и превращениях его окисной оболочки // Журнал физической химии. – 1964. – Т. XXXVIII. – № 11. – С. 2614–2624.
18. Dreizin E.L. Phase Changes in Metal Combustion // Progress in Energy and Combustion Science. – 2000. – Vol. 26. – Is.1. – P. 57–78.
19. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт // М.: Мир, 1978.

20. Введение в химию твердофазных материалов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев // М.: Наука, 2006.
21. Исследования при высоких температурах / под ред. В.А. Кириллина // М.: ИЛ, 1962.
22. Иванов В.Г., Гаврилюк О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 53–60.
23. Локенбах А.К., Запорина Н.А., Лепинь Л.К. Фазовый состав и структура оксидных пленок на частицах высокодисперсных порошков алюминия // Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим. – 1981. – № 1. – С.45–49.
24. Локенбах А.К., Строд В.В., Лепинь Л.К. Окисление высокодисперсных порошков алюминия в неизотермических условиях // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1983. – № 3. – С. 310–314.
25. Ермаков В.А., Раздобрев А.А., Скорик А.И. и др. Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // Физика горения и взрыва. – 1982. № 2. – С. 141–143.
26. Ратько А.И. Гидротермальный синтез пористой металлокерамики Al_2O_3/Al . I. Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирования структуры пористого композита $Al(OH)_3/Al$ / А.И. Ратько, В.Е. Романенков, Е.В. Болотникова, Ж.В. Крупенькова // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 1. – С. 154–161.
27. Гуревич М.А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия / М.А. Гуревич, Е.С. Озеров, А.А. Юринов // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 4. – С. 50–55.
28. Шевченко В.Г. Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко и др. // Физика горения и взрыва. – 1994. – № 5. – С. 68–71.
29. Шевченко В.Г. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия / В.Г. Шевченко, М.А. Булатов, В.И. Кононенко и др. // Порошковая металлургия. – 1988. – №2. – С. 1–5.
30. Шевченко В.Г. О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, М.А. Булатов и др. // Физика горения и взрыва. – 1998. – № 1. – С.45–49.
31. Буланов В.Я. Диагностика металлических порошков / В.Я. Буланов, Л.И. Кватер, Т.В. Долгаль, Т.А. Угольникова, В.Б. Акименко // М.: Наука. 1983.
32. Похил П.Ф. Методы исследования процессов горения и детонации / П.Ф. Похил, В.М. Мальцев, В.М. Зайцев // М.: Наука, 1969.
33. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion / N. Kubota // WILEY-VCH GmbH. – 2002.
34. Брейтер А.Л. Модели воспламенения металлов / А.Л. Брейтер, В.М. Мальцев, Е.И. Попов // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13. – № 4. – С. 558–570.

35. Архипов В.А., Ермаков В.А., Раздобреев А.А. Дисперсность конденсированных продуктов горения капли алюминия / В.А. Архипов, В.А. Ермаков, А.А. Раздобреев // Физика горения и взрыва. – 1982. – № 2. – С. 16–19.
36. Bucher P. Condensed-Phase Species Distributions about Al Particles Reacting in Various Oxidizers / P. Bucher, R.A. Yetter, F.L. Dryer, E.P. Vicenzy, T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 117. – P. 351–361.
37. Dreizin E.L. Surface Phenomena in Aluminum Combustion / E.L. Dreizin, M.A. Trunov // Combustion and Flame. – 1995. – Vol. 101. – P. 378–382.
38. Dreizin E.L. High-Temperature Phases in Ternary Zr-O-N systems / E.L. Dreizin, V.K. Hoffmann, E.P. Vicenzi // J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14. – № 10. – P. 3840–3842.
39. Dreizin E.L. On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion / E.L. Dreizin // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 117. – P. 84–850.
40. Ягодников Д.А. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэрозвеси капсулированных частиц алюминия / Д.А. Ягодников, А.В. Воронежский // Физика горения и взрыва. – 1997. – № 1. – С. 60–68.
41. Рипан Р. Неорганическая химия. / Р. Рипан, И. Четяну // Т. 1, 2. – М.: Мир, 1971.
42. Лидоренко Н.С. О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках / Н.С. Лидоренко, А.В. Сидякин // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 172. – № 2. – С. 566–569.
43. Brewer Leo. The Gaseous Species of the Al – Al₂O₃ System / L. Brewer, A.W. Searcy // Journal of Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 5308–5314.
44. Saburo Y. Ignition and Combustion of Aluminum in Oxygen /Nitrogen Mixture Streams / Y. Saburo, Z. Yuxiu and S. Sakurako // Combustion and Flame. – 1997. – Vol. 108. – P. 387–396.
45. Yuxiu Z. Effect of Oxygen Concentration on Combustion of Aluminum in Oxygen Nitrogen Mixture Streams / Z. Yuxiu, Y. Saburo // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 115. – P. 327–334.
46. Локенбах А.К. Влияние исходного состояния поверхности на кинетику окисления высокодисперсных порошков алюминия / А.К. Локенбах, В.В. Строд, Л.К. Лепинь // Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим. – 1981. – № 1. – С. 50–58.
47. Карасёв В.В. Заряды и фрактальные свойства наночастиц – продуктов горения агломератов алюминия / В.В. Карасёв, А.А. Онищук, О.Г. Глоотов, А.М. Бакланов, В.Е. Зарко, В.Н. Панфилов // Физика горения и взрыва. – 2001. – В. 37. – № 6. – С. 133–135.
48. Бахман Н.Н. Горение гетерогенных конденсированных систем / Н.Н. Бахман, А.Ф. Беляев // М.: Наука, 1967.
49. Гетерогенное горение (Сборник) / под ред. В.А. Ильинского и И.Н. Солодовского // Пер. с англ. М.: Мир, 1967.

50. Белошапко А.Г. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц / А.Г. Белошапко, А.А. Букаемский, А.М. Ставер // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 4. – С. 93–98.
51. Dreizin E.L. Constant Pressure Flames of Aluminum and Aluminum-Magnesium Mechanical Alloy Aerosols in Microgravity / E.L. Dreizin, Yu.L. Shosin, R.S. Mudryu, V.K. Hoffmann // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. 130. – P. 381–385.
52. Деревяга М.Е. Воспламенение и горение тугоплавких металлов (W, Mo, B) / М.Е. Деревяга, Л.Н. Стесик, Э.А. Федорин // Физика горения и взрыва. – 1979. – № 4. – С. 17–29.
53. Бартницкая Т.С. Образование BN в процессе карботермического восстановления-азотирования / Т.С. Бартницкая, М.В. Власова, Т.Я. Косолапова и др. // Порошковая металлургия. – 1990. – № 12. – С. 55–60.
54. Foelsche R.O. Boron Particle Ignition and Combustion at 30–150 atm. / Robert O. Foelsche, Rodney L. Burton and Herman Krier. // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 117. – P. 32–58.
55. Spalding M.J. Boron Suboxides Measured During Ignition and Combustion of Boron in Shocked Ar/F/O₂ and Ar/N₂/O₂ Mixtures / M.J. Spalding, H. Krier and R.L. Burton // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 120. – P. 200–210.
56. Ягодников Д.А. Статистическая модель распространения фронта пламени в боровоздушной смеси / Д.А. Ягодников // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 15. – № 6. – С. 29–46.
57. Ulas A. Ignition and Combustion of Boron Particles in Fluorine-Containing Environments / A. Ulas, K.K. Kuo and C. Gotzmer // Combustion and Flame – 2001. – Vol. 127. – P. 1935–1957.
58. Yeh L. Ignition and combustion of boron particles / L. Yeh and K.K. Kuo // Prog. Energy Combust. Sci. – 1996. – Vol. 22. – P. 511–541.
59. Rein R. Instrumental Diagnostics of Solid Fuel Ramjet Combustor Reaction Products Containing Boron / R. Rein, H.K. Ciezki, A. Eickl // AIAA Papers. – 1995. – № 3107. – P. 1–9.
60. Краткий энциклопедический словарь «Энергетические конденсированные системы». М.: Янус-К, 1999.
61. Tepper F. Energetic Formulations from Nanosize Metal Powders / F. Tepper, G. Ivanov, M. Lerner, V. Davidovich // Int. Pyrotechn. Seminars. Proceedings (US). – Chicago. – 1998/07. – № 24. – P. 519–530.
62. Решетов А.А. Влияние ультрадисперсного алюминия на скорость детонации гексогена / А.А. Решетов, В.Б. Шнейдер, Н.А. Яворовский // Конференция ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 1.
63. Maranda A. Investigation on Detonation and Thermochemical Parameters of Aluminized ANFO / A. Maranda, A. Papilski, D. Galezowski // Energetic Materials. – 2003. – Vol. 21. – P. 1–13.

64. Иванов Г.В. Особенности реакции ультрадисперсного алюминия с водой в режиме горения / Г.В. Иванов, О.В. Гаврилюк, О.В. Глазков, М.Н. Сафронов // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 60–66.
65. Helmut Ritter. High Explosives Containing Ultrafine Aluminum ALEX / R. Helmut, B. Silke // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2001. – Vol. 26. – № 6. – P. 311–314.
66. Коротких А.Г. Исследование процессов воспламенения и горения высокоэнергетических материалов, содержащих ультрадисперсный порошок алюминия / А.Г. Коротких // Автореферат Дисс...к.ф.-м.н. Томск. – 2004. – 19 с.
67. Servaites J. Ignition and Combustion of Aluminum Particles in Shocked $H_2O/O_2/Ar$ and $CO_2/O_2/Ar$ Mixtures / J. Servaites, H. Krier, J.C. Melcher, R.L. Burton // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 125. – P. 1040–1054.
68. Зарко В.Е. Механизм горения пастообразного топлива вода/наноалюминий / В.Е. Зарко, В.Н. Симоненко // Высокоэнергетические материалы: демилитаризация и гражданские применения. Международная конференция. – Бийск. – 11–14 Сентября 2006. – С. 101–103.
69. Годымчук А.Ю. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии НП алюминия с водой / А.Ю. Годымчук, А.П. Ильин // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 5. – С. 69–73.
70. Chemezova L.I. Complex Research of Al Nanopowders Produced by the Exploding Wire Method / L.I. Chemezova, Yu.F. Ivanov, M.N. Osmonaliev, V.S. Sedoi, V.G. Ivanov, I.A. Sobolev // In: European Conference for Aerospace Science (EUCASS). – July 4 – July 7. – 2005. – Moscow, Russia. – Rep. 5.03.05. – P. 1–7.
71. Бекстед М.В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) / М.В. Бекстед, У. Лианг, К.В.Паддупаккам // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 15–33.
72. Лютая М.Д. Получение нитрида лития / М.Д. Лютая, Т.С. Бартницкая // Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI. – № 10. – С. 1753–1756.
73. Edward L. Dreizin. Condensed-Phase Modifications in Magnesium Particle Combustion in Air / L.D. Edward, H.B. Charles and E.P. Vicenzi // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 122. – P. 30–42.
74. Dreizin E.L. Hoffmann. Constant Pressure Combustion of Aerosol of Coarse Magnesium Particles in Microgravity / E.L. Dreizin and V.K. Hoffmann // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 118. – P. 262–280.
75. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми // Пер. с нем. – 11 изд. – М.: Мир, 1972. – Т. 1.
76. Некрасов Б.В. Курс общей химии / Б.В. Некрасов // М.: ГНТИ Хим. Лит, 1960.
77. Dreizin L. Phase Changes in Boron Ignition and Combustion / L. Dreizin, D.G. Keil, W. Felder and E.P. Vicenzi // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 119. – P. 272–290.

78. Molodetsky E. Phases of Titanium Combustion in Air / E. Molodetsky, E.P. Vicenzi, E.L. Dreizin and C.K. Law // *Combustion and Flame*. – 1998. – Vol. 112. – P. 522–532.
79. Боборыкин В.М. О влиянии азота на горение алюминия / В.М. Боборыкин, В.М. Гремячкин, А.Г. Истратов и др. // *Физика горения и взрыва*. – 1983. – №3. – С. 22–29.
80. Swihart M.T. Thermochemistry of aluminum species for combustion modeling from Ab Initio molecular orbital calculations / M.T. Swihart and L. Catoire // *Combustion and Flame*. – 2000. – Vol. 130. – P. 210–222.
81. Balat Marianne. Oxidation of aluminum nitride at high temperature and low pressure / M. Balat // *Calphad*. – 1996. – Vol. 20. – № 2. – P. 161–170.
82. Joshi H.H.S. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides / H.H.S. Joshi // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76–77. – P. 499–507.
83. Dreizin E.L. Experimental Study of Stages in Aluminum Particle Combustion in Air / E.L. Dreizin // *Combustion and Flame*. – 1996. – Vol. 105. – P. 541–556.
84. Ильин А.П. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // *Порошковая металлургия*. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
85. *Химическая энциклопедия*. Т 1. М.: Советская энциклопедия, 1988.
86. Новое в химической фиксации азота. Пер. с англ./ под. ред. Чатта Дж., Камара Пины Л., Ричардса Р. М.: Мир, 1983.
87. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов // учебное пособие для ВУЗов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1975.
88. Pastirk I. Femtosecond ground state dynamics of gas phase N_2O_4 and NO_2 / I. Pastirk, M. Comstock, M. Dantus // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 349. – P. 71–78.
89. Johnson D.W. Fire is more important than water for nitrogen fluxes in semi-arid forests / D.W. Johnson, R.B. Susfalk, R.A. Dahlgren, J.M. Klopatek // *Environmental Science and Policy*. – 1998. – № 1. – P. 79–86.
90. Mori M. Fixation of Atmospheric Nitrogen: Synthesis of Heterocycles with Atmospheric Nitrogen as the Nitrogen Source / M. Mori, K. Hori, M. Akashi et al. // *Communications Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – № 5. – P. 636–637.
91. Rusina O. Nitrogen Photofixation at Nanostructured Iron Titanate Films / O. Rusina, A. Eremenko, G. Frank, H.P. Strunk and H. Kisch // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. – № 21. – P. 3993–3995.
92. Supeno P. K. Fixation of nitrogen with cavitation / P.K. Supeno // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2002. – № 9. – P. 53–59.
93. Fryzuk M. D. The continuing story of dinitrogen activation / M. D. Fryzuk, S. A. Johnson // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 200–202. – P. 379–409.
94. Hoshino K. New Avenues in Dinitrogen Fixation Research / K. Hoshino // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – № 13. – P. 2727–2731.
95. Tuczec F. New Developments in Nitrogen Fixation / F. Tuczec, N. Lehnert // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – № 19. – P. 2636–2638.

96. Bazhenova T.A. Nitrogen fixation in solution / T.A. Bazhenova, A.E. Shilov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1995. – Vol. 144. – P. 69–145.
97. Rees D.C. Nitrogenase: standing at the crossroads / D.C. Rees, J.B. Howard // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2000. – Vol. 4. – P. 559–566.
98. Solari E. Photochemical Activation of the N≡N Bond in a Dimolybdenum – Dinitrogen Complex: Formation of a Molybdenum Nitride / E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Hesschenbrouck et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. – № 20. – P. 3907–3909.
99. Fryzuk M. D. Hydroboration of Coordinated Dinitrogen: A New Reaction for the N₂ Ligand that Results in Its Functionalization and Cleavage / M.D. Fryzuk, B.A. MacKay, S.A. Johnson and B.O. Patrick // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – № 19. – P. 3709–3712.
100. Miessner H. Well-Defined Surface-Bonded Ruthenium Complexes with Molecular Nitrogen / H. Miessner and K. Richter // *Chem. Int. Ed.* – 1998. – Vol. 37. – № 1/2. – P. 117–119.
101. Desmangles N. Preparation and characterization of a vanadium (III) dinitrogen complex supported by a tripodal anionic amide ligand / N. Desmangles, H. Jenkins, K. B. Rupp, S. Gambarotta // *Inorganica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 250. – P. 1–4.
102. Barriere F. Modeling of the molybdenum center in the nitrogenase FeMo-cofactor / F. Barriere // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2003. – Vol. 236. – P. 1–19.
103. Yates M. G. Oxygen, hydrogen and nitrogen fixation in azotobacter / M.G. Yates, E.M. De Souza and J.H. Kahindi // *Soil Biochem.* – 1997. – Vol. 29. – № 5/6. – P. 863–869.
104. Gambarotta S. Dinitrogen fixation and activation after 30 years: a puzzle still unsolved (review) / S. Gambarotta // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. – Vol. 500. – P. 117–126.
105. Hidai M. Chemical nitrogen fixation by molybdenum and tungsten complexes / M. Hidai // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1999. – Vol. 185–186. – P. 99–108.
106. Luther G.W. Interaction of manganese with a nitrogen cycle: Alternative Pathway / G.W. Luther, S. Bjorn, B.L. Lewis et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – Vol. 61. – № 19. – P. 4043–4052.
107. Habeck C.M. Mo/W-N₂ and -N₂ H₂ complexes with trans nitrile ligands: electronic structure, spectroscopic properties and relevance to nitrogen fixation / C.M. Habeck, N. Lehnert, C. Nather, F. Tuzek // *Inorganica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 337. – P. 11–31.
108. Arumainayagam C.R. IR spectroscopy of adsorbed dinitrogen: a sensitive probe of defect sites on Pt(III) / C.R. Arumainayagam, C.E. Tripa, J. Xu, J.T. Yates, Jr. // *Surface Science*. – 1996. – Vol. 360. – P. 121–127.
109. Николаева Г.В. Восстановление молекулярного азота Ti (II) в протонной среде / Г.В. Николаева, Н.Т. Денисов, О.Н. Ефимов, А.Е. Шилов // *Кинетика и катализ*. – 1993. – Т. 34. – № 1. – С. 186–187.

110. Денисов Н.Т. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома / Н.Т. Денисов, С.И. Кобелева, А.Ф. Шестаков // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 4. – С. 528–533.
111. Патент 1696385 СССР, МКИ⁵ С 01 В 21/068. Способ получения нитрида кремния / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Л.С. Попов и др. № 4422423126 // Заявлено 24.05.88. Открытия. Изобретения. – 1991. – № 45. – 86 с.
112. Хорошавин Л.Б. Физико-химические характеристики композиционных материалов на основе нитрида алюминия / Л.Б. Хорошавин, Д.А. Бекетов, А.Р. Бекетов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 2. – С. 5–8.
113. Mroz T.J. Aluminum nitride / T.J. Mroz // American Ceramic Society Bulletin. – 1991. – Vol. 70. – № 5. – P. 849–850.
114. Rudolph S. Boron nitride / S. Rudolph // American Ceramic Society Bulletin. – 1994. – Vol. 73. – № 6. – P. 89–90.
115. Peteves Stathis D. Joining Nitride Ceramics / Stathis D. Peteves // Ceramics International. – 1996. – Vol. 22. – P. 527–533.
116. Haussonne F.J.-M. Review of Synthesis Methods for AlN / F.J.-M. Haussonne // Materials and Manufacturing Processes. – 1995. – Vol. 10. – № 4. – P. 717–755.
117. Davis R.F. Gallium Nitride and Related Materials: Challenges in Material Processivity / R.F. Davis, S. Einfelldt, E.A. Preble, A.M. Roskowski, Z.J. Reitmeier // Acta. Mater. – 2003. – Vol. 51. – P. 5961–5979.
118. Weimer A.W. Rapid Process for Manufacturing Aluminum Nitride Powder / A.W. Weimer, G.A. Cochran, G.A. Eismann et al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77. – № 1. – P. 3–18.
119. Косолапова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.Б. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко, И.И. Осипова, Э.В. Прилуцкий // М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
120. Choi J.-Y. Effect of B₂O₃ and h-BN Crystallinity on c-BN Synthesis / J.-Y. Choi, S.-J.L. Kang, O. Fukunaga et al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76. – № 10. – P. 2525–2528.
121. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот // М.: Мир, 1974. – 294 с.
122. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов // Киев: Наукова думка, 1969.
123. Кислый П.С. Спекание тугоплавких соединений / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова // Киев: Наукова думка, 1980.
124. Grachev S.Yu. On the growth of magnetic Fe₄N films / S.Yu. Grachev, D.M. Borsa, D.O. Voerma // Surface Science Surface Science. – Vol. 516. – Is. 1–2. – P. 159–168.
125. Годнев И.И. Физическая химия: Учебное пособие для химико-технологических ВУЗов / И.И. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др. // под. ред. Краснова К.С. М.: Высшая школа, 1982.
126. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений /Справочник / Под редакцией Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
127. Wockowski M. High pressure direct synthesis of III–V nitrides. / M. Wockowski // Physica. – 1999. – В. 265. – P. 1–5.

128. Han S. Simultaneous Internal Oxidation and Nitridation of Ni–Cr–Al Alloys / S. Han and D.J. Young // *Oxidation of Metals*. – 2001. – Vol. 55. – Nos. 3/4. – P. 223–242.
129. Schaaf P. Laser nitriding of metals / P. Schaaf // *Progress in Materials Science*. – 2002. – № 47. – P. 1–161.
130. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р.Ф. Войтович // *Справочник*. Киев: Наукова думка, 1971.
131. Jiang G.J. Mechanisms of the Combustion Synthesis of Aluminum Nitride in High Pressure Nitrogen Atmosphere (2) / G.J. Jiang, H.R. Zhuang, W.L. Li, F.Y. Wu, B.L. Zhang and X.R. Fu // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2001. – Vol. 9. – № 1. – P. 49–56.
132. Мержанов А.Г. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро // *Открытие СССР. Диплом 287. Приор. 05.05.1967 / БИ 1984*. – №32. – С. 3.
133. Guojian J. Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method – Part I / J. Guojian, Z. Hanrui, Z. Jiong et. al. // *Journal of materials science*. – 2000. – № 35. – P. 57–62.
134. Мукасян А.С. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте / А.С. Мукасян, Б.В. Степанов, Ю.А. Гальченко, И.П. Боровинская // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – № 1. – С. 45–52.
135. Jang S.-A. Effect of Dopants on the Complex Impedance and Dielectric Properties of Aluminum Nitride / S.-A. Jang, G.M. Choi // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1992. – Vol. 75. – № 11. – P. 3145–3148.
136. Virkar A.V. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of the Aluminum Nitride / A.V. Virkar, T.B. Jackson, R.A. Culter // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1989. – Vol. 72. – № 11. – P. 2031–2042.
137. Jarrige J. Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics. / J. Jarrige, J.P. Lecompte, J. Mullot, G. Müller // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 17. – P. 1891–1895.
138. Куликов В.И. Нитридная керамика для изделий силовой электроники / В.И. Куликов, Л.Н. Прохоров, Н.В. Коньков, Г.А. Парилова, С.Н. Сытин // *Электротехника*. – 1995. – № 2. – С. 51–56.
139. Чернецкая М.Д. Керамика из нитрида алюминия / М.Д. Чернецкая, И.Г. Кузнецова // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 10. – С. 29–30.
140. Svedberg L.M. Corrosion of AlN in Aqueous Cleaning Solution / L.M. Svedberg, K.C. Arndt, M.J. Cima // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83. – № 1. – P. 41–46.
141. Granon A. Aluminum magnesium oxynitride: a new transparent spinel ceramic / A. Granon, P. Goeuriot, F. Thevenot // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1995. – Vol. 15. – P. 249–254.
142. Швейкин Г.П. Соединения переменного состава и их твердые растворы / Г.П. Швейкин, С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин и др. // *Свердловск: УНЦ АН СССР*, 1984.

143. Amadeh A. Wettability and corrosion of TiN, TiN–BN and TiN–AlN by liquid steel / A. Amadeh, S. Heshmati-Manesh, J.C. Labbe, A. Laimeche and P. Quintard // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 21. – Is. 3. – P. 277–282
144. Алямовский С.И. Оксикарбиды и оксинитриды металлов III группы / С.И. Алямовский // М.: Химия, 1965.
145. Kuramoto N. Transparent AlN Ceramics / N. Kuramoto, H. Taniguchi // *Journal of Material Science Letters.* – 1984. – Vol. 3. – P. 471–474.
146. Спеченные материалы для электротехники и электроники. Справочник / Под редакцией Г.Г. Гнесина. М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
147. Грачева Н.А. Структура керамики из нитрида алюминия / Н.А. Грачева, В.Ю. Зелинский, А.В. Кабышев, В.В. Лопатин, Н.Н. Привалова // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1987. – Т. 23. – № 2. – С. 315–317.
148. Ying-Da Yu. Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN (Y_2O_3) ceramics / Ying-Da Yu, Aase Marie Hundere, Ragnvald Hoier, Rafal E. Dunin-Borkowski, Mari-Ann Einarsrud // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 22. – P. 247–252.
149. Григорьев О.Н. Нитридная керамика для создания слоистых композитов / О.Н. Григорьев, В.А. Котенко, О.Д. Щербина и др. // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2005. – № 12. – С. 3–7.
150. Панасюк А.Д. Закономерности смачивания материалов на основе нитрида алюминия никелевыми сплавами / А.Д. Панасюк, И.П. Нешпор, Л.И. Струк // *Порошковая металлургия (Киев).* – 1993. – № 11–12. – С. 73–77.
151. Кабышев А.В. Влияние активирующих спекание добавок на диэлектрические свойства алюмонитридной керамики / А.В. Кабышев, В.В. Лопатин // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 418–422.
152. Competition Heads Up in Record State of AlN Ceramic / *Japan Chemical Week.* – 1988. – 25th of Apr. – P. 1–5.
153. Schlessler R. Growth of bulk AlN crystals by vaporization of aluminum in a nitrogen atmosphere / R. Schlessler, Z. Sitar. / *Journal of Crystal Growth.* – 2002. – Vol. 234. – P. 349–353.
154. Carpene E. Laser nitriding of iron and aluminum / E. Carpene, P. Schaaf // *Applied Surface Science.* – 2001. – Vol. 7348. – P. 1–5.
155. Kotov Y.A. Production of nanometer-sized AlN powders by the exploding wire method / Y.A. Kotov, O.M. Samatov // *NanoStructured Materials.* – 1999. – Vol. 12. – P. 119–122.
156. Grigoriu C. Synthesis of Nanosized Aluminum Nitride Powders by Pulsed Laser Ablation / C. Grigoriu, M. Hirai, K. Nishiura, W. Jiang, K. Yatsui // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83. – № 10. – P. 2631–2633.
157. Ando Y. Nitriding of aluminum by using supersonic expanding plasma jets / Y. Ando, S. Tobe, H. Tahara, T. Yoshikawa // *Vacuum.* – 2002. – Vol. 65. – P. 403–408.

158. Fischer R.A. Novel single source precursors for MOCVD of AlN, GaN and InN / R.A. Fischer, A. Miehr, O. Ambacher, T. Metzger, B. Eberhardt // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 170. – P. 139–143.
159. Moon Kyo-Tae. Preparation of Al-B-N nanocomposite phase from mixture of preceramic polymer and metal components / Kyo-Tae Moon, Jong-Kyu Jeon, Yoon-Joong Kim and Dong-Pyo Kim // *Scripta mater.* – 2001. – Vol. 44. – P. 2111–2115.
160. Патент 2120214 Япония. Производство порошка AlN / М. Мицутоси, Н. Кадзухито, М. Норио, М. Хидэаки, 1988.
161. Патент 1275413 Япония. Получение порошка AlN / Т. Хисао, С. Хитоюки, Я. Акира, 1989.
162. Патент 1234371 Япония. Получение неспеченного материала для получения керамики из AlN / Т. Кэн, К. Ясунобу, С. Юкио, 1989.
163. Патент 1654258 Россия. Способ получения AlN / А.А. Михайленко, Ю.Г. Гогоци, О.К. Руденко // *Открытия. Изобретения*. – 1991. – № 21. – С. 105.
164. Shinji H. AlN Formation by Carbothermal Reduction of Al₂O₃ in the Flow of Nitrogen / H. Shinji, M. Tetsuya, I. Tsutomu, O. Masayoshi, G. Katayama // *J. Jap. Inst. Metals*. – 1989. – Vol. 53. – № 10. – P. 1035–1040.
165. O'Donnel R.G. The Mechanism of Al₂O₃ Transformation to AlN via Carbothermal Synthesis / R.G. O'Donnel, B. Trygy // *Micron*. – 1994. – Vol. 25. – № 6. – P. 575–579.
166. Kimura I. Particulate Characteristics and Deposition Features of Fine AlN Powder Synthesized Vapour-Phase Reaction / I. Kimura, N. Hotta, H. Nukuyi, N. Saito and S. Yasukawa // *Journal of Material Science*. – 1989. – Vol. 24. – P. 4076–4079.
167. Adjaottor A.A. Aerosol Synthesis of Aluminum Nitride Powder Using Metalorganic Reactants / A.A. Adjaottor, G.L. Griffin // *Journal of American Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 75. – № 12. – P. 3209–3241.
168. Li Chunzhong. Study on the mechanism of aluminum nitride synthesis by chemical vapor deposition / Ch Li, L. Hu, W. Yuan, M. Chen // *Materials Science Communication. Materials Chemistry and Physics*. – 1997. – Vol. 47. – P. 273–278.
169. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник. / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий // М.: Металлургия, 1976. – 560 С.
170. Патент 2064366 Россия. Способ азотирования порошка / С.А. Ревун, Е.Л. Муравьева // *Изобретения*. – 1996. – № 21. – С. 173.
171. Шишковский В.И. Получение УДП тугоплавких нитридов и карбидов в плазме высокочастотного разряда / В.И. Шишковский, Ю.Д. Копытин, Н.Е.Губайдуллин // *Межрегиональная конференция «Ультрадисперсные материалы и наноструктуры»*. Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 56–57.
172. Вискоков Г.П. Плазмохимический синтез тонкодисперсных AlN, Si₃N₄ и Al₂O₃ для микроэлектроники / Г.П. Вискоков // *Известия АН Латв. ССР Серия «Химия»*. – 1989. – № 5. – 25 с.

173. Jru Z.P. AlN Powder Synthesis in the Plasma Reactor with Three Torches / Z.P. Jru, E. Pfender // ISPC- 9: 9-th Int. Symp. Plasma Chem. Pugnochiuso, Sept., 9, 1989, Symp. Proc. – 1989. – Vol. 2. – P. 675–680.
174. Moya J. S. Single crystal AlN fibers obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) / J.S. Moya, J.E. Iglesias, J. Limpo, J.A. Escrina, N.S. Makhonin and M.A. Rodriguez // Acta mater. – 1997. – Vol. 45. – № 8. – P. 3089–3094.
175. Гузеев В.В. Синтез азотсодержащих тугоплавких соединений методом СВС в грубодисперсных системах / В.В. Гузеев, Г.В. Добрикова // в кн. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез». Томск: Изд-во ТГУ. – 1991. – С. 171–178.
176. Holt J.B. The Fabrication of SiC, Si₃N₄ and AlN by Combustion Synthesis / J.B. Holt, Z.A. Munir // Ceram. Comp. Engines: Proc. 1st Int. Symp., Hakone, Oct., 17-19, 1983. – London; New York. – 1986. – P. 721–728.
177. Патент 2091300 Россия. Способ получения нитрида алюминия / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.В. Закоржевский и др. // Оpubл. 27.09.1997.
178. Закоржевский В.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+AlN / В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1340–1350.
179. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / А.Г. Мержанов // под. ред. акад. Колотыркина Я.М. М.: Химия, 1983.
180. Мержанов А.Г. Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней / А.Г. Мержанов, В.В. Барзыкин, В.Г. Абрамов // Химическая физика. – 1996. – Т.15. – № 6. – С. 3-44.
181. Заявка 94000938/13. Способ получения порошка AlN / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин С.Н. и др. // Изобретения. – Россия. – 1995. – № 17. – 40 с.
182. Carole D. Effect of Carbon Addition on High Pressure Combustion Synthesis Between Titanium and Nitrogen / D. Carole, N. Frety, J.C. Tedenac, R.M. Marin-Ayral // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. – 2004. – Vol. 13. – № 1. – P. 13–22.
183. Huabin Wang. Effect of additives on self-propagating high-temperature synthesis of AlN / Huabin Wang, Jiecai Han, Zhigiang Li, Shanyi Du. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21. – P. 2193–2198.
184. Lis J. Nitride-Oxide Ceramic Composites from SHS-Derived Powders / J. Lis, D. Kata, D. Zientara // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. – 1999. – Vol. 8. – № 3. – P. 345–351.
185. Borovinskaya I.P. Titanium Saturation with Nitrogen at Self-Propagating High-Temperature Synthesis / I.P. Borovinskaya, S.G. Vadchenko, Y.D. Hahn, I.H. Song // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. – 1996. – Vol. 5. – № 1. – P. 27–32.

186. Shibuya M. TiN_x Combustion Synthesis with Liquid Nitrogen Filled in a Closed Vessel / M. Shibuya, J.F. Despres, O. Odawara // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* – 1999. – Vol. 8. – № 3. – P. 315–320.
187. Дедков В.С. Свойства пиролитического ромбоэдрического нитрида бора / В.С. Дедков, А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов, В.В. Лопатин, Б.Н. Шарупин // *Неорганические материалы.* – 1996. – Т. 32. – № 6. – С. 90–695.
188. Бужинский О.И. О возможности применения нитрида бора в элементах термоядерных реакторов / О.И. Бужинский, В.В. Лопатин, А.В. Кабышев, И.В. Опимах // *Вопросы атомной науки и техники. Термоядерный синтез.* – 1988. – № 1. – С. 63–66.
189. Давыдов С.Ю. Оценки параметров нитридов элементов третьей группы: BN, AlN, GaN и InN / С.Ю. Давыдов // *Физика и техника полупроводников.* – 2002. – Т. 36. – Вып. 1. – С. 45–47.
190. Борисенко Н.И. Прессование ультрадисперсного порошка нитрида бора в «сухом» виде / Н.И. Борисенко, С.В. Иноземцев // *Материалы VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем».* 22–24 ноября 2005. – Москва: МИФИ. – С. 246–247.
191. Carole D. Microstructural Study of Titanium Nitride Produced by High Pressure Combustion Synthesis / D. Carole, N. Frety, J.C. Tedenac, R.M. Marin-Ayral // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* – 2004. – Vol. 13. – № 2. – P. 107–119.
192. Cirakoglu M. The Formation of Aluminium Nitride-Boron Carbide-Aluminium Composites by Wetting Assisted Infiltration / M. Cirakoglu, C. Toy, A. Tekin & W.D. Scott. // *Ceramics International.* – 1997. – Vol. 23. – P. 115–118.
193. Xue H. The synthesis of composites and solid solutions of SiC-AlN by field-activated combustion / H. Xue and Z.A. Munir // *Scripta Materialia.* – 1996. – Vol. 35. – № 8. – P. 979–982.
194. Merzhanov A.G. Combustion processes that synthesize materials / A.G. Merzhanov // *Journal of materials processing technology.* – 1996. – Vol. 56. – P. 222–241.
195. Zakorzhevskii V.V. Combustion Synthesis of Aluminum Nitride / V.V. Zakorzhevskii, I.P. Borovinskaya and N.V. Sachkova // *Inorganic Materials.* – 2002. – Vol. 38. – № 11. – P. 1131–1140. Translated from *Neorganicheskie Materialy.* – 2002. – Vol. 38. – № 11. – P. 1340–1350.
196. *Shin J. Ahn D.-H., Shin M.-S., Kim Y.-S.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Aluminum Nitride under Lower Nitrogen Pressures // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83. – № 5. – P. 230–235.
197. Петрунин В.Ф. Состояние и перспективы развития проблемы «Ультрадисперсные (нано-) системы» / В.Ф. Петрунин, Л.Д. Рябев // *Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы IV Всероссийской конференции.* М.: МИФИ, 1998. – С. 15–20.
198. Puszynski J.A., Liebig B., Dargag S., Swiatkiewicz J. Use of Nanosize Reactants in SHS Process // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* – 2003. – Vol. 12. – № 2. – P. 107–119.

199. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science*. – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
200. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta mater*. – 2000. – Vol. 48. – P. 1–29
201. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
202. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик // М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
203. Сухович Е.П., Унгурс И.А. Методы изготовления ультрадисперсных порошков металлов // *Известия АН Латв. ССР*. – 1983. – № 4 (429). – С. 63–77.
204. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства // Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
205. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // *Доклады Академии наук СССР*. – 1959. – Т. 127. – С. 366–368.
206. Janbey A., Pati R.K., Tahir S., Pramanik P. A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α -Al₂O₃ powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 21. – P. 2285–2289.
207. Phillpot S.R., Wolf D. and Gleiter H. A structural model for grain boundaries in nanocrystalline materials // *Scripta Metallurgica et materialia*. – 1995. – Vol. 33. – № 8. – P. 1245–1251.
208. Li B. Wang X., Yan M. and Li L. Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 78. – P. 184–188.
209. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices 2. Applications of the theory. Experiment // *Powder Technology*. – 2000. – Vol. 107. – P. 197–206.
210. BingShe Xu and Shunichiro Tanaka. Behavior and bonding mechanisms of aluminum nanoparticles by electron beam irradiation // *Nanostructured materials*. – 1999. – Vol. 12. – P. 915–918.
211. Du Yijin, Shuyou Li, K. Zhang and K. Lu. BN/Al composite formation by high-energy ball milling // *Scripta Materialia*. – 1997. – Vol. 36. – № 1. – P. 7–14.
212. Janzen C., Roth P. and Rellinghaus B. Characteristics of Fe₂O₃ nanoparticles from doped low-pressure H₂/O₂/Ar flames // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – Vol. 1. – P. 163–167.
213. Hermann H. Crystallization kinetics of metallic glasses on a nanometer scale // *Journal of Metastable and Nanocrystalline materials*. – 1999. – Vol. 1. – P. 113–118.
214. Wilde G., Perepezko J.H. Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. – Vol. 283. – P. 25–37.
215. Chen H., Cao Y., Xiang X. et al. Fabrication of β -Si₃N₄ nano-fibers // *Letter Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 325. – Is. 1–2. – P. L1–L3.
216. Tarasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B. et al. Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2000. – Vol. 8. – № 1. – P. 21–27.

217. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: дисс...к.т.н. Томск, 1982. – 127 с.
218. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: дисс...к.т.н. Томск, 1986. – 254 с.
219. Лернер М.И. Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников: Дисс...к.т.н. Томск, 1988. – 155 с.
220. Рахель А.Д. Об испарении металла электрическим потоком высокой плотности // Журнал технической физики. – 1995. – Т. 65. – № 12. – С. 27–38.
221. А.с. № 399505/25 СССР. В 22 Ф 9/00 / А.С. Давыдов, Н.И. Ларионов, М.М. Чередников // Способ получения порошка и дробы из металлов и их сплавов и устройство для осуществления этого способа. Заявл. 24.06.49.
222. Мартынюк М.М. Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева / М.М. Мартынюк, В.И. Цапков, О.Г. Пантелейчук, И. Каримходжаев // Препринт Ун-та Дружбы народов им. П. Лумумбы, 1102. М. – 1972. – 130 с.
223. Вишневецкий И.И. Исследование разложения углеводородов в импульсных электрических разрядах: дисс-к.т.н. Томск, 1974. – 273 с.
224. Седой В.С. Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 14. – С. 81–84.
225. Столович Н.Н. Электровзрывные преобразователи энергии / Под ред. В.Н. Карнюшина, Минск: Наука и техника, 1983. – 151 с.
226. Семкин Б.В. Электрический взрыв в конденсированных средах / Б.В. Семкин // Томск: ТПИ, 1979. – 90 с.
227. Гулый Г.А. Высоковольтный электрический разряд в силовых импульсных системах / Г.А. Гулый, П.П. Малюшевский // Киев: Наукова думка, 1977.
228. Чейс В. Краткий обзор исследований по взрывающимся проволочкам // Взрывающиеся проволочки. М: Иностранная литература, 1963. – С. 9–17.
229. Weihua Jiang and Kiyoshi Yatsui. Pulsed Wire Discharge for Nanosize Powder Synthesis // IEEE Transactions on transactions on plasma science. – 1998. – Vol. 26. – № 5. – P. 1498–1501.
230. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157–170.
231. Nersisyan H.H., Lee J.H. and Won C.W. SHS for Large-Scale Synthesis Method of Transition Metal Nanopowders // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. – 2003. – Vol. 12. – № 2. – P. 149–158.
232. Kwon Y.S., Jung Y.H., Yavorovsky N.A. et al. Ultrafine Metal Powders by Wires Electric Explosion Method // Scripta mater. – 2001. – Vol. 44. – P. 2247–2251.
233. Азаркевич Е.И., Ильин А.П., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Электровзрывной синтез ультрадисперсных порошков, сплавов и интерметаллических соединений // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 85–88.

234. Назаренко О.Б. Особенности формирования продуктов электрического взрыва проводников в конденсированных средах : Дисс...к.т.н. Томск, 1996. – 129 с.
235. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: дисс...к.х.н. Томск, 1988. – 178 с.
236. Bohme R. Production of Metal Submicron- and Nano-powders by Explosion of Wires / R. Bohme, B. Kempf, A. Wesenburger // PARTEC 2001. Proceedings of the International Congress for Particle Technology. Nuremberg, Germany. – 27–29 March 2001. – P. 066 (1–8).
237. Vergara L.I., Passeggi Jr. M.C.G. and Ferron J. The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 187. – P. 199–206.
238. Азаркевич Е.И. Применение теории подобия к расчету некоторых характеристик электрического взрыва проводников // Журнал технической физики. – 1973. – Т. 43. – № 1. – С. 141–145.
239. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский // М.: Энергоатомиздат, 1990.
240. Мартынюк М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва // Журнал технической физики. – 1974. – Т. 44. – № 6. – С. 1262–1270.
241. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
242. Ushakov V.Ya. Ultrafine Powders Produced With Wire Electrical Explosion (Production and Properties) / V.Ya. Ushakov, A.P. Ilyin, O.B. Nazarenko et al. // The First Korea-Russian International Symposium on Science and Technology: Proceedings. Ulsan: University of Ulsan. – 1997. – P. 167–171.
243. Иванов В.Г. О реакционной способности ультрадисперсных порошков металлов и их соединений / В.Г. Иванов, О.В. Глазков, О.В. Гаврилюк, Л.Н. Кармадонов // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Материалы межрегиональной конференции с международным участием (17–19 декабря 1996) / Отв. ред. В.Е. Редькин. Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 82–83.
244. Kunst M., Abdallah O., Wunsch F. Passivation of silicon by silicon nitride films // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2002. – Vol. 72 – P. 335–341.
245. Roosendaal S.J., Bakker J.P.R., Vredenberg A.M., Habraken F.H.P.M. Passivation of iron by oxidation in H₂O and O₂/H₂O mixtures // Surface Science. – 2001. – Vol. 494. – P. 197–205.
246. Sanchez-Lopez J.C., Caballero A., Fernander A. Characterisation of passivated aluminum nanopowders: An XPS TEM/EELS study // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18. – P. 1195–1200.

247. Sanchez-Lopez J.C., Fernandez A., Conde C.F. et al. The melting behavior of passivated nanocrystalline aluminum // *Nanostructured Materials*. – 1996. – Vol. 7. – № 8. – P. 813–822.
248. Sanchez-Lopez J.C., Rojas T.C., Espinos J.P. and Fernandez A. “In Situ” XPS Study of the oxygen passivation process in vapour-condensed nanocrystalline iron and cobalt // *Scripta mater.* – 2001. – Vol. 44. – P. 2331–2334.
249. Громов А.А., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия // *Перспективные материалы*. – 2003. – № 2. – С. 95–101.
250. Kwon Y.-S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.-H. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires // *Applied Surface Science*. – 2003. – Vol. 211. – № 1–4. – P. 57–67.
251. Ильин А.П., Ляшко А.П., Федущак Т.А., Барбашин А.Е. Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами // *Физика и химия обработки материалов*. – 1999. – № 2. – С. 37–42.
252. Zheng-Wu Wang, Xi-Zhang Yi, Gan-Zuo Li et al. A functional theoretical approach to the electrical double layer of a spherical colloid particle // *Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 274. – P. 57–69.
253. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов // учебник для ВУЗов. М.: Химия, 1989. – 464 с.
254. Mulvaney P. Metal Nanoparticles: Double Layers, Optical Properties, and Electrochemistry / in: *Nanoscale Materials in Chemistry* / P. Mulvaney // Ed. K. Klabunde. – John Wiley and Sons. – 2001. – P. 121–167.
255. Зелинский В.Ю., Яворовский Н.А., Проскуровская Л.Т., Давыдович В.И. Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва // *Физика и химия обработки материалов*. – 1984. – № 1. – С. 57–59.
256. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок // *Физика и химия обработки материалов*. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
257. DeSena J.T. and Kuo K.K. Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion // *Journal of Propulsion and Power*. – 1999. – Vol. 15. – № 6. – P. 794–800.
258. Ильин А.П., Громов А.А., Тихонов Д.В. Свойства сверхтонкого порошка алюминия, стабилизированного диборидом алюминия // *Физика горения и взрыва*. – 2002. – Т. 38. – № 1. – С. 139–142.
259. Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P. Reactivity of Superfine Aluminum Powder Stabilized by Aluminum Diboride // *Combustion and Flame*. – 2002. – Vol. 131. – № 3. – P. 349–352.
260. Mench M.M., Kuo K.K., Yeh C.L., Lu Y.C. Comparison of thermal Behavior of regular and Ultrafine Aluminum Powders (Alex) made from Plasma Explosion Process // *Comb. Sci. Tech.* – 1998. – Vol. 135. – P. 269–292.
261. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // *Физика горения и взрыва*. – 2001. Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

262. Ilyin A., Gromov A., An V. et al. Characterization of Aluminum Powders I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2002. – Vol. 27. – № 6. – P. 361–364.
263. Громов А.А. Проблемы диагностики ультрадисперсных порошков / А.А. Громов, А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский // *Материалы V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем»*. Москва: МИФИ. – 9–13 октября 2000. – С. 279–281.
264. Ильин А.П. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора / А.П. Ильин, А.А. Громов // *Томск: Изд-во ТПУ*, 1999.
265. Eisenreich N., Fietzek H., Juez-Lorenzo M.M. et al. On the Mechanism of Low Temperature Oxidation for Aluminum Particles down to the Nano-Scale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2004. – Vol. 29. – № 3. – P. 137–145.
266. Jones D.E.G., Turcotte R., Fouchard R.C. et al. Hazard Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2003. – Vol. 28. – № 3. – P. 120–131.
267. Ilyin A.P. Reactionary Ability of Aluminum Ultrafine Powders in Various Oxidation Processes / A.P. Ilyin, A.A. Gromov, A.A. Reshetov, D.V. Tihonov, G.V. Yablunovsky // *Proceedings. The 4th Korea-Russia Int. Symp. on Science and Technology (KORUS'2000)*. June, 27-July, 1, 2000. – Part 3. – P. 299–304.
268. Громов А.А. Характеристики порошков алюминия различной дисперсности / А.А. Громов, А.П. Ильин // *Материалы Первой всероссийской научно-практической конференции «Материалы и технологии XXI века»*. 22–24 марта 2000. Москва: ЦЭИ «Химмаш». – С. 65–67.
269. Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S. et al. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2003. – Vol. 28. – № 6. – P. 319–333.
270. *Energetic Materials*. Ed.: Teipel U. Wiley-VCH, 2004.
271. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002.
272. Bellito V.J. and Russell J.N. Inhibition of Aluminum Oxidation Through the Vapor Deposition of a Passivation Layer. *Materials of 36th International Annual Conference of ICT and 32nd International Pyrotechnics Seminar «Energetic Materials. Performance and Safety»*, FRG, Karlsruhe. June 28-July 1, 2005. – P. (137–1)–(137–11).
273. Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Кусков М.Л. и др. Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // *Химическая физика*. – 2002. – Т. 21. – № 4. – С. 72–78.
274. Патент 2139776 Российская Федерация. Способ получения порошков. А.П. Ильин, Ю.А. Краснятов, Д.В. Тихонов // 1999.
275. Ковба Л.М. Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
276. Ан В.В. Применение НП алюминия при получении нитридсодержащих материалов: дисс... канд. техн. наук. – Томск, 1999. – 160 с.
277. Количественный электронно-зондовый микроанализ / пер. с англ. под ред. В Скотта, Г Лава // М.: Мир, 1986. – 352 с.

278. Teipel U. Problems in Characterizing Transparent Particles by Laser Light Diffraction Spectrometry // Chem. Eng. Technol. – 2002. – Vol. 25. – № 1. – P. 13–21.
279. Teipel U. and Forter-Barth U. Rheology of Nano-Scale Aluminum Suspensions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2001. – Vol. 26. – P. 268–272.
280. Teipel U. and Mikonsaari I. Size Reduction of Particulate Energetic Material // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – Vol. 27. – P. 168–174.
281. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. – Изд.2-е, пер. и испр. Л.: Химия, 424 с.
282. Климов В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климов // Изд.2-е доп. М.: Химия, 1975. – 224 с.
283. Шведов Е.Л. Словарь – справочник по порошковой металлургии / Е.Л. Шведов, Э.Т. Денисенко, И.И. Ковенский // Киев: Наукова Думка, 1982. – 227 с.
284. Fedotova T.D., Glotov O.G. and Zarko V.E. Chemical Analysis of Aluminum as a Propellant Ingredient and Determination of Aluminum and Aluminum Nitride in Condensed Combustion Products // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2000. – Vol. 25. – P. 325–332.
285. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия. Автореферат дисс...канд. хим. наук. Томск, 1992. – 19 с.
286. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986.
287. Petrunin V.F. Structural characterization of ultra dispersed (nano-) materials as intermediate between amorphous and crystalline states // NanoStruct. Mater. – 1999. – Vol. 12. – P. 1153–1156.
288. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. – М.: Наука, 1987. – 263 с.
289. Liddard P.D. Aluminum Powder Metallurgy in Perspective // Pow. Met. – 1984. – Vol. 27. – № 4. – P. 193–200.
290. Vergara L.I., Passeggi M.C.G., Mendoza S.M., Ferron Jr.J. Passivation and temperature effect on the oxidation process of titanium thin films // Surf. Sci. – 2002. – Vol. 507–510. – P. 825–831.
291. Agte C. and Vacek I. Wolfram a Molybden. – Praha: SNTL, 1954.
292. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 202 с.
293. Назаренко О.Б. Нанопорошки металлов: получение, свойства, применение / под. ред. А.П. Ильина. – Томск: ТПУ, 2005.
294. Ильин А.П., Громов А.А. Физико-химические свойства сконденсированных аэрозолей металлов и их горение в атмосфере воздуха // Оптика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 12. – № 8. – С. 753–756.
295. Ильин А.П. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Деп. в ОНИИ ТЭХИМ XII. – 1988. – № 905. – 22 с.

296. Яворовский Н.А. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. 1. Низкотемпературное окисление ультрадисперсного алюминия / Н.А. Яворовский, А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская и др. / ТПИ. Томск. Деп. В ОНИИТЭХ 02.04.1984. – №745-ХП 84.
297. Громов А.А. Синтез нитридсодержащих соединений для керамических материалов сжиганием порошков металлов в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 1. – С. 1–9.
298. Громов А.А., Дитц А.А., Верещагин В.И. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 19–21.
299. Розенбанд В.И., Макарова Е.А. Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 669–675.
300. Мержанов А.Г. Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 9. – № 1. – С. 4–36.
301. Лукин А.Я., Степанов А.М. Расчет дисперсности продуктов сгорания металлической частицы // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 41–50.
302. Gromov A.A., Foerter-Barth U., Teipel U. Aluminum Nanopowders Produced by Electrical Explosion of Wires and Passivated by Non-inert Coatings: Characterisation and Reactivity with Air and Water // Pow. Tech. – 2006. – Vol. 164. – P. 111–115.
303. Сабельфельд К.К., Сергиенко А.В., Долгов А.В., Попенко Е.М. Компьютерный комплекс для синхронной видеосъемки и регистрации параметров процесса горения сверхтонких порошковых материалов // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) материалов: Материалы VI Всерос. (международ.) конф. – М.: МИФИ, 2002. – С. 94–98.
304. Данилевский К.С., Сведе-Швец Н.И. Высокотемпературные термодпары. – М.: Металлургия, 1977.
305. Маслов В.М., И.П. Боровинская, Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14. – №5. – С. 79–85.
306. Гордов А.Н. Основы пирометрии. – М.: Металлургия, 1971. – 447 с.
307. Suryanarayana D. Oxidation Kinetics of Aluminum Nitride // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73. – № 4. – P. 1108–1110.
308. Sternitzke M. Growth of Oxide Layers on Thin Aluminum Nitride Samples Measured by Electron Energy-Loss Spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76. – № 9. – P. 2289–2294.
309. Лютая М.Д., Буханевич В.Ф. Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов третьей группы // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. VII. – Вып. 11. – С. 2487–2494.
310. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах / под. ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Т. 3. – Кн. 1. – С. 93.

311. Dutta I., Mitra S., Rabenberg L. Oxidation of Sintered Aluminum Nitride at Near-Ambient Temperatures // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1992. – Vol. 75. – № 11. – P. 3149–3153.
312. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // *Физика горения и взрыва.* – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.
313. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // *Физика горения и взрыва.* – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 56–59.
314. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Получение нитридсодержащей шихты при окислении порошкообразного алюминия на воздухе // *Стекло и керамика.* – 1998. – № 3. – С. 24–25.
315. Питюлин А.Н., Щербаков В.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // *Физика горения и взрыва.* – Т.15. – № 4. – С. 9–17
316. Jiang Guojian, Zhuang Hanrui, Zhang Jiong et al. Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method – Part 2 // *J. Mater. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – P. 63–69.
317. Saceres P.G., Schmid H.K. Morphology and Crystallography of AlN Whiskers // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77. – № 4. – P. 977–983.
318. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
319. Портной К.И., Грибков В.Н., Исайкин А.С. и др. О роли капель в росте нитевидных кристаллов нитрида алюминия // *Неорганические материалы.* – 1970. – Том VI. – № 10. – С. 1762–1767.
320. Лорян В.Э., Боровинская И.П. О горении алюминия в азоте // *Физика горения и взрыва.* – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 45–54.
321. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А. и др. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // *Физика горения и взрыва.* – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 1–6.
322. Громов А.А., Дитц А.А., Верещагин В.И. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2004. – № 12. – С. 19–21.
323. Bazyn T., Eyer R., Krier H. and Glumac N. Combustion Characteristics of Aluminum Hydride at Elevated Pressure and Temperature // *J. Propul. Power.* – 2004. – Vol. 20. – № 3. – P. 427–431.
324. Болдырев В.В., Мазалов Л.Н., Бауск Н.В., Пошевнев В.И. Рентгеноструктурное исследование процесса термолитиза гидрида алюминия // *Доклады академии наук СССР. Сер. Физическая химия.* – 1984. – Т. 277. – № 3. – С. 612–614.
325. Брейтер А.Л., Мальцев В.М., Попов Е.И. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // *Физика горения и взрыва.* – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 97–104.

326. Ягодников Д.А., Воронежский А.В., Мальцев В.М., Селезнев В.А. О возможности увеличения скорости распространения фронта пламени в аэрозвеси алюминия // Физика горения и взрыва. – 1992. – Т. 28. – № 2. – С. 51–54.
327. Ягодников Д.А., Сухов А.В., Малинин В.И. и др. Роль реакции азотирования в распространении пламени по переобогащенным металловоздушным смесям // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. – 1990. – № 1. – 121 с.
328. 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. 32. – № 2. – С. 108–110.
329. Мержанов А.Г., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. О протекании теплового взрыва в послеиндукционный период // Доклады академии наук. – 1998. – Т. 362. – № 1. – С. 60–64.
330. Nahma A., Gany A., Palovuori K. Combustion of Activated Aluminum // Comb. Flame. – 2006. – Vol. 145. – P. 464–480.
331. Ильин А.П., Громов А.А., Попенко Е.М. Тиксотропные металлические аэрозоли приземного слоя // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 11. – С. 991–995.
332. Лопатин В.В. Физико-технические основы применения нитридной керамики в электрофизической аппаратуре: дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 1993. – 367 с.
333. Кабышев А.В. Связь диэлектрических свойств алюмонитридной керамики и пиронитрида бора с их структурой: дисс. ... канд. техн. наук. – Томск, 1988. – 187 с.
334. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющиеся процессы образования твердых растворов в системе цирконий-азот // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 231. – № 4. – С. 911–914.
335. Боровинская И.П., Лорян В.Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия. – 1978. – № 11. – С. 42–45.
336. Willems H.X., Van Hal P.F., Metselaar R. and de With G. AC-Conductivity measurements on γ -aluminium oxynitride // J. Eur. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 15. – P. 1157–1161.
337. Xidong W., Fuming W., Wenchao L. Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminium oxynitride // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 245–250.
338. Kim Y.W., Park H.C., Lee Y.B. et al. Reaction sintering and microstructural development in the system $Al_2O_3 - AlN$ // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21. – P. 2383–2391.
339. Khan A.A., Labbe J.C. Aluminium nitride—molybdenum ceramic matrix composites: Characterization of ceramic – Metal interface // J. Eur. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 16. – Is. 7. – P. 739–744.
340. Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Вершинников В.И. Получение ультрадисперсных порошков нитрида бора методом самораспространяюще-

- гося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 698–704.
341. Tsuchida T., Hasegawa T., Kitagawa T. and Inagaki M. Aluminium nitride synthesis in air from aluminium and graphite mixtures mechanically activated // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 17. – P. 1793–1795.
342. Tsuchida T., Kitagawa T. and Inagaki M. Self-propagating high-temperature synthesis of AlN in a graphite crucible in air by mechanical activation // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32. – Is. 19. – P. 5123–5126.
343. Tsuchida T., Kan T. Synthesis of Al₃BC in Air from Mechanically Activated Al/B/C Powder Mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 19. – P. 1795–1799.
344. Tsuchida T., Hasegawa T. TG-DTA-MS study of self-ignition in self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated Al-C powder mixtures // *Thermochimica Acta.* – 1996. – Vol. 276. – P. 123–129.
345. Tsuchida T., Hasegawa T., Inagaki M. Self-Combustion Reactions Induced by Mechanical Activation: Formation of Aluminum Nitride from Aluminum-Graphite Mixtures // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77. – № 12. – P. 3227–3231.
346. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Лукин И.В. и др. Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // *Физика горения и взрыва.* – 1999. – № 1. – С. 85–88.
347. Пикалов С.Н. Механизм образования графитоподобного нитрида бора в карботермическом процессе // *Порошковая металлургия.* – 1988. – № 5. – С. 80–83.
348. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. Модель горения мелких капель металла // *Физика горения и взрыва.* – 1975. – Т. 11. – № 3. – С. 366–373.
349. Martinelli A., Ferretti M. High Pressure Bulk Nitridation of Transition Metals by Combustion // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* – 2001. – Vol. 10. – № 4. – P. 403–416.
350. Brewal E., Aghajanian M.K., Biel J.P., Antolin S. Structure of AlN/Al and Al₂O₃/Al Composites Produced by the Directed Oxidation of Aluminum // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – № 7. – P. 1865–1868.
351. Koji Atarashiya. Aluminum nitride/metal composites using ultra-fine aluminum particles and their application for joining // *Journal of Materials Processing Technology.* – 1995. – Vol. 54. – P. 54–59.
352. Добрынин А.В. Новые керамические материалы из нитрида алюминия // *Неорганические материалы.* – 1992. – Т. 28. – № 7. – С. 1349–1359.
353. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74. – № 12.
354. Okada Takuya, Toriyama Motohiro, Kanzaki Shuzo. Synthesis of aluminum nitride sintered bodies using the direct nitridation of Al compacts // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 20. – P. 783–787.
355. Nicolaescu I.V., Tardos G., Riman R.E. Thermogravimetric Determination of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Aluminum Nitride // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77. – № 9. – P. 2265–2272.

356. Trice R.W., Halloran J.W. Investigation of the Physical and Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Nitride/Oxide Composites // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 82. – № 9. – P. 2563–2565.
357. Troadec C., Goeuriot P., Verdiner P. AlN Dispersed Reinforced Aluminum Composite // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 17. – P. 1867–1875.
358. Panda P.K., Mariappan L., Kannan T.S. Carbothermal reduction of kaolinite under nitrogen atmosphere // *Ceram. Int.* – 2000. – Vol. 26. – P. 455–461.
359. Zheng J., Forslund B. Carbothermal synthesis of aluminium oxinitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters // *Journal of the European Ceramic Society.* – 1995. – Vol. 15. – P. 1087–1100.
360. Ильин А.П., Верещагин В.И., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Структурные особенности порошкообразных нитридсодержащих материалов – продуктов горения алюминия и бора // *Стекло и керамика.* – 1999. – № 5. – С. 31–33.
361. Бухарин Е.Н., Власов А.С., Алексеев А.А. Керамика на основе нитрида алюминия и металлов // *Стекло и керамика.* – 1985. – № 2. – С. 23–25.
362. Хабас Т.А. Интенсификация процессов фазообразования и формирование структуры керамических материалов в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-C$ с добавками нанодисперсных порошков металлов: Дисс. ... докт. техн. наук. Томск, 2005. – 350 с.
363. Хабас Т.А., Верещагин В.И., Неввонен О.В. Синтез сложных соединений в бинарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия // *Новые огнеупоры.* – 2003. – № 6. – С. 35–38 *Creamic.*

Учебное пособие

ГРОМОВ Александр Александрович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III И IV ГРУПП

Учебное пособие

Редактор *О.Н. Свинцова*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*


Подписано к печати 12.10.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 12,21. Уч.-изд.л. 11,05.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru