

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

---

**А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, А.П. Астанкова**

**СИНТЕЗ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЖИГАНИЕМ  
В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА  
АЛЮМИНИЯ С ПОРОШКООБРАЗНЫМИ  
ВЕЩЕСТВАМИ**

Учебное пособие

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 621.762(075.8)+666.3(075.8)

ББК 34.39я73:24.123я73

И46

**Ильин А.П.**

И46

Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошкообразными веществами: учебное пособие / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, А.П. Астанкова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 214 с.

ISBN 5-98298-285-7

Пособие посвящено аспектам нового направления в синтезе тугоплавких неорганических материалов. Особенностью этого направления является протекание синтеза сжиганием в воздухе порошкообразных металлов элементов III–VI групп Периодической системы в смесях с металлами, неметаллами, оксидами и другими соединениями. Другой особенностью является химическое связывание азота воздуха с образованием самостоятельных фаз нитридов и оксинитридов, что расширяет возможности этого метода.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы по направлению «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии». Предназначено для студентов старших курсов технических специальностей, магистрантов, аспирантов, специалистов в области горения металлизированных смесевых составов и синтеза силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

УДК 621.762(075.8)+666.3(075.8)

ББК 34.39я73:24.123я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Доктор технических наук, профессор ТГУ,  
заведующий кафедрой неорганической химии

*В.В. Козик*

Доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий лабораторией керамических и композиционных  
материалов ИФПМ ТФ СО РАН,

*С.Н. Кульков*

ISBN 5-98298-285-7

© Ильин А.П., Толбанова Л.О., Астанкова А.П., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ .....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ .....	10
1.2. Электрический взрыв проводников как метод получения нанопорошков .....	12
1.3. Формирование порошков нитрида алюминия в условиях электрического взрыва проводников .....	14
1.4. Методика экспериментов по взрыву проводников в атмосферах химически активных газов.....	15
1.5. Образование порошков оксида и нитрида алюминия в условиях электрического взрыва проводников .....	17
1.6. Влияние химических реакций на коагуляционный рост частиц и некоторые свойства порошков химических соединений.....	23
1.7. Свойства нитрида титана и керамики на его основе .....	29
1.8. Свойства нитрида циркония и керамики на его основе .....	34
1.9. Термодинамика и кинетика процессов синтеза нитридов в среде азота и в среде воздуха .....	38
1.10. Способы получения нитридов .....	42
1.10.1. Получение нитрида алюминия.....	42
1.10.2. Получение нитридов переходных металлов .....	48
1.11. Получение нитридов VI группы побочной подгруппы .....	49
1.12. Применение нанопорошков и грубодисперсных порошков для получения нитридосодержащих материалов.....	51
Вопросы к главе 1 .....	54
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ АТТЕСТАЦИИ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ И ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ .....	55
2.1. Метод получения исходных нанопорошков с помощью электрического взрыва проводников .....	55
2.2. Физико-химические характеристики изучаемых нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама и порошка хрома.....	56
2.3. Определение среднеповерхностного диаметра частиц.....	57
2.4. Методика синтеза керамических материалов .....	58
2.5. Получение спеченных керамических материалов методом горячего прессования.....	59
2.6. Рентгенофазовый анализ .....	61
2.7. Дифференциально-термический анализ и определение параметров химической активности .....	62
2.8. Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля) .....	63
2.9. Электронная микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	63

2.10. Методика синтеза керамических материалов .....	64
2.11. Измерение температуры и яркости свечения при горении .....	65
2.12. Физико-химические характеристики грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе .....	67
Вопросы к главе 2 .....	76
Глава 3. СИНТЕЗ РЯДА НИТРИДОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ .....	78
3.1. Синтез нитрида алюминия сжиганием в воздухе порошков без добавок.....	78
3.1.1. Синтез сжиганием нанопорошков алюминия .....	78
3.1.2. Синтез нитрида алюминия при горении грубодисперсных порошков алюминия в воздухе .....	82
3.1.3. Процессы синтеза нитрида алюминия из грубодисперсного порошка алюминия марки ПАП-2 .....	83
3.1.4. Фазовый и структурный состав продуктов синтеза.....	86
3.2. Синтез нитрида алюминия в присутствии добавок нанопорошка молибдена .....	89
3.2.1. Характеристики исходного нанопорошка молибдена .....	90
3.2.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена .....	92
3.2.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена .....	95
3.2.4. Характеристики спеков .....	95
3.2.5. Характеристики дезагрегированных продуктов.....	101
3.2.6. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена .....	111
3.2.7. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена .....	114
3.2.8. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой .....	116
3.2.9. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью .....	118
3.2.10. Получение спеченных образцов и их характеристики .....	119
3.2.11. Структура поверхности спеченных образцов.....	121
3.2.12. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам .....	124
3.3. Синтез нитрида алюминия в присутствии нанопорошка вольфрама.....	125
3.3.1. Характеристики исходного нанопорошка вольфрама.....	126
3.3.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама .....	127
3.3.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и вольфрама .....	128
3.3.4. Характеристики спеков.....	128
3.3.5. Характеристики дезагрегированных продуктов .....	136

3.3.6. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама .....	146
3.3.7. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама .....	150
3.3.8. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой .....	152
3.3.9. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью .....	154
3.3.10. Получение спеченных образцов и их характеристики .....	155
3.3.11. Структура поверхности спеченных образцов.....	157
3.3.12. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам .....	162
3.4. Синтез нитрида алюминия в присутствии порошка хрома .....	164
3.4.1. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома .....	165
3.4.2. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома .....	167
3.4.3. Характеристики спеков .....	167
3.4.4. Характеристики дезагрегированных продуктов.....	174
3.4.5. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома .....	184
3.4.6. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома .....	187
3.4.7. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой .....	189
3.4.8. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью .....	191
3.4.9. Получение спеченных образцов и их характеристики .....	192
3.4.10. Структура поверхности спеченных образцов.....	193
3.5. Процессы синтеза нитридов циркония и титана сжиганием в воздухе грубодисперсных порошков циркония и титана .....	194
3.5.1. Фазовый и химический состав продуктов синтеза сжиганием грубодисперсного порошка циркония марки ПЦрК-3 .....	197
3.5.2. Процессы синтеза нитрида титана сжиганием грубодисперсного порошка титана марки ПТМ.....	200
3.5.3. Фазовый и химический состав керамических продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ .....	203
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	207
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	209

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ГП – горячее прессование;  
ДТА – дифференциально-термический анализ;  
КМ – керамический материал;  
метод БЭТ – метод адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера;  
НП – нанопорошок;  
РФА – рентгенофазовый анализ;  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  
СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;  
СТПА – сверхтонкий порошок алюминия;  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
ТГ – термогравиметрия;  
ЭВП – электрический взрыв проводников.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Нанопорошок – порошок, среднеповерхностный диаметр частиц которого не превышает 100 нм.

Наноматериал – консолидированный материал, построенный из фрагментов структуры (кристаллитов), имеющих размер  $< 100$  нм хотя бы по одной оси в пространстве.

Нанозерно – область (диаметром  $\leq 100$  нм) в структуре компактного материала, имеющая определенный химический и фазовый состав и характеризующаяся плавно меняющимся составом с окружающими нанозернами.

Ультрадисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-либо физического явления или процесса, например, с длиной свободного пробега электрона, с размерами фонона, полярона и др.

Наносостояние вещества – структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице.

Запасенная энергия наночастицы – энергия (теплота, электрические потоки, электромагнитное и акустическое излучение), выделяющаяся при нагревании, сжатии или другом воздействии на частицу в результате перехода из метастабильного состояния в стабильное.

Запасенная энергия нанопорошка – энергия, выделяющаяся в результате перехода отдельных частиц из метастабильного состояния в стабильное и в результате спекания частиц с уменьшением их площади удельной поверхности.

Избыточная запасенная энергия – дополнительное количество энергии, выделяющейся при воздействии на нанопорошок, к количеству энергии, выделяющейся при воздействии на нанопорошок, частицы которого находятся в равновесном состоянии. Избыточная энергия характерна для наночастиц, сформировавшихся в сильно неравновесных условиях, например, в условиях электрического взрыва проводников.

Нанотехнология – получение нанопорошков и компактных наноматериалов с характерными размерами нанозерна  $\leq 100$  нм, а также изготовление устройств или элементов устройств размерами  $\leq 100$  нм.

Модели строения наночастиц:

- консолидированные кластеры (поликластерная модель);
- слои вещества различной рентгеновской плотности и заряда (слоевая модель).

Нанопленки – островковые и сплошные пленки, толщина которых не превышает 100 нм.

Пленочные структуры – совокупность самой пленки и подложки.

Температура спекания ( $T_{сп}$ ) – стартовая температура начала тепловыделения и уменьшения площади удельной поверхности. Определяется величиной энергии активации при переходе из метастабильного состояния в стабильное.

Температура в волне спекания ( $T_{в.с}$ ) – температура, достигаемая при спекании. Определяется величиной запасенной порожком энергии.

Температура начала окисления ( $T_{н.о}$ ) – температура начала увеличения массы образца.

Степень окисленности (превращения) ( $\alpha$ ) – отношение массы окисленного порошка к его исходной массе.

Максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ ) – скорость максимального увеличения массы образца.

Удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ ) – тепловой эффект, соответствующий увеличению массы и приведенный к единице массы окисленного образца.

Среднеповерхностный диаметр пор ( $\bar{a}_п$ ) – условный диаметр пор, рассчитанный из величины площади удельной поверхности при условии, что все поры одинаковы по диаметру.

Пороговый эффект – многократное изменение одного из параметров (характеристики) образца при сравнительно небольшом изменении другого параметра.



## ВВЕДЕНИЕ

Человечество уже достаточно давно использует тепло, выделяющееся в процессе химических реакций: в первую очередь, это окисление органических веществ – их горение в воздухе. Более целенаправленным применением тепла химических реакций является синтез новых веществ при высоких температурах.

Вышедшие в печать и переведенные на русский язык две книги японских ученых [1, 2] являются обзорными работами по синтезу различных веществ сжиганием как простых веществ, так и смесей в различных газовых средах. Низкие энергозатраты и относительно не сложное оборудование делают это направление перспективным в материаловедении. По мнению японских ученых, синтез сжиганием является более общим понятием и включает в себя явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), зародившееся как научное направление в России (СССР) в школе академика А.Г. Мержанова [3].

При изучении горения нанопорошков (НП) алюминия в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете впервые было установлено, что процесс горения НП алюминия, в отличие от процесса горения грубодисперсных порошков, протекает в две стадии: низкотемпературную (температура  $< 1200$  °С) и высокотемпературную ( $\sim 2200$ – $2400$  °С) [4, 5]. При этом в конечных продуктах горения был обнаружен нитрид алюминия в виде самостоятельной кристаллической фазы, и его содержание составляло 30–40 % мас. На рентгенограмме продуктов наиболее интенсивным рефлексом является рефлекс кристаллического AlN. Данное явление открыло широкие перспективы для получения нитридсодержащих керамических материалов (КМ) сжиганием в воздухе порошкообразных металлов и их смесей. К настоящему времени в коллективе защищено десять диссертационных исследований (семь кандидатских [6–12] и три докторских [13–15]), посвященных изучению свойств электровзрывных НП и процессов нитридообразования.

В настоящем учебном пособии рассмотрены варианты синтеза нитрида алюминия сжиганием в воздухе порошкообразного алюминия без добавок и с добавками НП молибдена и НП вольфрама, нитридов циркония и титана, нитрида хрома. Представленные данные являются оригинальными и в совокупности ранее не опубликовывались.

# ГЛАВА 1

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ

Нитриды и нитридная керамика относятся к бескислородным материалам, которые в воздухе термодинамически неустойчивы: окисляются и гидролизуются с различной скоростью, т. е. находятся в метастабильном состоянии. Среди природных минералов отсутствуют нитриды, что подтверждает их неустойчивость в условиях Земли, но они могут присутствовать на других планетах. Тем не менее, ряд механических и физических свойств нитридов не имеют аналогов среди керамик других составов: нитрид алюминия по теплопроводности превосходит многие металлы, приближаясь к серебру. В то же время он является прекрасным изолятором, сохраняя это свойство до высоких температур (~ 1200–1400 °С) в среде газообразного азота. Нитрид титана широко используется в виде декоративных покрытий под золото, для защиты от коррозии обрабатываемого инструмента и в зубопротезировании.

Получение нитридов, как считалось ранее [16], связано с необходимостью проведения синтеза в среде чистого азота, без примесей кислорода. Карботермический синтез нитрида алюминия является эндотермическим и требует больших затрат энергии. Другая проблема СВС связана с необходимостью последующего измельчения твердых нитридов, что сопряжено с загрязнением измельченных продуктов. Следующей проблемой получения спеченной нитридной керамики является тугоплавкость нитридов – высокие температуры плавления (> 2400 °С) или отсутствие жидкого фазового состояния. Получение плотных изделий из нитридной керамики, например оптически прозрачного нитрида алюминия, требует высокого уровня технологии, который обеспечивает потребности промышленности.

### 1.1. Физико-химические свойства нитридов. Свойства нитрида алюминия и нитридной керамики

Первая опубликованная работа по соединениям алюминия с азотом относится к 1862 г. Обнаружено только одно соединение AlN, которому иногда приписывалась форма Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Нитрид алюминия представляет собой бесцветные кристаллы, кристаллизующиеся в гексагональной решетке типа вюрцита. По различным данным, значение периодов решетки колеблется в пределах  $a = 0,310\text{--}0,313$ ,  $c = 0,493\text{--}0,498$  нм в зависимости от степени чистоты. Азот практически не растворяется в алюминии [17].

**Физические свойства.** Порошкообразный нитрид алюминия обычно белого цвета, монокристаллы водянисто-белого цвета (прозрачны). Данные по температуре плавления AlN не достаточно достоверны, т. к. нитрид алюминия разлагается на компоненты до достижения температуры плавления. Твердость по минералогической шкале Мооса определена также в широком интервале (от 5 до 9–10 единиц), твердость по Кнупу (микротвердость при нагрузке 100 г) в среднем составляет ~ 12000 МПа. Температурная зависимость электросопротивления типична для полупроводников и диэлектриков; рассчитанная ширина запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) AlN равна 4,26 эВ [18].

Физические свойства нитрида алюминия показывают, что AlN является типичным диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны, с высоким электросопротивлением, достигающим до  $10^{19}$  Ом·м. Ширина запрещенной зоны AlN близка к зонам SiC и ZnO, имеющим сходную структуру и близкие значения показателей преломления (атомы Si могут замещать Al, а атомы C или O – атомы азота).

Тщательное исследование структуры AlN выполнено в работе [19], где показано, что структура AlN отличается от идеальной структуры вюрцита, т. к. отношение  $c/a = 1,600$  вместо 1,633 и параметр  $U$ , определяющий расстояние Al–N вдоль тригональной оси, равен 0,385 вместо 0,375. Углы между связями Al–N колеблются от 107,7 до 110,5°, а расстояния Al–N – от 0,1885 до 0,1917 нм.

Термодинамические свойства нитрида алюминия подробно изучены в работе [20], результаты исследований приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

*Свойства нитрида алюминия*

Характеристика	AlN	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание связанного азота, % мас.	34,9	–	–
Кристаллическая структура	гексагональная типа вюрцита	гексагональная	ромбоэдрическая
Плотность пикнометрическая, кг/м	3270	2700	3800
Температура плавления, °С	2400	2578	2050
Теплота образования, кДж/моль	–319	–609,4	–1675
Изменение энтропии, $\Delta S_{298}$	20,2	13,9	50,9
Теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	160–260	150–250	25–30
Электрическая прочность, кВ/мм	14–17	10	10
Коэффициент термического расширения (100–500 °С), $\times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	4,5	8	7,3
Твердость по Моосу	9	–	9

Прочность нитрида алюминия при высоких температурах (порядка 1400 °С) может быть сопоставлена с прочностью оксидной керамики. Теплопроводность технического нитрида алюминия на порядок больше, чем теплопроводность карборунда. Коэффициент термического расширения при 100–500 °С не превышает коэффициент термического расширения карборунда.

**Химические свойства.** Изделия из нитрида алюминия медленно растворяются в горячих минеральных кислотах [21]. На порошкообразный нитрид алюминия при низких температурах очень слабо действуют минеральные кислоты. При нагревании в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) нитрид алюминия полностью разлагается за четыре дня. Холодная плавиковая кислота на AlN также не действует. Концентрированные горячие растворы щелочей разлагают нитрид алюминия с выделением аммиака.

Компактный нитрид алюминия значительно устойчивее к действию кислот и щелочей, чем порошкообразный. Так, компактные образцы AlN, совершенно устойчивые при кипячении в концентрированной серной кислоте, трудно поддаются воздействию кипящих азотной и соляной кислот. Устойчивость возрастает в разбавленных кислотах и растворах щелочей [22]. Окисление порошка нитрида алюминия в воздухе начинается при температуре 1200 °С, а по данным работы [23] – при температуре 900 °С.

Скорость коррозии при действии горячих газов зависит от плотности изделий из нитрида. При окислении в течение 1 ч при температуре 1200 °С в оксид алюминия превращается 11 % спеченного нитрида; при нагревании горячепрессованного образца при температуре 1400 °С в течение 30 ч в оксид превращается только 1 % нитрида.

На нитрид алюминия не действуют расплавленный алюминий (до 2000 °С), галлий (до 1300 °С), борный ангидрид (до 1400 °С). AlN устойчив в смеси расплавленного криолита и алюминия в течение 66 ч при температуре 1200 °С [24].

## **1.2. Электрический взрыв проводников как метод получения нанопорошков**

Способы получения НП могут быть сведены к двум процессам: к формированию малых частиц из атомов и молекул и к диспергированию массивных тел. Известны методы механического дробления в мельницах различных конструкций, распыления расплавов, испарения-конденсации в вакууме и в газах при различных давлениях. Каждому методу присущи свои особенности, достоинства и недостатки, но, как правило, для достижения большей дисперсности порошков энергозатраты возрастают.

Электрический взрыв проводников (ЭВП) является наиболее оптимальным способом получения НП с точки зрения энергозатрат, свойств порошков и производительности метода. ЭВП как метод получения порошков известен с 1774 г., когда Наирне опубликовал первые экспериментальные данные по распылению проволочек. Позже методом оптической микроскопии порошки изучал Фарадей, который описал форму и размеры частиц ряда металлов, полученных в атмосфере воздуха.

Первые работы в СССР по получению порошков были проведены в период Великой Отечественной войны. В 1950-е гг. в Университете Дружбы Народов (г. Москва) проводились работы по получению порошков с помощью ЭВП. В конце 1960-х гг. Г.В. Ивановым были начаты работы в Томском политехническом институте на кафедре проф. Мельникова и затем в НИИ высоких напряжений. Наиболее интенсивно проводились работы по доведению метода ЭВП до технологии примерно с 1980 по 1990 гг., когда рядом сотрудников НИИ высоких напряжений были защищены диссертационные исследования по разработке установок, получению НП и изучению их свойств.

Среди новых методов приготовления металлических порошков наиболее перспективными являются импульсные методы испарения-конденсации с использованием сверхбыстрой закалки ( $> 10^5 - 10^7$  К/с), позволяющие получать порошки металлов и сплавов. К последним и относят метод ЭВП, пригодный для приготовления не только металлов в сверхтонком состоянии, но и некоторых химических соединений.

ЭВП – это явление взрывного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой мощности, сопровождающееся яркой вспышкой света, резким звуком и ударной волной. Схема установки для получения НП по методу ЭВП представлена на рис. 1.1.

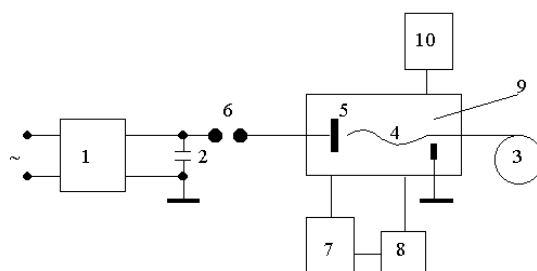


Рис. 1.1. Схема уста

Схема установки для получения НП по методу ЭВП:

- 1 – источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки;
- 4 – взрываемый отрезок проволоки; 5 – высоковольтный электрод;
- 6 – коммутатор; 7 – накопитель НП; 8 – вентилятор; 9 – взрывная камера;
- 10 – система газового снабжения

Взрываема́я проволока с помощью механизма подачи (3) непрерывно движется во взрывную камеру (9). В это время происходит зарядка емкостного накопителя (2) от источника питания (1). При достижении проволокой минимального зазора с высоковольтным электродом (5) происходит взрыв отрезка проволоки (4). Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора (8) поступает в накопитель (7), где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора (6).

ЭВП как метод диспергирования металлов характеризуется следующими существенными особенностями:

- 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  $10^9$  Па;
- скорость разлета продуктов 1–5 км/с;
- одной из важнейших характеристик ЭВП является введенная в проводник энергия, определяющая величину и скорость разлета продуктов взрыва;
- частицы формируются как за счет диспергирования жидкого металла, так и за счет конденсации паровой фазы.

Эти данные позволяют предположить, что свойства порошков, полученных методом ЭВП, будут существенно отличаться от свойств порошков с теми же размерами частиц, но приготовленных другими методами.

### **1.3. Формирование порошков нитрида алюминия в условиях электрического взрыва проводников**

При укрупнении частиц дисперсной системы вследствие процесса коагуляции ее агрегативная устойчивость зависит от свойств поверхностных слоев частиц. Наличие на поверхности микрочастиц слоя тугоплавкого химического соединения предохраняет их от коагуляции и позволяет заставить стабилизировать размер микрочастиц. Образующиеся при этом порошки имеют более высокую дисперсность, чем порошки металлов, и подчиняются нормальному (Гауссовому) закону распределения частиц по размерам. Изучение дисперсного состава и свойств порошков химических соединений в сравнении с порошками металлов позволит установить закономерности формирования частиц металлов при ЭВП и основные факторы, определяющие свойства порошков соединений.

#### 1.4. Методика экспериментов по взрыву проводников в атмосферах химически активных газов

Для изучения роли коагуляции при формировании частиц были выбраны химические реакции взаимодействия алюминия с кислородом и азотом, в результате которых образуются, соответственно, оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и нитрид алюминия ( $\text{AlN}$ ). Реакция окисления частиц алюминия в высокотемпературном двухфазном потоке протекает через паровую фазу с образованием жидкого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Реакция алюминия с азотом приводит к образованию твердого продукта реакции ( $\text{AlN}$ ). Сравнение данных, полученных при исследовании порошков  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , позволит объективно оценить экспериментальные результаты. Взрывы алюминиевых проводников проводились в атмосфере азота и смеси газов «аргон-кислород» на установке, принципиальная схема и работа которой описана в разделе 1.2. При исследовании взрывов алюминиевых проводников в азоте изучались зависимости выхода нитрида алюминия  $\text{AlN}$  и среднеповерхностного размера частиц от энергосодержания взрыва, давления газа, энергии, выделившейся в дуговом разряде, начального радиуса проводника.

Образование оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследовалось при взрывах алюминиевых проводников в смеси газов «аргон-кислород». Выход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и среднеповерхностный размер частицы изучался в зависимости от введенной в проводник энергии, давления смеси газов и процентного содержания в смеси кислорода. Исследовалась зависимость наноструктурных характеристик частицы от условий ЭВП. План экспериментальных исследований приведен в табл. 1.2.

Если при диаметре проводника  $0,10 \cdot 10^{-3}$  м среднеповерхностный размер частиц приблизительно равен размеру микрочастиц, то при диаметре  $0,30 \cdot 10^{-3}$  м в результате коагуляции большого числа микрочастиц образуются крупные частицы. При прекращении коагуляции микрочастиц вследствие химической реакции дисперсность порошка не должна зависеть от начального диаметра проводника. Проверка этого предположения проводилась в экспериментах по пункту 1 табл. 1.2 на проводниках двух диаметров:  $0,10 \cdot 10^{-3}$  м и  $0,31 \cdot 10^{-3}$  м. По остальным пунктам эксперименты проводились на проводниках диаметром 0,31 мм. При получении  $\text{AlN}$  энергосодержание взрывающегося проводника изменялось в пределах  $0,8 \leq E/E_c \leq 3,5$ , давление  $1 \cdot 10^5 \text{ Па} \leq P \leq 15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . При получении  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $0,7 \leq E/E_c \leq 2,1$ ;  $1 \cdot 10^5 \text{ Па} \leq P \leq 4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . При исследованиях по пункту 3 табл. 1.2 содержание кислорода составляло 8 %, по пункту 4 содержание кислорода 12 %, по пункту 5 оно изменялось от 4 до 20 % с шагом 4 %.

Таблица 1.2

## План экспериментальных исследований

№ п/п	Параметры регулирования		Параметры, величина которых поддерживалась постоянной	Отклик	Контролируемые параметры
	параметры ЭВП	род газа			
1	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $r_0$	азот	$P$	выход AlN; $\bar{a}_s$ ; фазовый состав; форма частиц	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $P$ ; $r_0$ ; $\varepsilon$ ; $\lambda$ ; $\nu$
2	$P$	азот + аргон	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $r_0$	выход AlN; $\bar{a}_s$ ; фазовый состав	
3	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$	аргон + кислород	$P$ ; $r_0$ ; содержание кислорода в атмосфере	выход Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; фазовый состав; форма частиц	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $P$ ; $r_0$ ; $\varepsilon$ ; $\lambda$ ; $\nu$ ; содержание кислорода
4	$P$	аргон + кислород	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $r_0$ ; содержание кислорода в атмосфере	выход Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; фазовый состав; $\bar{a}_s$	
5	содержание кислорода в атмосфере аргона	аргон + кислород	$E_{вп}/E_c$ ; $E_d/E_{вп}$ ; $r_0$ ; $P$	выход Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; фазовый состав; $\bar{a}_s$	

Площадь удельной поверхности образцов AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> измерялась с помощью метода БЭТ. Наноструктурные характеристики изучались при помощи электронного микроскопа УЭМВ-100К и рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Запись дифракционной картины осуществлялась в фильтрованном Си-излучении трубки БСВ-19. Фазовый состав кристаллического вещества порошка определялся рентгенофазовым методом с использованием картотеки ASTM. Содержание активного алюминия в порошке определялось по волюмометрической методике ГОСТ 10096-62, содержание азота – по методу Кьельдаля.

Из результатов анализа следует, что размер частиц алюминиевых и медных порошков при одинаковых относительных энергосодержаниях взрыва, радиусах проводника и давлениях газа не зависит от природы металла. Следовательно, процессы, определяющие формирование частиц меди и алюминия, аналогичны. На этом основании при анализе процессов, происходящих при образовании химических соединений, будем пользоваться данными магнитогидродинамического расчета.



## 1.5. Образование порошков оксида и нитрида алюминия в условиях электрического взрыва проводников

Количество химического соединения, содержащегося в порошке, зависит от условий, при которых протекает химическая реакция, а они, в свою очередь, обусловлены параметрами ЭВП. Основным фактором, определяющим характер электрического взрыва, а следовательно, и условия образования порошков оксидов и нитридов, является относительное энергосодержание проводника при электрическом взрыве ( $E_{вп}/E_c$ ).

Результаты исследований зависимости выхода химических соединений от  $E_{вп}/E_c$  приведены на рис. 1.2 (кривые 1, 2). При малых энергосодержаниях взрыва ( $E_{вп}/E_c \approx 0,5$ ) выход  $AlN$  и  $Al_2O_3$  практически одинаков. Увеличение  $E_{вп}/E_c$  приводит к опережающему росту количества оксида алюминия в порошке. Максимальный выход  $Al_2O_3$  достигается при  $E_{вп}/E_c = 1,5$ ;  $AlN$  – при  $E_{вп}/E_c = 2,0$ . Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1.2) можно сделать вывод, что при малых энергосодержаниях взрывающегося проводника механизм образования  $AlN$  и  $Al_2O_3$  подобен. Увеличение энергосодержания приводит к тому, что эти механизмы начинают существенно различаться. При взрывах алюминиевых проводников в воздухе образуется порошок  $Al_2O_3$  с выходом, равным 100 %. Присутствие связанного азота не обнаружено ни одним из примененных методов исследования. Следовательно, реакция окисления протекает на более ранней стадии процесса расширения продуктов взрыва, чем реакция азотирования, т. е. при более высокой температуре.

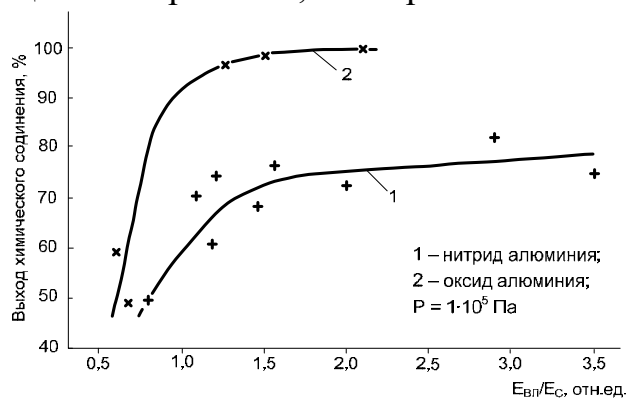


Рис. 1.2. Выход химических соединений при различных энергосодержаниях взрывающегося проводника

В экспериментах выход нитрида алюминия, даже при  $E_{вп}/E_c \sim 3,0$ , порядка 90 %. Отсюда следует, что при ЭВП образование  $AlN$  происходит при температуре меньшей, чем температура кипения алюминия. При температуре, близкой к температуре кипения металла, и давлении  $1 \cdot 10^5$  Па количество недиссоциированного  $AlN$  падает до 67,8 %. Следовательно, реакция азотирования развивается не раньше, чем произой-

дет образование микрочастиц металла. При этом количество образующегося нитрида алюминия в первом приближении определяется поверхностью микрочастиц:

$$M \sim S = \frac{N}{V} \cdot S_1, \quad (1.1)$$

где  $S$  – полная поверхность микрочастиц в единице объема;  $N/V$  – удельное количество микрочастиц;  $S_1$  – поверхность одной микрочастицы.

С учетом выражения (1.1),  $M \sim 1/r$ ; где  $r$  – радиус микрочастицы. Из выражения (1.1) следует, что зависимость  $M$  от  $1/r$  линейная, т. е. количество AlN, образующегося в порошке, определяется диффузией азота в объем дисперсной фазы. По мере протекания реакции на поверхности металлических микрочастиц образуется сплошной слой твердого AlN, ограничивающий диффузию азота к металлу. Этим и объясняется то, что даже при  $E_{вп}/E_c \geq 3,0$  выход нитрида алюминия не достигает 100 %. Повышение давления азота до  $15 \cdot 10^5$  Па приводит к увеличению выхода нитрида до 93 % (рис. 1.3). При этом, начиная с давления  $P \geq 10 \cdot 10^5$  Па, содержание нитрида алюминия в порошке практически не зависит от энергосодержания взрыва. Количество газа, диффундирующего через единицу площади на единицу длины в единицу времени через вещество, определяется формулой Смиттелса

$$D = \frac{n}{d} \cdot \sqrt{P} \cdot \exp(-E_D / 2KT), \quad (1.2)$$

где  $n$  – константа;  $d$  – толщина слоя вещества;  $P$  – давление газа;  $E_D$  – энергия активации процесса.

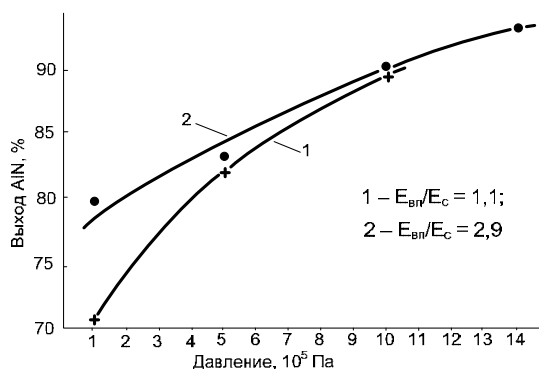


Рис. 1.3. Зависимость выхода нитрида алюминия от давления азота

Из предположения, что реакция азотирования протекает на микрочастицах, а образующийся слой AlN предотвращает их коагуляцию, следует, что давление азота практически не влияет на их размер, а следовательно, на величину  $d$ . Экспоненциальный член в выражении (1.2) в основном будет зависеть от величины энергосодержания взрыва. При

построении графика (рис. 1.3) для  $E_{вп}/E_c = \text{const}$ ,  $D/m \sim \sqrt{P}$  ( $m$  – масса порошка), следовательно, нитрид алюминия образуется вследствие диффузии азота в объем микрочастицы. Энергия дугового разряда слабо влияет на выход AlN (рис. 1.4). Это служит еще одним подтверждением того, что химическая реакция протекает на микрочастицах после завершения собственно процесса взрыва и выделения энергии в дуговом разряде.

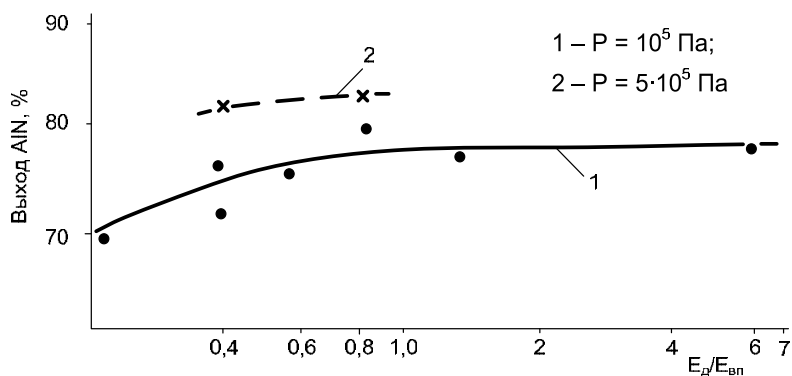


Рис. 1.4. Зависимость выхода нитрида алюминия от энергии дугового разряда

Гораздо более сложную картину представляет процесс образования оксида алюминия при ЭВП. Образование  $Al_2O_3$  может происходить при значительно более высоких температурах продуктов взрыва, чем образование AlN. Температура диссоциации оксида алюминия выше, чем температура его кипения, и существенно превышает температуру кипения металла. Но даже в случае сформированных микрочастиц высокий экзотермический эффект реакции окисления поверхности приводит к разогреву металла до температуры кипения, плавлению оксидной пленки и частичному испарению металла. При этом реакция окисления переходит в паровую фазу. Испаряющиеся атомы металла и оксид, находящийся в паровой фазе, образуют граничный слой, лимитирующий скорость поступления кислорода к поверхности микрочастиц тем больше, чем выше давление. Поэтому увеличение давления газовой среды, при постоянном содержании в ней кислорода, приводит к снижению выхода  $Al_2O_3$  (рис. 1.5).

При постоянных значениях параметров ЭВП и давлении газовой среды количество образующегося в порошке оксида может определяться временем диффузии кислорода в продукты взрыва. Характерное время диффузии можно оценить по выражению

$$\tau_d = \frac{d^2}{D}, \quad (1.3)$$

где  $d$  – линейный размер;  $D$  – коэффициент диффузии [16].

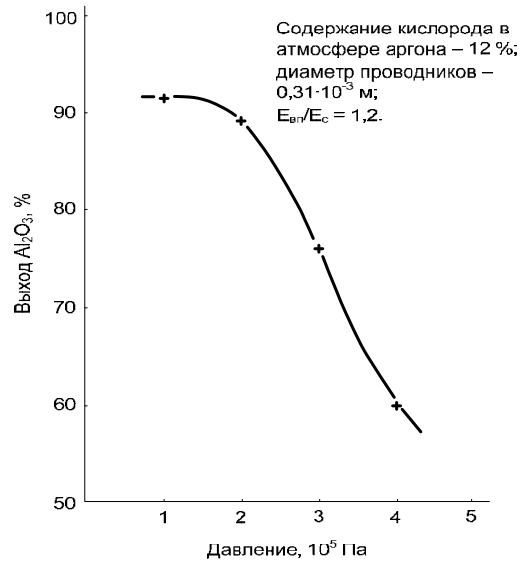


Рис. 1.5. Содержание оксида алюминия в порошке в зависимости от давления газовой среды

Зависимость выхода оксида алюминия от содержания кислорода в газе изображена на рис. 1.6.

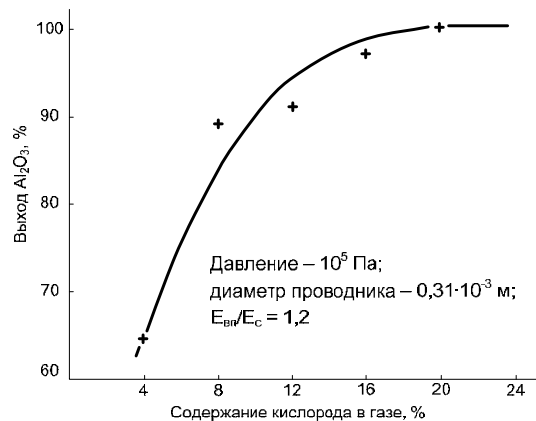


Рис. 1.6. Выход оксида алюминия в зависимости от содержания кислорода в атмосфере аргона

В случае диффузии газа в продукты взрыва характерным линейным размером является толщина слоя продуктов взрыва, непосредственно прилегающего к контактной поверхности. В этом слое содержится основная масса металла.

Для максимальной скорости разлета продуктов взрыва (момент времени  $\tau = 3$  мкс) толщина слоя минимальна ( $d = 0,35$  мм) (рис. 1.6). Коэффициент диффузии кислорода при температуре  $T \geq T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавления алюминия),  $D \approx 1,73$  см<sup>2</sup>/с. С точностью до порядка,  $\tau_{д2} = 7,08 \cdot 10^{-8}$  с. Характерное время изменения температуры продуктов взрыва  $\tau_v \approx 3,10 \cdot 10^{-6}$  с, а время установления теплового равновесия час-

тицы конденсата с аргоном, оцененное по выражению (1.3),  $\tau_{т3} = 1,50 \cdot 10^{-9}$  с (коэффициент температуропроводности алюминия при  $T = 1300$  К равен  $0,46 \text{ см}^2/\text{с}$ ). Из этого следует, что  $\tau_{д2} > \tau_v \gg \tau_{т3}$ , т. е. диффузия кислорода в объем продуктов взрыва не является процессом, определяющим образование оксида алюминия. Следовательно, реакция окисления развивается непосредственно на границе продуктов взрыва с газом, в слое, толщина которого определяется турбулизацией контактной поверхности. Высокие скорости расширения ( $\sim 10^3$  м/с) приводят к тому, что за время  $\tau_v$  площадь контактной поверхности возрастает более чем на порядок. Тогда количество прореагировавшего металла будет определяться содержанием кислорода в единицу объема газа, прилегающего к контактной поверхности. Поэтому, несмотря на общее избыточное количество кислорода по сравнению со стехиометрическим для данной массы металла проводника, реакция окисления не протекает до конца при содержании кислорода  $< 16$  %. Предполагая, что в процессе расширения продукты взрыва сохраняют цилиндрическую симметрию, характерный радиус, определяющий площадь зоны реакции, можно определить как

$$r = \sqrt{\frac{m_1}{\rho_1 \cdot \pi \cdot l}},$$

где  $m_1$  – масса кислорода, прореагировавшего с металлом;  $\rho_1$  – масса кислорода, содержащегося в единицу объема газа;  $l$  – длина проводника.

Величина  $r$  тождественна максимальному радиусу контактной поверхности продуктов взрыва, меньше которого происходит окисление основной массы продуктов взрыва. Приведем данные по оценке  $r$  для взрывов проводника диаметром  $0,31 \cdot 10^{-3}$  м,  $l = 0,25$  м, при  $E_{вп}/E_c = 1,2$  и давления газа  $1 \cdot 10^5$  Па в зависимости от содержания кислорода.

Таблица 1.3

*Зависимость дисперсности НП оксида алюминия от содержания кислорода в смеси с аргоном*

Содержание кислорода в атмосфере аргона, %	4	8	12	16	20
Характерный радиус, $10^{-2}$ м	2,56	2,12	1,75	1,57	1,42

Подтверждением образования AlN в основном вследствие диффузии азота в объем жидкой фазы, а  $Al_2O_3$  – в ходе парофазной реакции также служит зависимость среднеповерхностного размера частиц оксида и нитрида алюминия от давления газа (рис. 1.7). Если размер частиц AlN практически не зависит от давления газа, то среднеповерхностный размер частиц  $Al_2O_3$  быстро растет с увеличением давления. При нали-

чий слоя жидкого оксида на поверхности микрочастиц они коагулируют с образованием крупных частиц по механизму, аналогичному с механизмом образования частиц металлов.

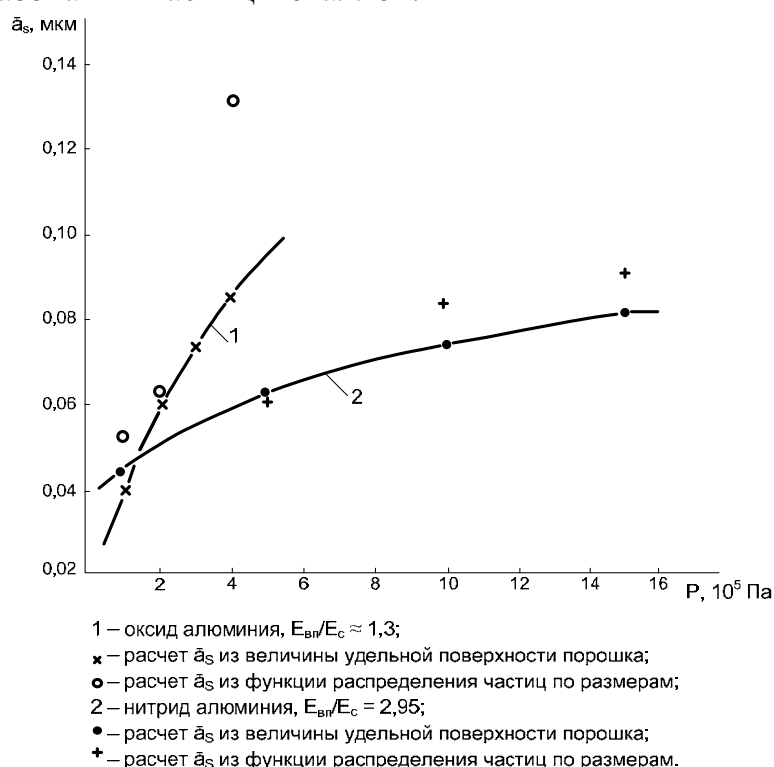


Рис. 1.7. Зависимость среднеповерхностного диаметра частиц от давления газовой среды

Проведенный анализ процессов образования порошков  $AlN$  и  $Al_2O_3$  показывает, что вид зависимости выхода химического соединения от условий ЭВП определяется механизмом реакции. Образование химического соединения может происходить как за счет диффузии газообразного реагента через слой продуктов реакции в микрочастицу, так и в паровой фазе уже на начальных стадиях электрического взрыва. При этом возможно доиспарение металла с последующей химической реакцией и конденсацией продуктов реакции. Оценить, какой из механизмов реакции будет реализовываться при образовании других химических соединений в условиях электрического взрыва, можно с помощью теплового критерия физико-химических превращений

$$K = \left| \frac{\Delta H}{\lambda} \right|, \quad (1.4)$$

где  $\Delta H$  – удельная теплота образования химического соединения;  $\lambda$  – удельная теплота парообразования металла.

Для некоторых химических соединений величина  $K$  приведена в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Расчетные значения теплового критерия ( $K$ ) химических веществ

Химическое соединение	$Al_2O_3$	$WO_3$	$AlN$	$Cu_2O$
Критерий $K$	5,70	1,10	0,88	0,55

Если  $K > 1$ , реакция в основном протекает в газовой фазе, на поверхности микрочастицы образуется жидкий слой продукта реакции. При  $K \leq 1$  реакция в основном протекает в конденсированной фазе, с образованием твердых продуктов реакции. Следует учитывать, что выражение (1.4) применимо к системам, в которых теплообменом с внешней средой можно пренебречь, а масса образующегося химического соединения сравнима с исходной массой металла.

### 1.6. Влияние химических реакций на коагуляционный рост частиц и некоторые свойства порошков химических соединений

С учетом результатов исследований, представленных в предыдущем разделе, рассмотрим процессы образования частиц химических соединений и их свойств.

Дисперсность порошков химических соединений существенно выше, чем дисперсность порошков металлов. Частицы  $Al_2O_3$  практически сферические, с незначительной огранкой. В отличие от них, частицы  $AlN$  неправильной формы, с резко выраженными гранями. Различную форму частиц можно объяснить, исходя из механизмов образования химических соединений. Как было показано выше, реакция окисления протекает в паровой фазе с образованием жидкого оксида алюминия. Под действием силы поверхностного натяжения частицы оксида принимают сферическую форму, которая сохраняется в результате их быстрого охлаждения. При образовании нитрида алюминия реакция протекает в конденсированной фазе. Исходя из общих закономерностей топочимических реакций, ход реакции можно описать следующим образом. При контакте азота с микрочастицами жидкого металла на их поверхности образуются зародыши (ядра) твердого нитрида алюминия. Количество химического соединения увеличивается как вследствие быстрого роста имеющихся ядер, так и за счет относительно медленного возникновения новых ядер. В соответствии с этим формирующаяся частица  $AlN$  начинает приобретать неправильную форму из-за преимущественного роста первоначально образовавшихся зародышей. Затем растущие ядра сливаются, образуя сплошной слой нитрида алюминия на поверхности микрочастицы. Скорость диффузии азота к поверхности металла падает, соответственно, уменьшается скорость реакции.

Исследование порошка  $Al_2O_3$ , полученного при небольшом содержании кислорода в газе (4 %), показывает, что его частицы проявляют высокую коагуляционную активность. Сравнительно недолгое нахождение образца под лучом электронного микроскопа разрушает слой оксида алюминия, находящийся на поверхности, что приводит к образованию агломератов со средним размером  $\approx 0,16 \cdot 10^{-3}$  м.

Как было установлено в предыдущем разделе, увеличение содержания кислорода в атмосфере аргона приводит к интенсификации химической реакции (выход  $Al_2O_3$  растет), вследствие чего окисление основной массы металла протекает в паровой фазе. При этом имеется возможность уноса части продуктов реакции от металлических микрочастиц и уменьшения среднего размера частиц оксида. Однако увеличение содержания кислорода от 4 % до 20 % не влияет на дисперсность порошков оксида алюминия (рис. 1.8). Следовательно, даже при окислении основной массы продуктов взрыва в ходе парофазной реакции уноса продуктов реакции от микрочастиц не происходит.

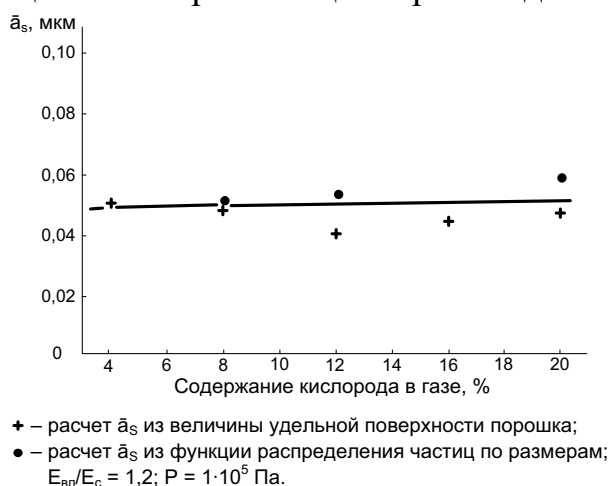


Рис. 1.8. Дисперсность порошков оксида алюминия в зависимости от содержания кислорода в аргоне

Рассмотрим эволюцию функций распределения частиц по размерам для порошков оксидов и нитридов алюминия в зависимости от условий их образования. Вид функции распределения в решающей степени определяется процессом формирования дисперсной системы. Ранее в работах было показано, что функции распределения порошков металлов, полученных в условиях электрического взрыва, подчиняются нормально-логарифмическому закону распределения с «хвостом» в области больших размеров. Рост частиц в процессе коагуляции асимптотически приводит к нормально-логарифмическому распределению по размерам. Другие статистические распределения получить невозможно. Для порошков химических соединений, образующихся при ЭВП, вид функции



распределения имеет существенно иной характер. На рис. 1.9 приведены функции распределения порошков  $Al_2O_3$ , полученные при различном процентном содержании кислорода в аргоне, и функция распределения порошка алюминия, полученного в водороде при тех же условиях электрического взрыва.

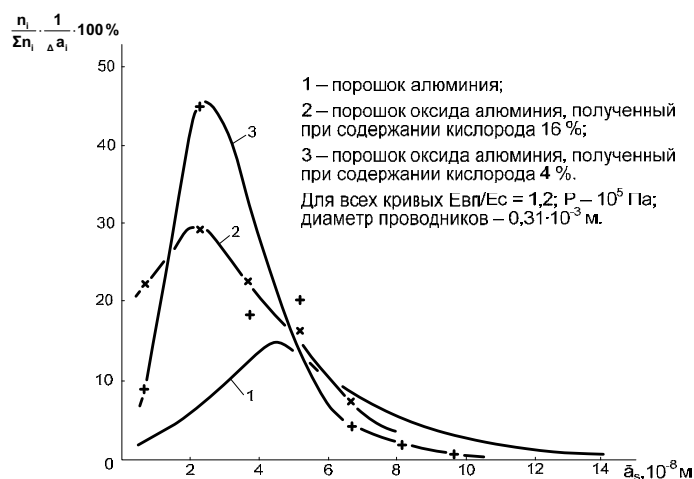


Рис. 1.9. Функции распределения частиц по размерам для порошков оксида алюминия и алюминия

Сравнение функции распределения 1 с 2 и 3 показывает, что для распределения частиц порошков оксида алюминия отсутствует «хвост» в области больших размеров, а сами порошки однороднее по дисперсному составу. Увеличение содержания кислорода в газе приводит к некоторому уширению функции распределения: вероятность образования частиц, отличающихся по размерам, становится выше. Это объясняется тем, что возрастание величины теплового эффекта реакции приводит к переходу основной массы продуктов взрыва в паровую фазу. Образование конденсированной фазы происходит при сильной неоднородности концентрационных и температурных полей, вследствие чего размер частиц дисперсной системы может изменяться в широких пределах.

Прекращение процесса коагуляции, не осложненного другими процессами, будет наблюдаться при протекании химической реакции в конденсированной фазе. При малом содержании кислорода и азота в газе происходит окисление жидких наночастиц алюминия. На рис. 1.10 представлены функции распределения частиц нитрида алюминия, полученные для различных энергосодержаний электрического взрыва. При увеличении  $E_{вп}/E_c$  порошок становится более монодисперсным, причем, начиная с  $E_{вп}/E_c \approx 1,4$ , вид функции распределения очень незначительно зависит от энергосодержания взрывающегося проводника (кривые 1 и 2, рис. 1.10). При отсутствии процесса коагуляции функция распределения частиц по размерам должна соответствовать

нормальному варианту распределения (квазигауссову, по терминологии авторов). Вид распределения частиц по диаметру определяли согласно рекомендациям [20].

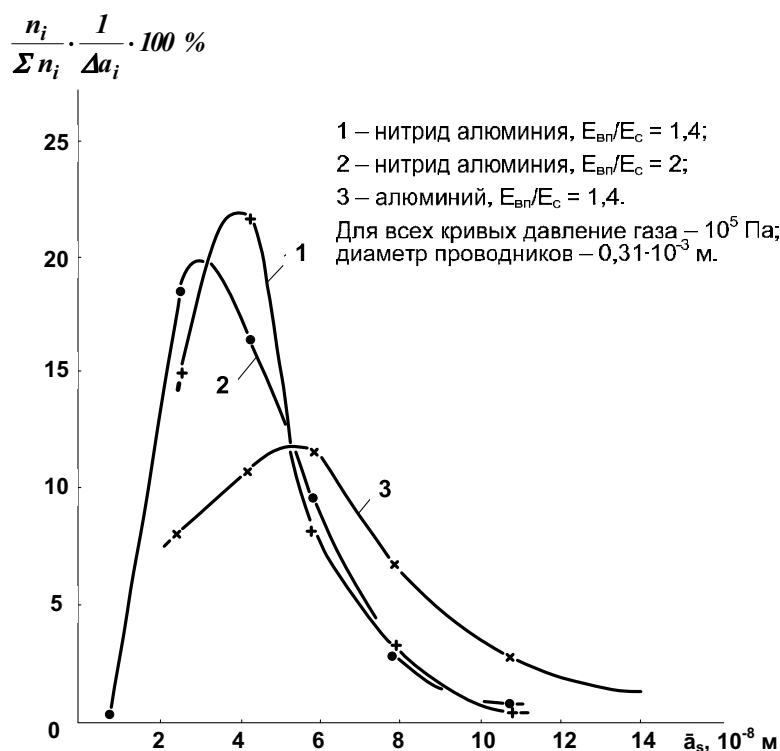


Рис. 1.10. Функции распределения частиц по размерам для порошков нитрида алюминия и алюминия

На рис. 1.11 приведена зависимость количества частиц от их диаметра для порошков оксида алюминия (прямая 1), нитрида алюминия (прямая 2), алюминия, полученных при давлении  $1 \cdot 10^5$  Па, и оксида алюминия, полученного при давлении  $4 \cdot 10^5$  Па в водороде. Прочие параметры ЭВП поддерживались постоянными. Из графика следует, что функции распределения порошков AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные при  $P = 1 \cdot 10^5$  Па, удовлетворительно соответствуют нормальному распределению частиц по размерам.

Для порошков алюминия и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при  $P = 1 \cdot 10^5$  Па, такого соответствия нет. Графики этих же образцов в логарифмически-вероятностных координатах (рис. 1.12) имеют прямо противоположный характер. Функции распределения порошков алюминия и оксида алюминия, полученного при повышенном давлении, довольно хорошо согласуются с расчетным нормально-логарифмическим распределением (прямые 1 и 2, рис. 1.12).

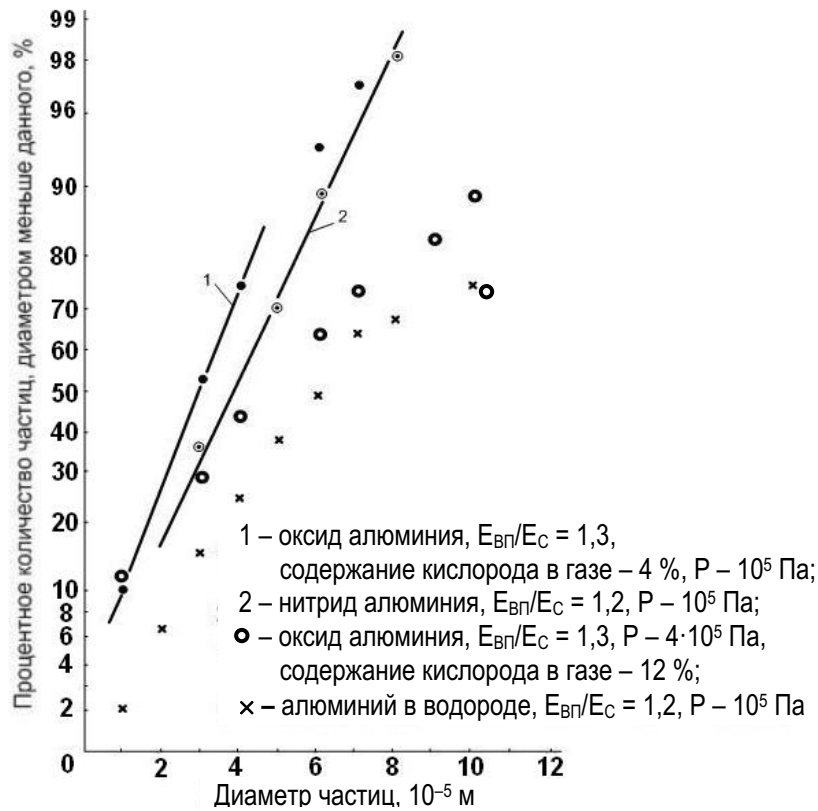


Рис. 1.11. Интегральные распределения частиц по диаметру в нормально-вероятностных координатах

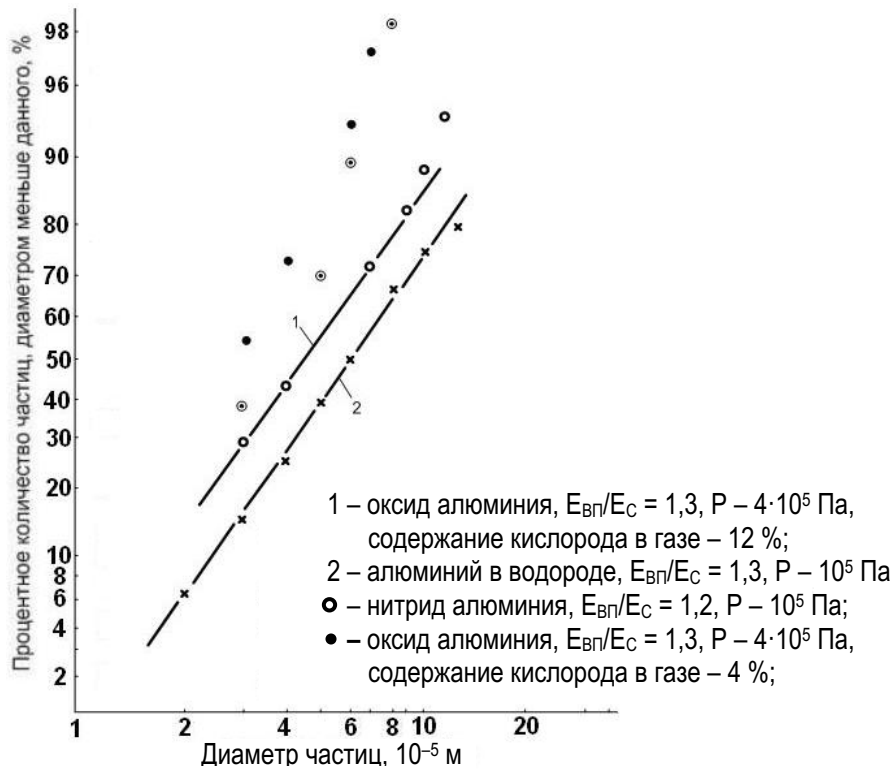


Рис. 1.12. Интегральные распределения частиц по диаметру в логарифмически-вероятностных координатах

Электронно-микроскопические исследования показали, что порошки, полученные взрывами алюминиевых проводников в азоте при давлении  $1 \cdot 10^5$  Па, содержат игольчатые структуры, по-видимому, представляющие собой кристаллы нитрида алюминия, выросшие из паровой фазы. Увеличение давления газа до  $5 \cdot 10^5$  Па приводит к исчезновению игольчатых кристаллов. Появление таких образований особенно характерно для порошков AlN, полученных при высоких плотностях энергии электрического взрыва. Отсюда следует, что в системе «продукты взрыва – газ» до последней стадии процесса формирования частиц содержится некоторое количество переохлажденного пара алюминия.

Увеличение  $E_{\text{вп}}/E_c$  (уменьшение давления газа) приводит к росту характерного радиуса разлета продуктов взрыва, увеличению пути массопереноса и уменьшению плотности пара. При лимитированном массопереносе пара на имеющиеся частицы конденсированной фазы образование и последующий рост новых зародышей происходит в результате столкновений атомов пара (молекулярных комплексов), где газ воспринимает и рассеивает теплоту конденсации [1]. Прежде чем возникнет зародыш жидкой фазы, должно произойти определенное число столкновений атомов (кластеров) друг с другом. При низких плотностях пара частота столкновений ( $f$ ) уменьшается, время образования зародыша ( $\tau \sim 1/f$ ) растет. При этом будет наблюдаться значительное отклонение системы от термодинамически равновесного состояния. Конденсация не успевает «следить» за расширением вещества и начинается только после того, как расширение прекратится. Переохлаждение пара при этом достигает весьма высоких значений. Реакция алюминия с азотом может протекать в газовой фазе с последующим ростом кристаллов AlN из паровой фазы.

Изучение рентгеновских дифрактограмм порошков, полученных взрывами алюминиевых проводников в азоте, показало, что в них содержатся только алюминий и нитрид алюминия. Параметр гексагональной ячейки нитрида алюминия не отличается от справочных данных:  $a = b = 3,111 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,021 \text{ \AA}$ .

Порошки, полученные в смеси аргона и кислорода, содержат  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюминий. С увеличением давления газа содержание алюминия в порошке растет, и при  $P = 4 \cdot 10^5$  Па, по данным рентгенофазового анализа (РФА), порошок полностью состоит из металла. Однако химический анализ показывает, что содержание активного алюминия в порошке составляет всего 40 %. Отсюда можно сделать вывод, что оксид алюминия находится в рентгеноаморфной фазе и методом РФА не может быть определен.

Рентгенограммы порошков, полученных при взрывах в воздухе, не содержат рефлексов нитрида алюминия и практически совпадают с рентгенограммами порошков, полученных в смеси аргона с кислородом.

Таким образом, из результатов исследований механизмов реакций и свойств порошков химических соединений при ЭВП можно сделать следующие основные выводы.

1. Частицы металлов образуются вследствие коагуляции микрочастиц. Химические реакции азотирования и окисления (при  $P \sim 1 \cdot 10^5$  Па и содержании кислорода порядка единиц процентов) прекращают процесс коагуляции, стабилизируя при этом размер наночастиц.
2. До последних стадий образования частиц в продуктах взрыва содержится переохлажденный пар, который может конденсироваться на агрегаты из наночастиц, влияя на их форму.
3. Метод ЭВП позволяет получать нанодисперсные алюмооксидные и алюмонитридные композиции с регулируемым содержанием химического соединения в порошке. При этом управление выходом нитрида алюминия возможно в диапазонах изменения относительного энергосодержания взрывающегося проводника  $0,6 < E_{вп}/E_c < 2,0$ , давления азота  $1 \cdot 10^5 \text{ Па} < P < 10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Для  $P > 10 \cdot 10^5 \text{ Па}$  содержание AlN практически не зависит от  $E_{вп}/E_c$  и определяется только давлением газа. При увеличении величины  $E_{вп}/E_c$  до 1,2 и содержания кислорода в инертной атмосфере выход  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растет. Повышение давления смеси газов приводит к снижению количества оксида алюминия, содержащегося в порошке.

### 1.7. Свойства нитрида титана и керамики на его основе

Из диаграммы состояния системы «титан-азот» (рис. 1.13) следует, что титан образует с азотом нитрид, отвечающий формуле TiN, обладающий широкой областью гомогенности.

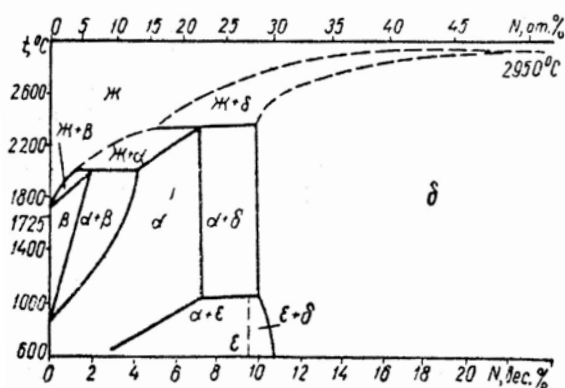


Рис. 1.13. Диаграмма состояния системы «титан-азот»

В системе «титан-азот» обнаружены четыре фазы:  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ . Перитектоидная  $\beta$ -фаза содержит (при температуре  $2020 \pm 25$  °С) около 1,4 % N и образуется при реакции между  $\alpha$ -фазой и расплавом:  $\alpha + \text{Ж} \Leftrightarrow \beta$ . При этой же температуре  $\alpha$ -фаза гомогенна в пределах 6,5–7,4 % N, образуется по перитектической реакции  $\delta + \text{Ж} \Leftrightarrow \alpha$  при температуре  $2350 \pm 25$  °С;  $\varepsilon$ -фаза, которой приписывают условную формулу  $\text{Ti}_3\text{N}$ , образуется по перитектической реакции  $\alpha + \delta \Leftrightarrow \varepsilon$  при температурах 1000–1100 °С, гомогенна в пределах 6,8–8,9 % N, имеет тетрагональную решетку.

Растворимость азота в  $\alpha$ -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  $\alpha$ -титан.

Область гомогенности нитрида титана TiN соответствует содержанию азота 10,0–22,6 % мас. Нижний предел области гомогенности соответствует формуле  $\text{TiN}_{0,6}$  (14,8 % мас. N). Верхняя граница области гомогенности этого соединения соответствует формуле  $\text{TiN}_{1,0}$ , но ранее были опубликованы работы, в которых указывается на более высокий верхний предел области существования этого соединения с формулой  $\text{TiN}_{1,16}$ , что соответствовало бы составу валентного соединения  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ . Такое соединение нитрида титана с содержанием азота > 50 % ат. является признаком склонности титана к образованию с азотом ковалентных связей, что обусловлено высоким сродством к электрону 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 (табл. 1.5). Межатомное взаимодействие в нитриде осуществляется при весьма малом участии d-орбиталей титана с мобилизацией преимущественно внешних s- и p-орбиталей 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.

Таблица 1.5

*Физические свойства нитрида титана в пределах области его гомогенности*

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

Очевидно, что ионная доля связи в нитриде титана обусловлена некоторой вероятностью взаимодействия атомов азота и электронов титана с образованием электронных  $s^2p^6$ -конфигураций. Статистический вес последних особенно велик в препаратах нитрида титана, полученных из аминоклорида, где эти конфигурации образуются атомами хлора и атомами азота и сохраняются в нитриде.

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  $\alpha$ -титана: больше, чем при растворении кислорода, и несколько меньше, чем при растворении углерода. Следовательно, измерение параметра кристаллической решетки может служить надежным способом определения малых содержаний азота в титане.

Кристаллохимически идеальные нитридные фазы титана с избытком азота (или недостатком титана) следует рассматривать, по Ормонту, как твердые растворы азота в нитриде, построенные по принципу вычитания. Правильность представлений о нитридах с избытком азота как о твердых растворах вычитания подтвердилась анализом интенсивностей интерференционных линий на рентгенограммах карбида титана и карбида ванадия.

**Физические свойства.** Исследование микротвердости нитрида титана в области его гомогенности выполнено в работе [25]. Показано, что концентрационная зависимость микротвердости является линейной и подобна в этом отношении зависимости микротвердости карбидов титана, циркония и тантала от содержания связанного углерода.

Прочность при сжатии при температуре 20 °С составляет 1000–1300 МПа. Для нитрида титана характерно низкое удельное электросо-

противление, равное около  $25 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. Исследование электрических свойств нитрида титана в области гомогенности показало, что с уменьшением содержания азота увеличивается доля ионности связи в решетке с соответственным изменением не только уровня, но и характера проводимости. Электросопротивление нитрида титана с содержанием азота, близким к стехиометрическому, растет, приближаясь к линейному закону.

**Химические свойства.** На основе химического и электронографического исследования оксидных пленок установлено, что уже при низких температурах на нитриде образуется плотный тонкий слой твердого раствора TiN–TiO, подобный псевдоморфным слоям, наблюдающимся при окислении металлов [26]. При достижении определенной критической толщины этот слой во внешней своей части начинает превращаться в Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>. Диффузия ионов кислорода через слой твердого раствора TiN–TiO связана со значительной кажущейся энергией активации, составляющей 226,9 кДж/моль [17].

В работе [26] проведено изучение окисления дисперсного порошка (площадь удельной поверхности 1500 см<sup>2</sup>/г) нитрида титана в сухом и влажном воздухе при температуре 600–750 °С. Показано, что кривые окисления состоят из двух участков – начального прямолинейного, соответствующего химическому взаимодействию нитрида титана с кислородом, и последующего нелинейного, соответствующего диффузии кислорода к нитриду титана через оксидную пленку. Установлено, что кривые окисления нитрида во влажном воздухе (до 6 об. % водяных паров) практически совпадают с кривыми окисления в сухом воздухе, что указывает на принципиально одинаковый механизм окисления. Энергия активации для первого этапа окисления (химического взаимодействия нитрида с кислородом) составляет 185,43 кДж/моль, для второго этапа (диффузия через оксидную пленку) 225,50 кДж/моль, что хорошо согласуется с 226,90 кДж/моль и 224,25 кДж/моль.

Технически заметное окисление нитрида титана начинается при температурах выше 700–800 °С. По данным работы [17], порошок нитрида титана при температуре 850 °С полностью окисляется 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 СО<sub>2</sub>.

Водяные пары на нитрид титана практически не действуют; попытки использовать нитрид титана для получения аммиака действием на него смесями пара Н<sub>2</sub>О и кислорода при пониженном давлении не дали положительных результатов. При низких температурах (до 270 °С) хлор не



действует на нитрид титана, а при температурах 300–400 °С TiN хлорируется газообразным хлором. При нагревании в токе HCl при температуре 600–650 °С нитрид титана количественно переходит в TiCl<sub>4</sub> [18].

Нитрид титана разлагается хлороводородом (при температурах выше 1200–1300 °С) с образованием смеси газообразного TiCl<sub>4</sub> с водородом и азотом. Эта смесь способна взаимодействовать на металлических поверхностях (например, на поверхности молибдена) с образованием вновь нитрида титана. Нитрид титана энергично взаимодействует с NO и NO<sub>2</sub>. При нагревании нитрида титана в токе водорода с введенными в последний парами серы при температуре 700–800 °С TiN 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 кислот. Слабо действуют на него в течение 2 ч кипящие соляная, серная и хлорная кислоты, он малоустойчив при низкой температуре против действия растворов едкого натрия.

**Огнеупорные свойства.** Нитрид титана устойчив к действию расплавленных олова, висмута, свинца, кадмия и цинка.

Таблица 1.6

*Растворимость нитрида титана в расплавленных металлах*

Металл	Температура, °С	Время контакта, ч	Содержание Ti в металле после переплавки, %
Sn	350	10	не обнаружен
	350	40	0,26
Bi	380	10	следы
	380	40	0,07
Pb	450	10	0,04
	450	40	0,20
Cd	450	10	0,20
	450	40	0,07
Zn	520	10	0,06

Жидкий чугун и основной ваграночный шлак при температуре 1500 °С смачивают нитрид титана, но не реагируют с ним. Нитрид титана не смачивается железом, хорошо смачивается никелем. Сплав никеля и хрома (1:1) разрушает нитрид. При действии расплавленного алюминия наблюдается небольшая поверхностная коррозия нитрида титана (за 30 мин при температуре 1000 °С). Тигель из нитрида титана (20,75 % N), спеченный при температуре 1800 °С в вакууме при давлении в течение 15–30 мин, не разъедался и не разрушался в расплавленном электролитическом железе (при температуре 1700 °С), сыром желе-

зе (1600 °С), никеле, кобальте, хrome (1600 °С), марганце (1400 °С), меди (1200 °С), алюминии (1000 °С), фосфористом железе (1200 °С) и под действием других металлов [27] (табл. 1.6). Очень чистый нитрид титана в вакууме также не взаимодействует с железом. При сильном нагревании нитрид не взаимодействует с порошком вольфрама.

### 1.8. Свойства нитрида циркония и керамики на его основе

Диаграмма состояния системы «цирконий-азот» показана на рис. 1.14 [27]. Твердый  $\beta$ -раствор образуется по перитектической реакции: жидкая фаза (0,7 % мас. (4,4 % ат. N)) и  $\alpha$ -фаза (3,0 % мас. (16,8 % ат. N)) переходят в  $\beta$ -фазу (0,8 % мас. (5,0 % ат. N)) при температуре  $1800 \pm 10$  °С.

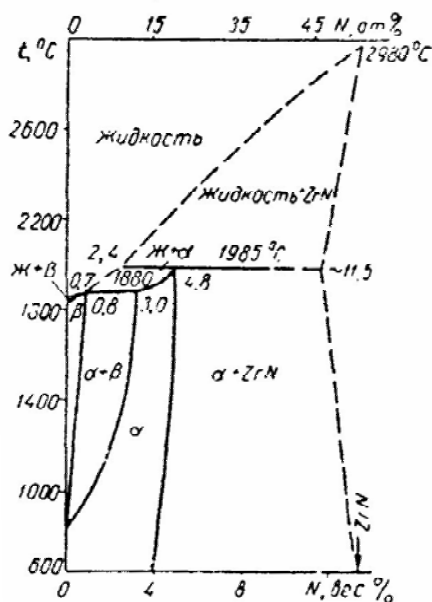


Рис. 1.14. Диаграмма состояния системы «цирконий-азот»

Добавление азота стабилизирует  $\alpha$ -модификацию циркония, повышая температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения;  $\alpha$ -твердый раствор образуется при температуре  $1985 \pm 15$  °С по перитектической реакции.

Максимальная растворимость азота в  $\beta$ -Zr составляет 0,8 % мас. (5 % ат.) при температуре перитектической реакции и снижается до нуля при температуре  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения, равной 862 °С.

Растворимость азота в  $\alpha$ -Zr составляет при температуре образования  $\alpha$ -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. (~ 46 % ат.) N при температуре 1985 °С. Температура плавления ZrN была принята равной  $2980 \pm 50$  °С.

Таким образом, в системе обнаружено только одно стабильное соединение – нитрид ZrN, хотя ранее были опубликованы данные о существовании еще одного нитрида с 13 % ат. N [27].

Действием аммиака на тетрагалогениды циркония получены нитридные фазы, содержащие азота больше, чем в нитриде ZrN. Действием аммиака на Zr при температуре ~ 750 °С, а также на ZrCl<sub>4</sub> и ZrBr<sub>4</sub> при более высоких температурах был получен нитрид Zr<sub>x</sub>N темно-голубого цвета с  $0,940 > x > 0,812$ . Определение плотности (6100–7400 кг/м<sup>3</sup>), изменения параметра кристаллической решетки, электропроводности (около  $3 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и магнитных свойств (препараты диамагнитны) дает возможность полагать, что нитрид содержит четырехвалентные ионы циркония, а также трехвалентный азот (Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [19].

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

Причины образования нитридов такого состава могут быть следующими: образование нитрида Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> отвечает ковалентной связи между атомами циркония и азота, возникающей при участии всех валентных электронов ( $4d^25s^2$ ) атома циркония и атомов азота, которые в этом случае должны приобретать  $s^2p^6$ -конфигурацию. Для азота (электронная конфигурация изолированного атома  $s^2p^3$ ) возможны как образование  $s^2p^6$ -конфигурации за счет обобществления 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 структурным причинам (в данном случае – четырехвалентность циркония в галогениде, образование азотом  $s^2p^6$ -конфигурации в аммиаке).

Плотность стехиометрического ZrN равна 7284 кг/м<sup>3</sup>. Ширина области гомогенности фазы ZrN составляет 40–50 % ат. (9,5–13,3 % мас. N). С увеличением содержания азота в области гомогенности фазы ZrN повышается абсолютное значение термо-ЭДС, уменьшаются коэффициенты Холла и удельное электросопротивление, возрастает твердость (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Изменение физических свойств нитрида циркония в области гомогенности

Условная формула	Содержание N		Термо-ЭДС, мкВ/град (по отношению к меди)	Коэффициент Холла, $R \cdot 10^4$ , $\text{см}^3/\text{К}$	Микротвердость Н, МПа
	% мас.	% ат.			
ZrN <sub>0,678</sub>	9,41	40,3	-0,98	+5,50	–
ZrN <sub>0,760</sub>	10,50	43,3	-4,00	+1,20	–
ZrN <sub>0,818</sub>	11,10	45,0	-5,40	-1,40	8500 ± 4,2
ZrN <sub>0,870</sub>	11,93	46,8	-7,70	-1,45	10600 ± 530
ZrN <sub>0,930</sub>	12,52	48,2	-7,50	-1,40	12600 ± 760
ZrN <sub>0,956</sub>	12,83	48,9	-7,40	-1,30	13900 ± 1100
ZrN <sub>0,990</sub>	13,20	49,8	-7,30	-1,30	15200 ± 850

Электросопротивление при этом изменяется нелинейно (что характерно для нитридов с большей долей ионной связи) и значительно быстрее возрастает, чем для нитрида титана (что указывает на большую скорость нарастания в ZrN доли ионной проводимости 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.

В работе [19] определены теплота и свободная энергия образования нитрида циркония в области гомогенности. Показано, что с ростом содержания азота в нитриде циркония обе эти величины возрастают (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Изменение теплот образования и свободной энергии в области гомогенности нитрида циркония

Формула нитрида	Теплота образования, кДж/моль	Изменение энтропии, $\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль	Свободная энергия образования $\Delta F_{298}^0$ для бескислородных нитридов, Дж/моль
ZrN <sub>0,56</sub>	237,43	-12,7	-52,3
ZrN <sub>0,69</sub>	277,45	-15,4	-64,1
ZrN <sub>0,74</sub>	298,18	-16,5	-67,3
ZrN <sub>0,89</sub>	348,98	-20,4	-76,3
ZrN <sub>1,00</sub>	374,59	-22,9	-81,1

Отмечается, что эффект изменения теплоты образования и уменьшения свободной энергии существенно больше, чем для карбидных систем. Это объясняется резким изменением характера химической связи при изменении содержания азота в пределах области гомогенности.

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

Рентгенографически показано, что нитрид с кубической решеткой образуется только в тонком поверхностном слое, под ним слой твердого раствора в виде  $\alpha$ -ZrN, и уже под ним основа из твердого  $\beta$ -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 тем больше, чем выше отношение массы образовавшегося нитрида к массе азотируемых частиц, возрастающее с ростом дисперсности. Это необходимо иметь в виду и в случаях образования нитридов других металлов, имеющих высокие значения теплосодержания.

Теплопроводность нитрида циркония исследовали при температурах до 1100 °С. Теплопроводность нитрида циркония несколько меньше, чем теплопроводность нитрида титана, и изменяется умереннее с температурой, чем у TiN. Нитрид циркония, полученный нагреванием циркония в течение 4 ч при температуре 1250 °С в азоте, содержит 52,70 % мас. Zr, 47,20 % мас. N и 0,05 % мас. Mg. Параметр решетки  $a$  при 17, 145 и 680 °С, согласно термическому расширению решетки нитрида циркония, равен, соответственно, 0,45745; 0,45861 и 0,45965 нм. Коэффициент термического расширения  $\alpha$  составляет в интервале 17–445 °С  $(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ , а в интервале 17–680 °С  $\alpha = (7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ .

Нитрид циркония – сверхпроводник с критической температурой, возрастающей от –270 °С для ZrN<sub>0,932</sub> до –263,5 °С для ZrN<sub>0,984</sub> [28].

**Химические свойства.** Нитрид циркония в порошкообразном состоянии при низкой температуре довольно стоек против действия многих минеральных кислот, особенно соляной, азотной, хлорной, а также смесей кислот с окислителями [29]. При нагревании растворимость в кислотах и их смесях резко увеличивается, за 2–3 ч нитрид циркония полностью растворяется в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 температуры 900–1000 °С. ZrN – один из наиболее устойчивых в этом отношении нитридов (несколько уступает нитриду титана).

**Огнеупорные свойства.** В работе [27] проведено исследование характера взаимодействия нитрида циркония с тугоплавкими металлами при нагревании до высоких температур в вакууме. Нитрид циркония в этих условиях намного устойчивее нитрида титана. До температуры 2100 °С ZrN не взаимодействует в течение 5 ч с танталом, вольфрамом; с молибденом слабое взаимодействие начинается при нагревании свыше 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).

### **1.9. Термодинамика и кинетика процессов синтеза нитридов в среде азота и в среде воздуха**

В известных способах получения AlN в качестве азотирующего агента используют азот и/или аммиак. Обязательным условием азотирования, в частности, оксида алюминия является наличие восстановительной среды (углерод или углеводороды) [30]. Азотирование алюминия в наноразмерном состоянии в воздухе (в окислительной среде) с образованием самостоятельной кристаллической фазы известно, начиная с экспериментальной работы [31]. В последнее время явление азотирования в присутствии кислорода активно изучается не только для НП алюминия, но и для грубодисперсных порошков алюминия, титана, циркония [32], а также лантана [33] и хрома. Согласно известным термодинамическим расчетам, считалось, что конечными продуктами сгорания алюминия и алюминизированных ракетных топлив могут быть только оксиды алюминия. Допускалось, что нитрид алюминия может быть лишь промежуточным продуктом, который догорает (доокисляется) до оксида. Современные исследования показали, что в продуктах сгорания модельных ракетных топлив на основе октогена обнаружен нитрид алюминия [15]. Тем не менее, остаются невыясненными причины образования нитридов и их недогорания. В связи с этим целесообразно рассмотреть необычность электронной структуры и свойств молекулы азота, понять механизм химического связывания азота в присутствии более сильного окислителя – кислорода.

В последнее десятилетие существенно изменились взгляды на роль азота при горении металлов в воздухе. Одной из первых работ расчетного характера по нитридообразованию при горении Al в воздухе является работа [34]. В рамках модели диффузионного горения авторами указанной работы сделан расчет, в котором определялись скорость горения капли алюминия, скорость накопления-испарения конденсированных оксида и нитрида алюминия с поверхности горячей капли. Расчет применительно к горению алюминия в смесях кислорода с азотом позволил оценить предельно медленные «замороженные» стадии горения. В работе [34] рассчитано, что в результате сгорания капли алюминия на воздухе возможно образование и затем догорание AlN. Авторы работы указывали, что полученный AlN на воздухе доокисляется и не может стабилизироваться.

Позже в ряде публикаций было подтверждено образование нитридов при горении металлов в воздухе. В работе [35] представлены результаты изучения процесса окисления порошкообразного лантана в воздухе; в составе конечных продуктов обнаружен LaN. Авторами работы предлагается следующий механизм нитридообразования: в условиях скоростного нагрева реакционное пространство вокруг образца обедняется по кислороду вследствие интенсивного взаимодействия, и металл фактически находится в среде азота, т. е. наблюдается фильтрационное горение. В объеме навески, исходя из ее геометрических размеров, не может содержаться столько азота, чтобы содержание нитрида составляло десятки процентов. Авторы работы [35] и ранее допускали неточности в определении состава продуктов сгорания. Согласно экспериментальным результатам, содержание нитрида превышает ~ 50 % мас. Для его образования объем азота должен в десятки раз превышать объем навески. При горении в условиях высоких температур необходимо учитывать интенсивные конвективные потоки воздуха. Таким образом, механизм горения металлов в воздухе требует дальнейшего экспериментального изучения при детальном рассмотрении роли азота как конкурирующего с кислородом окислителя. В табл. 1.9 приведены параметры, характеризующие молекулы кислорода и азота.

Таблица 1.9

*Свойства молекул азота и кислорода*

Свойство	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Межъядерное расстояние, Å	1,42	1,21
Энергия диссоциации, эВ	9,76	5,08
Энергия ионизации, эВ	15,80	12,20
Магнитные свойства	диамагнитен	парамагнитен
Силовая константа связи	22,40	11,40
Температура плавления, °С	-209,90	-218,30
Температура кипения, °С	-195,80	-183,00

Азот по электроотрицательности уступает только фтору и кислороду. При активации его молекулы азот выступает как окислитель и лишь при взаимодействии с фтором и кислородом – как восстановитель. Его степень окисления в соединениях изменяется от  $-3$  до  $+5$  [9].

Анализируя данные табл. 1.9, можно сделать вывод, что молекула азота чрезвычайно устойчива:

- межъядерное расстояние лишь на 17 % больше, чем у молекулы кислорода;
- энергия диссоциации почти в два раза больше, чем у молекулы кислорода;
- энергия ионизации сравнима с энергией ионизации инертного газа аргона (15,80 и 15,76 эВ соответственно);
- силовая константа связи почти в два раза больше, чем у кислорода;
- молекула азота диамагнитна (все электроны спарены) и имеет тройную связь между атомами, в отличие от парамагнитной молекулы кислорода, характеризующейся лишь двойной связью.

Высокая стабильность молекулы азота обусловлена именно тройной химической связью между атомами [36]. Возбуждение молекулы азота ослабляет связь между атомами, но требует больших затрат энергии [36]. Среди множества методов активации молекулы азота наиболее разработанными и изученными являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализатора, электроразряд, а также сочетание этих методов. При нагревании азота до температуры  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  степень диссоциации молекул достигает всего лишь 0,1 % [36]. Каталитическое воздействие на молекулу азота изучается в основном применительно к получению аммиака по методу Габера. Несмотря на значительные усилия, до сих пор не разработаны катализаторы, способные обеспечить высокую скорость синтеза аммиака при температурах  $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вместе с тем, нельзя не учитывать высокую поляризуемость тройной связи в молекуле азота: например, ионы лития, обладая высоким поляризующим действием, связывают азот воздуха с образованием  $\text{Li}_3\text{N}$  при комнатной температуре и при атмосферном давлении.

Таким образом, устойчивость молекулы азота столь велика, что молекулярный азот, несмотря на его преимущественное содержание в атмосфере, не может сравниться по окислительной способности с кислородом, молекула которого является бирадикалом [36]. Поиск интермедиатов, катализаторов и специальных условий реакции азота с различными реагентами представляет большой практический и научный интерес.

Анализ процессов взаимодействия азота и кислорода с НП алюминия показывает, что основной источник теплоты при высокой темпера-



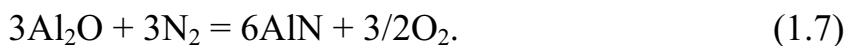
туре (2000 К) – реакция окисления алюминия до  $Al_2O_3$  [32]. Процесс образования  $AlN$  в газовой фазе является эндотермическим. При низких температурах, кроме формирования  $Al_2O_3$ , теплота выделяется в реакциях образования  $Al_2O$  и  $AlN$ . Таким образом, при переводе процесса окисления алюминия кислородом и азотом в газовую фазу многократно повышается скорость реакции, но уменьшается ее тепловой эффект. Нитрид, образующийся в газовой фазе по эндотермической реакции, охлаждается и стабилизируется, покрываясь с поверхности более устойчивым при высоких температурах оксинитридом  $Al_3O_3N$ .

Следовательно, механизм нитридообразования наиболее вероятно связан с формированием нитрида алюминия путем кинетического торможения термодинамически разрешенных реакций его окисления кислородом. Продукты горения формируются в виде пластинчатых, игольчатых и нитевидных кристаллов.

Игольчатая структура продуктов горения порошков металлов не является чем-то необычным. При исследовании карботермического синтеза нитрида алюминия отмечается, что при температуре  $> 1400$  °С увеличивается вклад газофазных реакций, связанных, вероятно, с появлением субоксидов алюминия в газовой фазе, что приводит к формированию нитрида алюминия в виде волокон.

Горение НП алюминия на воздухе может происходить в две стадии, первая из которых протекает при относительно низкой температуре. При наличии необходимых теплофизических условий процесс горения НП алюминия в воздухе переходит во вторую стадию, во время которой в качестве одного из продуктов и формируется  $AlN$  в виде самостоятельной фазы, что противоречит классической термодинамике.

Температура на первой стадии не превышает 900 °С (красное свечение). В соответствии с предложенным механизмом горения на низкотемпературной стадии происходит окисление НП алюминия до  $\gamma-Al_2O_3$  (реакция 1.5) с выделением энергии:



На второй (высокотемпературной) стадии горения происходит взаимодействие  $\gamma-Al_2O_3$  с алюминием (реакция 1.6), в результате чего образуется газообразный субоксид алюминия, который реагирует с активированным высокой температурой азотом воздуха с образованием фазы нитрида алюминия (реакция 1.7).

РФА продуктов горения показал, что они содержат > 30 % нитрида алюминия, что подтверждается также анализом на химически связанный азот по методу Кьельдаля. Содержание связанного азота в продуктах горения НП алюминия достигает 17 % мас. Данные электронной микроскопии продуктов горения подтверждают предположение о формировании нитридов из газовой фазы. Сферические частицы исходного порошка после горения полностью утрачивают свою морфологию: продукты горения представляют собой пористую структуру, состоящую из кристаллитов игольчатой формы микронных и субмикронных размеров. Образование конечных продуктов игольчатой формы, наиболее вероятно, протекает из газовой фазы (реакции 1.6, 1.7).

Таким образом, образование и стабилизация нитрида алюминия осуществляется за счет кинетического торможения термодинамически выгодного доокисления нитрида кислородом.

### **1.10. Способы получения нитридов**

Способность к образованию нитридов проявляет большинство элементов. Нитриды делятся на ионные, ковалентные и металлические (внедрения) [37]. Электроположительные элементы I и II групп Периодической системы образуют ионные нитриды, характеризующиеся обычными валентными формулами, и являются производными  $[N^{3-}]$ . Эти нитриды гидролизуются водой с выделением аммиака и соответствующих гидроксидов. Нитрид алюминия является соединением с полярной ковалентной связью. Он имеет кристаллическую решетку со структурой вюрцита, которая очень близка к алмазу.

#### **1.10.1. Получение нитрида алюминия**

Получение нитрида алюминия возможно несколькими способами, с использованием чистого азота или аммиака [37, 38]:

- карботермический синтез  $AlN$ ;
- прямое азотирование  $Al$ ;
- азотирование порошков  $Al$  в плазме;
- СВС;
- азотирование  $Al_2O_3$ ;
- разложение  $AlCl_3 \cdot NH_3$  в газовой фазе.

Считается, что примеси кислорода во всех способах недопустимы. Реакцию нитридообразования проводят при высоких температурах (табл. 1.10).

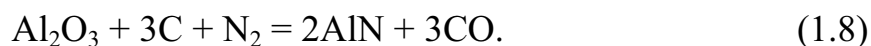
Таблица 1.10

*Температурные условия реакции образования нитрида алюминия*

Название способа	Температура нитридообразования, °С	Выход после 1-го цикла азотирования, % мас.
Карботермический синтез AlN	1600–1850	~ 30
Прямое азотирование Al	1200	> 60
Азотирование порошков Al в плазме	5000–15000	< 65
СВС	2900*	< 40
Азотирование Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	~ 30
Разложение AlCl <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub> в газовой фазе	800–1100	~ 45
Азотирование фосфида алюминия	1000–1100	< 20

\* адиабатическая температура

**Карботермический синтез AlN.** По этому способу проводится восстановление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> углеродом в атмосфере азота при температуре 1600–1850 °С [33] по реакции



Следует отметить, что в ряде патентов [34], полученных на этот способ, избыточный углерод удаляют по окончании реакции путем нагрева порошка в кислородсодержащей атмосфере [34] или на воздухе в диапазоне температур 500–800 °С. Реакция эндотермична, идет с поглощением большого количества тепла. В присутствии железа, оказывающего каталитическое воздействие, температура процесса снижается до 1400 °С. В промышленности данный метод осуществляется во вращающихся печах длиной 60 м и диаметром 3–4 м. По данным различных источников, нижний температурный предел начала реакции лежит в диапазоне 1200–1400 °С [39]. В работе [40] показано, что до температуры 1600 °С скорость реакции непрерывно возрастает до достижения степени превращения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 50 %. При температуре 1700 °С в начальный период реакции образуется небольшое количество AlON. В целом, при повышении температуры скорость синтеза AlN увеличивается, а время процесса снижается. В работе [41] порошки с частицами размером < 1 мкм подвергали азотированию в течение 0,12–2,00 ч при температуре 1650–2000 °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 ч, степень превращения, по данным РФА,

составляет 30–98 % [37]. Температурный диапазон реакции эффективно-го нитридообразования обусловлен, в основном, тремя факторами:

- 1) характерным размером частиц реагентов, увеличение которого приводит к необходимости повышения температуры азотирования;
- 2) временем азотирования, снижения которого можно добиться увеличением температуры реакции;
- 3) требуемой дисперсностью получаемого AlN, снижение которой возможно при более мягких температурных режимах.

По окончании азотирования, с целью очистки AlN от непрореагировавшего углерода, смесь подвергают обжигу на воздухе при температуре 600–900 °С [42]. При этом остаточное содержание кислорода в нитриде алюминия снижается до 2 % и менее. Продолжительность обжига составляет 0,1–6,0 ч. Несмотря на широкую распространенность метода карботермии, до сих пор нет описания механизма катализа этого процесса. Так, фториды металлов ускоряют инициацию реакции азотирования некоторых металлов путем растекловывания защитной пленки оксидов на их поверхности. Добавки CaCl<sub>2</sub>, Ca(CN)<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaV<sub>4</sub>O<sub>7</sub> или La (1 %) ускоряют начальную стадию реакции. Добавки в смесь порошков оксида алюминия, углерода, соединений щелочноземельных металлов или редкоземельных элементов (например, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) способствуют снижению размеров частиц получаемого AlN. Для увеличения теплопроводности и спекаемости получаемого AlN используют Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с площадью удельной поверхности 20–130 м<sup>2</sup>/г. В случае применения мелкодисперсных реагентов скорость реакции увеличивается с уменьшением диаметра частиц, в то же время существует некоторое оптимальное соотношение размеров частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и С. Порошок углерода должен иметь более тонкий помол, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, для получения порошка AlN с размером частиц < 2 мкм реагенты должны иметь следующие размеры: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 1,0 мкм, С ≤ 0,8 мкм. В работе [43] приводятся данные по соотношениям размеров зерен реагентов: размер зерна D порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и средний размер зерна d графита должны удовлетворять неравенству 0,1 мкм ≤ D ≤ 1,0 мкм; D/d = 8. Увеличение соотношения С / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к повышению выхода AlN. В случае использования в качестве С-содержащего агента газов состава C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> молярное отношение N/С в газовой смеси должно составлять не менее 15, но предпочтительным является отношение N/С, равное 30–40 [28]. В случае применения аммиака как азотсодержащего газа это отношение увеличивается до 2000.

**Прямое азотирование Al.** Способ заключается во взаимодействии азота с алюминиевой пудрой при температуре 1200 °С [44]:



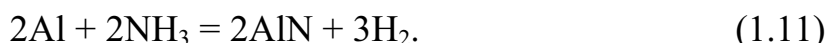
Особенностью азотирования порошка алюминия является образование на поверхности частиц оксидных пленок ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), которые удаляются, по-видимому, в результате образования летучих низших оксидов Al [44]:



Нарушение защитной пленки при перестройке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}$  позволяет азоту проникнуть к ювенильной поверхности Al и образовать нитрид [44]. Большинство авторов указывают температурные границы прямого синтеза из элементов 1000–2100 °С. Более высокая температура увеличивает скорость процесса, а при температуре < 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 температуре 1350 °С, а при увеличении давления азота реакция может носить цепной характер. Выше 2100 °С наблюдается термическая диссоциация нитрида алюминия. Для ускорения реакции образования AlN необходимо использовать тонкие алюминиевые порошки, которые хотя и являются более окисленными, но позволяют более полно провести реакцию с образованием нитрида. При азотировании одновременно происходит спекание алюминиевого порошка, которое уменьшает реакционную поверхность. Для предотвращения спекания используются ступенчатые режимы азотирования, рассчитанные на то, что уже при низких температурах наблюдается покрытие частиц пленками нитрида, что задержит спекание. Скорость реакции образования AlN зависит от скорости диффузии азота к алюминию. Плотная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на частицах порошка является существенным препятствием диффузии азота. Скорость диффузии азота через оксидную и нитридную пленки резко повышается с температурой, что приводит к увеличению скорости нитридообразования. Поскольку реакция образования AlN сопровождается высоким тепловым эффектом, то первые же порции азота, проникшие через пленку к Al, приводят к сильному повышению температуры, которое, в свою очередь, вызывает увеличение скорости диффузии азота, т. е. реакция имеет своеобразный цепной характер. Если в начале этого процесса прекратить внешний обогрев, то реакция продолжается и при низких температурах, проходя при достаточной доставке азота до конца [44].

Для осуществления непрерывного процесса азотирования Al обычно используют вертикальные трубчатые аппараты из жаропрочных материалов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чистотой 99,5 %), снабженные нагревательными устройствами, в которые поступает азот, являющийся носителем

порошка алюминия и движущийся вверх, проходя последовательно все зоны нагрева. Образующийся гранулированный AlN выходит сверху и поступает в сборник. Прямое азотирование требует высокой степени очистки исходных Al и N<sub>2</sub>. Например, используют Al чистотой 99,500 % и N<sub>2</sub> чистотой 99,999 % [45]. Этот способ позволяет получать высокочистый AlN, особенно в условиях непрерывности процесса. Содержание кислорода составляет в AlN < 1,2 % , что достигается высокой чистотой азота, т. е. наличием неокисляющей атмосферы. В качестве азотсодержащего газа может использоваться NH<sub>3</sub>, при действии которого на алюминий происходит следующая реакция:

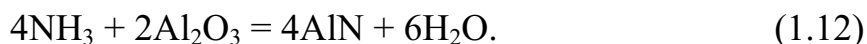


Следует отметить, что применение аммиака не всегда экономически целесообразно.

**Азотирование порошков Al в плазме.** Способ применяется только для лабораторных и исследовательских целей. Насыщение порошков алюминия азотом осуществляют в азотсодержащей плазме при высоких температурах в диапазоне 5000–15000 °С. Содержание азота в продуктах азотирования не менее 20 % об. [46]. Мощность плазмохимических установок 25 кВт [35]. Охлаждение проводят с высокими скоростями (не ниже 1000 град/с). Лимитирующей стадией получения AlN является испарение порошков Al [46]. Размеры частиц AlN, полученного по этому способу, достигают 50 нм при площади удельной поверхности < 100 м<sup>2</sup>/г. Плазменные реакторы разнообразны по конструкциям. Так, в работе [47] синтез порошка AlN проводили в плазменном реакторе с тремя факелами.

**СВС.** При получении AlN методом 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. Еще более эффективным способом увеличения выхода AlN является использование вместо газообразного азота азиды натрия NaN<sub>3</sub> [48]. В этом случае выход продукта достигает 100 %. Использование повышенных давлений азота (до 1000 МПа) позволяет повысить выход AlN и проводить процесс в режимах горения (при 10–40 МПа) и теплового взрыва (при 630–1000 МПа). В лабораторных условиях для проведения СВС чаще всего используют тигли из тугоплавких материалов (например, из BN).

**Азотирование Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Действием NH<sub>3</sub> на тонко измельченную Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1000 °С также можно получить AlN [44]:



Синтез при более высоких температурах приводит к образованию оксинитридов алюминия. AlON получается при проведении реакции между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN в твердом состоянии. Допускается двухступенчатое проведение процесса с добавлением в реакционную среду инертных газов [49]. В этом случае нагревание осуществляют до 650–800 °С, затем до 1100–1500 °С. Время выдержки составляет 2–30 ч. К полученному таким способом AlN добавляют С в атмосфере N<sub>2</sub> при температуре 1550–1700 °С. В связи с высокой стоимостью процесса и низким качеством получаемого AlN этот способ не нашел применения в практике.

**Разложение AlCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> в газовой фазе.** В 1938 г. впервые [44] предложено получать AlN разложением AlCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> при температуре 800–1100 °С:



В случае ввода AlCl<sub>3</sub> и NH<sub>3</sub> по отдельности в реакционную среду используют высокочистые реагенты: AlCl<sub>3</sub> чистотой ≥ 98 % и NH<sub>3</sub> чистотой 99,999 %. Реакцию проводят в поточном кварцевом реакторе, где испаряют AlCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> при температуре 180 °С и вместе с потоком высокочистого N<sub>2</sub> (99,999 %) подают в реакционную область, куда по отдельной трубке подается аммиак. Нитрид алюминия собирается в специальном сосуде, расположенном над реактором. Сосуд подогревают до 400 °С для возгонки образовавшегося побочного продукта HCl. При упомянутых условиях образуются мелкодисперсные порошки (50–200 нм) со сферическими частицами или прозрачные пленки AlN толщиной 200 нм. Скорость образования AlN составляет 3,5 г/ч. Остаточное содержание кислорода 0,9–1,5 %. Для повышения выхода готового продукта в реакционную смесь вводят до 55 % AlN, а также используют высокие давления (12–15 МПа) и различные соотношения реагентов: 15–40 % NH<sub>4</sub>Hal – остальное Al, AlCl<sub>3</sub> / NH<sub>3</sub> = 1/3, а также NH<sub>4</sub>Hal / MeHal = 1 / (0,01–1,00). Hal в этом случае: F, Cl, Br, I. Азотирующая среда может иметь разнообразный состав: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> (до 30 %), N<sub>2</sub> + Hal, N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + HHal, N<sub>2</sub> + Ar. Преимущество данного способа заключается в возможности получения высокочистого AlN с содержанием O<sub>2</sub> < 1 %.

Анализ известных способов получения нитрида алюминия показывает, что наименее энергозатратным среди них является СВС. Другие способы получения AlN многостадийны, энергоемки и, следовательно, неконкурентоспособны на рынке.

### 1.10.2. Получение нитридов переходных металлов

Переходные металлы III, IV и V групп образуют нитриды типа MN ( $M = \text{Sc, Ce, La, Pr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ), а для металлов VI–VIII групп более типичны нитриды другого состава, например  $M_2N$  ( $M = \text{Mo, W, Cr}$ ) и  $M_4N$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ) [15]. Эти соединения обычно имеют кубическую решетку со структурой NaCl и часто характеризуются исключительно высокими температурами плавления, необычно 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 в этом смысле соответствующим карбидам и боридам внедрения. Они получают нагреванием порошкообразных металлов с азотом или аммиаком при температуре 1100–1300 °C.

Элементы подгруппы IVb проявляют высокое сродство к азоту, но оно снижается при переходе к металлам VIII группы, из которых только Fe, Co и Ni образуют нитриды. Как  $\text{Fe}_2\text{N}$ , так и  $\text{Fe}_4\text{N}$  получают реакцией с  $\text{NH}_3$  при температуре 400–500 °C. Образование этих нитридов сопровождается увеличением объема металлической решетки в результате внедрения атомов азота в ее междоузлия. Некоторые металлы образуют нитриды при взаимодействии с  $\text{N}_2$ , тогда как другие удается синтезировать только косвенными методами. Металлы, активные в синтезе аммиака, расположены в группах IVb–VIIIb и VIII. Для всех этих металлов характерно образование нитридов внедрения.

Из металлов нитрид легко образует только литий в виде  $\text{Li}_3\text{N}$  (температура плавления 845 °C) [31]. Взаимодействие между литием и азотом воздуха медленно идет уже при обычных температурах и быстро при 250 °C. Нитриды других щелочных металлов образуются при высоких температурах в реакции между парами металлов и азотом. В условиях ограниченного доступа воздуха при окислении порошкообразного магния образуется  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Нитриды бериллия и магния получают путем непосредственного соединения элементов с азотом [31]. В случае Be реакция идет только при 900 °C, а в случае магния – уже при 560 °C. При нагревании Ti и Zr способны сорбировать кислород (до 30 % ат.), причем поглощение его сопровождается лишь очень небольшим увеличением объема металлов. В меньших количествах могут сорбироваться и другие газы ( $\text{N}_2$  и т. д.). Автор работы [31] указывает, что при одновременном наличии кислорода и насыщенной водородом воды палладий способен превращать  $\text{N}_2$  в  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , т. е. осуществлять связывание азота



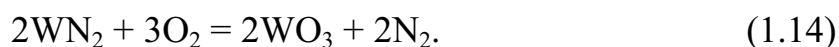
воздуха при обычных температурах и давлениях. Необходимо отметить, что этот процесс многостадийен и протекает очень медленно.

### 1.11. Получение нитридов VI группы побочной подгруппы

**Нитрид хрома (CrN)** получают перегонкой амальгамы хрома в атмосфере азота, действием азота или аммиака на металлический хром при высокой температуре, нагреванием бромида хрома с аммиаком, действием нитрида лития, магния или аммиака в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{CrCl}_3$ . Черные кубические микрокристаллы CrN имеют плотность  $5,8 \text{ г/см}^3$ , разлагаются на элементы при нагревании до  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  без доступа воздуха, превращаются в  $\text{Cr}_2\text{Cl}_3$  с выделением азота при нагревании в воздухе, в  $\text{CrCl}_3$  (и азот) при нагревании в хлоре, подвергаются действию сухого  $\text{HCl}$ , концентрированной серной кислоты или царской водки. Известен также нитрид хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  [31].

**Нитриды молибдена ( $\text{MoN}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ ).** При действии газообразного аммиака на тонко измельченный металлический молибден при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  образуются соединения-включения – нитриды молибдена  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{MoN}$ . Эти твердые соединения являются проводниками электрического тока. В кристаллической решетке нитрида  $\text{MoN}$  атомы азота находятся в центре треугольных призм, образованных шестью атомами молибдена, и каждый атом молибдена окружен шестью атомами азота. В кубической гранецентрированной решетке нитрида  $\text{Mo}_2\text{N}$  атомы азота расположены в октаэдрических пустотах [31].

**Нитриды вольфрама ( $\text{WN}_2$ ,  $\text{W}_2\text{N}$  и  $\text{W}_2\text{N}_3$ ).** Когда нить металлического вольфрама нагревают при температуре  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере азота, образуются черно-коричневые кристаллы  $\text{WN}_2$ , кристаллизующиеся в кубической гранецентрированной системе. Они имеют плотность  $5 \text{ г/см}^3$ , гидролизуются водой с выделением  $\text{NH}_3$ , устойчивы в вакууме до температуры  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и окисляются по реакции



При действии газообразного аммиака на нагретый до  $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$  порошок металлического вольфрама или на нагретый до  $825\text{--}875 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{WO}_3$  образуется коричневый нитрид  $\text{W}_2\text{N}$ , который существует в виде двух кристаллических модификаций. Нитрид вольфрама,  $\text{W}_2\text{N}_3$  (теоретически получаемый действием газообразного  $\text{NH}_3$  на  $\text{WOCl}_4$  или  $\text{WC1}_6$  при низких температурах), вероятно, существует [31].

Получить соединения вольфрама с азотом при обработке вольфрама аммиаком весьма трудно, однако было установлено, что аммиак реагирует с вольфрамом уже при температуре  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , но сплав снова разлагается на азот и вольфрам. При низких температурах ( $20\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и срав-

нительно больших величинах давлений (от  $10^4$  атм.) превалирует адсорбция аммиака порошком вольфрама, причем адсорбционный слой приблизительно мономолекулярен. При высоких температурах между 250 и 750 °С происходит сначала образование имида (от 250 до 360 °С), а затем нитрида  $W_2N$ . Установлено, что при температуре 250–360 °С в качестве промежуточного соединения образуется имид вольфрама ( $W_3N_6H_6$ ). Действием аммиака на вольфрам при температуре 700–800 °С в течение 48 ч удалось получить продукты с содержанием только 1,67 % N. Путем обработки вольфрамового порошка сухим аммиаком в течение нескольких часов при температуре 800 °С был получен нитрид вольфрама с содержанием до 41,7 % ат.  $N_2$ .

Нитрид вольфрама можно также получить действием азота на вольфрам уже при обычном давлении, при температуре 550–600 °С, но в присутствии катализаторов. Без катализаторов азот слабо действует на вольфрам практически до 900 °С. Нитрид образуется только на активных местах поверхности, покрывая около 20 % ее площади мономолекулярным слоем. Нитрид вольфрама, которому в некоторых работах приписывали формулу  $WN_2$  с 13,2 % азота, образуется при очень высоких температурах (порядка 2500 °С).

Пленки нитридов вольфрама для электронографического исследования готовят азотированием вольфрамовых пленок (нанесенных испарением на скол кристалла каменной соли) с помощью диссоциированного аммиака, с достаточно высокой скоростью последнего. При медленном прохождении аммиака наблюдается неполное азотирование, а также образование неупорядоченных структур. Температура азотирования составляет 700 °С и выше.

Исследование азотирования вольфрамового порошка показало, что нитриды образуются только при использовании очень тонкого порошка вольфрама и после предварительного пропускания водорода для восстановления вольфрама с последующим азотированием в токе аммиака. Содержание азота быстро повышается при температурах 350–470 °С, достигая состава нитрида  $WN$ . При температуре 400 °С образуется нитрид  $W_2N$ . При обработке вольфрамата аммония аммиаком образуется при 560 °С нитрид  $WN$ . Восстановление вольфрамового ангидрида аммиаком приводит к образованию оксинитрида.

Напротив, восстановление  $WO_3$  аммиаком приводит к образованию при 300 °С нитрида  $W_2N$ , а при 600 °С – нитрида  $WN$ , при 400 °С образуются смеси этих фаз. При этой температуре обработка аммиаком вольфрамового порошка в течение 30–60 мин приводит к образованию фазы  $W_2N$ , а при нагреве до 1100 °С к образованию смеси фаз  $W_2N$  и  $WN$ .

## 1.12. Применение нанопорошков и грубодисперсных порошков для получения нитридсодержащих материалов

Отличие свойств малых частиц от свойств материалов в массивном состоянии известно уже давно и широко используется в различных областях техники [50–53]. Примерами могут служить сверхпластичные КМ, для которых используются порошки со сферическими частицами, имеющими диаметр 20–30 нм.

Существенной для НП является проблема их устойчивости в воздухе и их совместимости с различными веществами. Актуально изучение природы энергетических барьеров, препятствующих протеканию термодинамически разрешенных процессов: спекания, окисления и т. д.

Следует отметить, что НП металлов, стабилизированные в воздухе, содержат 5–7 % мас. оксидов и гидроксидов и 3–5 % мас. сорбированных газов, т. е. такие порошки никогда не содержат 100 % металлов. Если НП металлов не пассивировать и хранить в инертном газе, то они спекутся [54]. Если взять толщину оксидной оболочки, покрывающей частицу грубодисперсного металла, и рассчитать содержание остаточного металла в частице НП с оболочкой такой же толщины, то оно не будет превышать 40 % мас. На практике содержание металлов в НП достигает 95 % мас., что указывает на принципиально другой, отличный от диффузионного, механизм торможения процесса окисления в НП.

Первая публикация в центральной печати о механизме связывания азота воздуха при горении НП алюминия датируется 1988 г. [4]. В работе приведены данные о двухстадийном горении, о составе продуктов, образующихся на первой (низкотемпературной) стадии, и о конечных продуктах, содержащих в качестве основной фазы нитрид алюминия. В статье также приведены уравнения химических реакций, объясняющих повышение скорости и температуры на второй стадии при образовании летучего субоксида  $Al_2O$ , а также его взаимодействие с азотом воздуха.

В работе [9] были исследованы нитридсодержащие материалы, полученные при горении в воздухе смесей электровзрывного НП Al и грубодисперсного порошка алюминия АСД-1. Установлено, что разбавление НП Al (до 60 % мас. АСД-1) не приводит к снижению выхода AlN в конечных продуктах. В конечных продуктах горения смесей НП алюминия со сплавом циркония наблюдалось образование нитридов ZrN и AlN (суммарно до 60 % мас.). Методом РФА было определено, что в конечных продуктах наряду с AlN присутствуют фазы  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ , AlON и Al.

В работе [9] также представлены результаты исследования процессов совместного образования нитридов циркония и алюминия при горе-

нии в воздухе смесей НП алюминия и порошка промышленного сплава циаль. Согласно РФА, конечные продукты горения в воздухе смесей «НП алюминия + циаль» содержат нитриды  $ZrN$  и  $AlN$ ,  $ZrO_2$  (моноклинная),  $Al_2O_3$ , а также остаточный алюминий.

Сходство механизмов образования нитридов циркония и алюминия заключается в наличии промежуточных реакций с участием газообразных интермедиатов. В данном случае нитрид циркония при протекании высокотемпературной стадии процесса формируется при взаимодействии летучего субоксида  $ZrO$  с азотом воздуха. Из анализа термодинамических данных следует, что при высоких температурах замедляется окисление циркония до  $ZrO_2$  и интенсифицируется процесс взаимодействия циркония с оксидной оболочкой с образованием субоксида. Однако, судя по тому, что игольчатых образований в продуктах горения смесей «НП алюминия + циаль» существенно меньше, чем в продуктах горения смесей «НП алюминия + АСД-1», можно утверждать, что значительный вклад в образование  $ZrN$  вносит прямое азотирование циркония. Таким образом, совместное нитридообразование при горении смеси НП  $Al$  и циалья является следствием особенностей механизма – сильного саморазогрева – и особенностей теплофизических характеристик, в первую очередь, низкой теплопроводности НП алюминия [9].

Из термодинамического анализа отдельных химических реакций, протекающих при окислении порошкообразного алюминия в воздухе, следует, что максимальной константой равновесия в анализируемом температурном диапазоне (500–2000 К) характеризуется процесс образования  $Al_2O_3$ , минимальной константой – реакция образования  $Al_2O$ . С повышением температуры константа равновесия для реакции образования  $Al_2O_3$  резко снижается, а для  $Al_2O$  плавно повышается. Константы реакции доокисления субоксида до  $AlN$  при его взаимодействии с азотом, а также реакции прямого азотирования алюминия в области высоких температур (свыше 2000 К) слабо зависят от температуры и близки по величине. Таким образом, согласно термодинамике, наиболее предпочтительно в качестве конечных продуктов формирования  $Al_2O_3$ . Образование нитрида и его стабилизация в качестве конечного продукта являются следствием комплекса химических, теплофизических и кинетических факторов, играющих в данном случае определяющую роль [60].

В диссертационной работе [10] проведено исследование процесса нитридообразования при горении в воздухе НП алюминия и бора. Исследование было направлено на поиск добавок и условий горения с целью получения максимального выхода  $AlN$  в конечных продуктах горения. Показано, что добавки НП молибдена и НП вольфрама (9 % мас.) к НП алюминия приводят к увеличению выхода нитрида алюминия

на 14–15 % мас. Сжигание НП алюминия в замкнутом сосуде (в бомбе) при определенном соотношении массы НП и объема воздуха также приводит к повышению содержания AlN в продуктах. С целью обоснования механизма образования AlN в работе был выполнен эксперимент по влиянию давления воздуха на выход AlN. Установлено, что даже небольшое повышение давления ( $\leq 1$  атм. избыточная) понижает выход AlN. Эти результаты показывают, что механизм связывания азота воздуха определяется процессами в газовой фазе и не является фильтрационным горением. В указанной работе была предложена термодинамическая схема процессов, протекающих при горении, в т. ч. одностадийного горения при температуре выше 2000 °С. Также было экспериментально показано, что с увеличением массы НП алюминия выход AlN повышается, достигая максимума при 15 г НП Al, что объясняется теплофизикой процессов массо- и теплообмена.

В работе [11] представлены результаты получения нитридсодержащих КМ сжиганием в воздухе грубодисперсных порошков алюминия, титана и циркония. Определен фазовый состав конечных продуктов горения. Установлено, что их скорость горения превосходит скорость горения НП, что можно объяснить низкой теплопроводностью НП в сравнении с грубодисперсными порошками. Нелогичным оказался экспериментальный результат об ограничении массы порошка до 2–3 г: при увеличении массы выход нитридов снижался. В то же время подчеркнутые в работе преимущества грубодисперсных порошков с точки зрения материаловедения недостаточно обоснованы: нитридсодержащие продукты горения являются также грубодисперсными, в отличие от продуктов горения НП, которые содержат до 95 % субмикронных частиц.

Таким образом, для технологии получения нитридсодержащих материалов при горении НП металлов в воздухе актуальным является продолжение исследований, начатых в работе [4]. Необходимо определить факторы воздействия на нитридообразование в воздухе, расширить круг веществ, при горении которых в воздухе образуются нитриды. Также необходимо более подробное изучение механизма химического связывания азота в присутствии кислорода. Расчет констант равновесия реакций, протекающих при окислении [26], не отражает реальной термодинамической ситуации при горении в неравновесном процессе.

Применение грубодисперсных порошков для синтеза нитридсодержащих КМ, безусловно, снижает себестоимость продукции, в то же время в продуктах образуются окисленные фрагменты, сравнимые по размерам с исходными порошками (~ 40 мкм). Наличие фрагментов такого размера резко снижает возможности последующего получения спеченных изделий.

Таким образом, преимущество НП в синтезе очевидно: их продукты являются субмикронными порошками.

### **Вопросы к главе 1**

1. Особенности формирования нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников.
2. Основные параметры, характеризующие электрический взрыв проводников в газах, их влияние на дисперсность нанопорошков.
3. Особенности взаимодействия продуктов электрического взрыва проводников с химически активными газами.
4. Синтез оксида алюминия в условиях электрического взрыва проводников в газах.
5. Синтез нитрида алюминия в условиях электрического взрыва проводников в газах.
6. Синтез нитрида титана и свойства керамики на его основе.
7. Синтез нитрида циркония и свойства керамики на его основе.
8. Характеристики молекулярного азота и кислорода.
9. Механизм образования нитридов при горении порошкообразных металлов в воздухе.
10. Методы синтеза нитрида алюминия и алюмонитридной керамики.
11. Получение нитридов переходных металлов.
12. Применение грубодисперсных порошков металлов для синтеза нитридов их сжиганием.
13. Фазовый состав продуктов сгорания порошкообразных металлов: алюминия, титана, циркония, хрома.
14. Морфология продуктов сгорания нанопорошка алюминия и его смесей в воздухе.
15. Морфология продуктов сгорания грубодисперсных порошков металлов в воздухе.
16. Электрофизические свойства нитридной керамики.

## Глава 2

# МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ АТТЕСТАЦИИ ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ И ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Используемые в данной работе методы исследований являются широко известными, соответствующими российским и зарубежным стандартам, что обеспечивает сопоставимость полученных результатов с опубликованными ранее данными. На основе многолетних исследований для многих методов введены соответствующие изменения, учитывающие особые свойства НП. Совокупность исследований целесообразно делить на две группы:

- 1) диагностика исходных порошков и продуктов их окисления в воздухе;
- 2) определение параметров процессов окисления и горения.

Исследуемые в работе материалы можно разделить на три группы:

- 1) исходные НП алюминия, вольфрама, молибдена и порошка хрома;
- 2) керамические нитридсодержащие субмикронные материалы – продукты горения в воздухе НП и их смесей;
- 3) спеченные материалы.

### **2.1. Метод получения исходных нанопорошков с помощью электрического взрыва проводников**

НП получали на экспериментальной установке УДП-4Г (рис. 1.1). Конкретные параметры ЭВП приведены в каждом разделе и отражают специфику условий получения НП.

Перед работой из установки с помощью форвакуумного насоса откачивался воздух до остаточного давления 0,01 атм., затем взрывная камера наполнялась инертным газом – аргоном. После чего включалось зарядное устройство и механизм подачи проводника. Частота взрывов составляла ~ 1 Гц. Производительность установки для алюминия составляет 50 г/ч, для вольфрама – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50–300 г/ч. Для получения порошков использовали режим быстрого взрыва по классификации Беннета [55]. Проводники взрывали в режимах как с дуговой стадией, так и с бесконечной паузой тока. В работе использовались проводники из электротехнического алюминия (ТУ-14838-78Е). НП, приготовленные в

аргоне, являются пирофорными, т. е. воспламеняются при контакте с воздухом. Поэтому НП металлов помещали в бокс и подвергали пассивированию путем порционной подачи воздуха в течение 1–2 сут. Благодаря медленной диффузии воздуха через аргон к поверхности порошка, температура последнего была постоянной и не превышала 30 °С в течение всего времени пассивирования. Контроль температуры проводили с помощью термопары, погруженной в порошок. После пассивирования порошки хранились в условно герметичной таре.

## 2.2. Физико-химические характеристики изучаемых нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама и порошка хрома

Использованные в работе НП алюминия, вольфрама, молибдена были получены с помощью ЭВП. Особенности анализа электровзрывных НП металлов обусловлены, в основном, малым размером частиц, их высокой химической и диффузионной активностью. В НИИ ВН ТПУ разработаны учитывающие специфику НП методики тестирования, по совокупности которых можно достаточно объективно судить о физико-химических свойствах НП (табл. 2.1). Наибольшую информативность для определения химического и фазового состава НП, их морфологии дает сочетание РФА, дифференциально-термического анализа (ДТА), электронно-микроскопического и химического анализа, позволяющее получить взаимодополняющую информацию.

Таблица 2.1

*Параметры, характеризующие НП металлов,  
и способы их определения*

№	Параметр	Способ определения	Значение параметра
1	цвет порошка	визуально или с помощью спектрофотометра М40 (по спектру отражения)	коэффициент отражения 10–30 %
2	насыпная плотность	стандартная методика, скорректированная на сильно агломерированные НП	3–20 % от стандартной плотности металла
3	среднеповерхностный (условный) диаметр частиц	по величине плотности удельной поверхности порошка, измеренной по методу БЭТ и определенной по формуле $a_s = \frac{6}{(\sigma \cdot S_{уд})}$	0,05–0,30 мкм



Продолжение табл. 2.1

4	содержание металла (для алюминия)	вольмометрический способ (2 н раствор щелочи), йодометрическое титрование	85–94 % мас.
5	содержание примесей металлов (Fe, Mn, Mg, Al, Cu)	эмиссионный спектральный анализ и радиоактивационный анализ	0,01–3,00 % мас.
6	содержание неметаллических примесей (P, S, O)	термогравиметрия (ТГ) в вакууме и в воздухе, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	2–8 % мас.
7	форма частиц	сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия	сферическая

В работе выявлен необходимый набор параметров, определяющих индивидуальные свойства НП алюминия, вольфрама и молибдена, полученных с помощью электрического взрыва соответствующих проводников.

НП хрома технически сложно получить с помощью ЭВП. Поэтому в работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в инертной среде. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Порошок представляет собой округлые неограниченные частицы неправильной формы. Насыпная плотность 2,25 г/см<sup>3</sup>. Площадь удельной поверхности составляет ~ 0,03 м<sup>2</sup>/г. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99,4 %.

### 2.3. Определение среднеповерхностного диаметра частиц

Среднеповерхностный (условный) диаметр частиц НП определялся исходя из значений площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ). Величина  $S_{уд}$  НП определялась с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Этот метод основан на теории молекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (метод БЭТ) [56]. Суть классической методики БЭТ сводится к измерению объема газообразного азота, адсорбированного твердым телом при температуре жидкого азота. Измерения проводились на вакуумной адсорбционной установке. Для каждого образца выполнялось не менее пяти измерений величины площади удельной поверхности, затем находилась средняя величина. Измерения проводились с использованием установки ASAP 2020 (Philips).

После проведения измерений вычислялось значение площади удельной поверхности порошка, по величине которого рассчитывалось значение условного среднеповерхностного диаметра частиц порошка, считая, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая:

$$\bar{a}_s = \frac{6}{(\sigma \cdot S_{уд})}, \quad (2.1)$$

где  $\bar{a}_s$  – среднеповерхностный диаметр частиц, м;  $\sigma$  – плотность материала исследуемого порошка, кг/м<sup>3</sup>;  $S_{уд}$  – площадь удельной поверхности порошка, м<sup>2</sup>/кг.

#### 2.4. Методика синтеза керамических материалов

Синтез нитридных КМ осуществлялся с помощью горения свободно насыпанных навесок в атмосфере воздуха. Условия синтеза нитридных КМ для всех исследованных образцов были одинаковыми: начальная и конечная температура, давление воздуха.

Смешивание грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr) с оксидами проводилось в сухом виде механическим способом. С целью выравнивания распределения добавки по объему образца все полученные смеси многократно просеивались через сито с размером ячейки 200 мкм. Затем смеси свободно насыпались в форме конуса на подложку из нержавеющей стали.

Процесс горения инициировался локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали, через которую пропускался импульс электрического тока. После инициирования в одной точке по поверхности образца распространялся фронт горения от центра образца к периферии. При этом температура на первой стадии (низкотемпературной) не превышала 1200 °С. Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно охватывало весь образец – вторая стадия (высокотемпературная). Во время протекания второй стадии температура образца достигала 2400 °С, после чего происходило медленное остывание. Выбор навески массой 2 г объясняется надежным обеспечением двухстадийного процесса горения, т. к. при навеске массой < 2 г горение порошков может протекать без второй (высокотемпературной) стадии.

В похожем режиме происходит горение грубодисперсного порошка титана. После локального инициирования начиналась первая (низкотемпературная) стадия, затем из места с наименьшим теплоотводом наблюдали возникновение яркого свечения – вторую (высокотемпературную) стадию.

Несколько по-другому горит грубодисперсный порошок циркония. После инициирования процесс горения образца без заметной первой (низкотемпературной) стадии переходил во вторую (высокотемпературную) стадию.

## 2.5. Получение спеченных керамических материалов методом горячего прессования

Спекание под давлением, или горячее прессование (ГП), находит весьма широкое применение в технологии керамики, в частности, для изготовления высокоплотных изделий из наиболее трудноспекающихся материалов (карбиды, нитриды и др.). Метод является основным при получении прозрачной керамики из фторидов, керамического режущего инструмента и деталей конструкционной керамики.

Сущность метода состоит в одновременном действии на прессовку высокой температуры и значительных внешних давлений. Поэтому скорость спекания зависит от процессов, которые осуществляются за счет нагревания и прикладываемого давления (первое и второе слагаемые в уравнении (2.2)):

$$\left( \frac{dK_{TB}}{d\tau} \right)_{ГП} = \left( \frac{dK_{TB}}{d\tau} \right)_C + \left( \frac{3P}{4\eta} \right) \cdot (1 - K_{TB}), \quad (2.2)$$

где  $K_{TB}$  – относительная плотность спекаемой керамики;  $P$  – прикладываемое давление;  $\eta$  – вязкость;  $\tau$  – время.

При небольших давлениях в условиях ГП и при высоких температурах доля обычного спекания под действием капиллярных сил может быть значительной, но она резко снижается (более чем на два порядка) при давлениях  $> 10$ – $20$  МПа и уменьшении температуры [57].

Обычно при ГП применяют давление в  $20$ – $40$  МПа (иногда значительно больше). В этих условиях преобладает механизм спекания за счет пластической деформации, и уплотнение изделий резко ускоряется. В заготовке, нагретой до температуры спекания, на первом этапе зависимость пористости от давления следующая:  $P \sim (\lg P)^{-1}$ ; при этом уплотнение осуществляется за счет перемещения частиц относительно друг друга до образования многочисленных взаимных контактов. На второй стадии протекает процесс пластической деформации, происходит перераспределение упаковки частиц, которые, деформируясь, заполняют поры. Уплотнение описывается уравнением (2.3):

$$\ln \left( \frac{(1 - K_{TB})}{(1 - K_0)} \right) = \left( \frac{3P}{4\eta} \right) \cdot \tau, \quad (2.3)$$

где  $K_{ТВ}$  – относительная плотность спекаемой керамики;  $K_0$  – исходная относительная плотность;  $P$  – прикладываемое давление;  $\eta$  – вязкость;  $\tau$  – время.

На заключительной стадии ГП уплотнение пропорционально  $\tau^{1/2}$  или  $\tau^{1/3}$ , что характерно для диффузионного механизма. При этом уплотнение происходит соответственно за счет открытых и закрытых пор.

Разделение ГП на стадии является условным, т. к. указанные механизмы могут развиваться одновременно.

Метод ГП характеризуется следующими преимуществами: максимальная относительная плотность ( $K_{ТВ} > 0,99$ ) достигается в течение короткого времени, обычно не более 0,5–1,0 ч. При этом имеется возможность спекания материалов, которые не уплотняются при обычном спекании, а также снижения температуры термообработки на 200–300 °С по сравнению со спеканием без давления. Обеспечивается минимальная степень рекристаллизации при полном спекании и сохранение исходного размера кристаллитов; эффективное уплотнение многофазных материалов при существенном различии температур спекания составляющих фаз, например, керметов или композиционных материалов, армированных волокнами; обеспечивается максимальная прочность за счет высокой плотности и мелкокристаллитной структуры [58].

Для достижения наибольшего эффекта при ГП необходимо оптимизировать условия процесса, включающие четыре фактора: температуру, давление, время и дисперсность порошков. Целесообразно применять порошки однородного зернового состава с размером агрегатов < 1 мкм, а процесс спекания осуществлять быстро, при сравнительно невысоких температурах и высоких давлениях.

Чаще всего при ГП для изготовления пресс-форм применяют высокопрочный графит, который можно использовать при температурах выше 2000 °С и давлениях 40–50 МПа. Электрическая проводимость графита позволяет использовать пресс-форму одновременно в качестве нагревателя при высокочастотном облучении и при непосредственном пропускании тока через форму. Графит постепенно сгорает в воздушной среде и оказывает восстанавливающее действие на ряд КМ, что иногда недопустимо.

Методом ГП можно изготавливать изделия только простой формы. В последнее время интенсивно используется метод горячего изостатического прессования. По механизму спекания этот метод подобен ГП. Для получения наноструктурированных материалов используют холодное изостатическое прессование. При горячем изостатическом прессовании в качестве среды, создающей давление на изделие, используют инертные газы. Отличительной особенностью горячего изостатического

прессования является всестороннее сжатие изделия при давлении газа до 200 МПа и высоких температурах, что обеспечивает равномерное уплотнение и получение керамики с исключительно высокой (2000–3000 МПа) прочностью при изгибе [57].

В отличие от ГП, метод горячего изостатического прессования позволяет изготавливать изделия сложной формы.

## 2.6. Рентгенофазовый анализ

РФА не только широко используется в научных исследованиях, но часто является средством контроля содержания кристаллических фаз во многих технологических процессах. В то же время возможности РФА ограничены невысокой чувствительностью для соединений легких элементов (< 3 % ат.) и невозможностью обнаружить рентгенаморфные фазы.

Физическая основа РФА – дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества. Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является, в свою очередь, выполнение уравнения Вульфа–Брегга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.4)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, Å;  $\theta$  – угол падения рентгеновского луча, град;  $n = 1, 2, 3$  (целое число длин волн);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского луча, Å (для  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения  $\lambda = 1,540$  Å, для  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -излучения  $\lambda = 0,709$  Å).

РФА исходных порошков и продуктов горения смесей проводился на различных дифрактометрах – ДРОН-3М, Rigaku. РФА проводили по методу порошка, достоинством которого является более высокая точность значений  $I_{hkl}$ , особенно для интенсивных линий.

Идентификация веществ по рентгенограммам заключалась в сопоставлении полученных значений межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) и относительных интенсивностей рефлексов со справочными данными, например, с международной картотекой JCPDS ICDD.

При изучении нитридсодержащих КМ – продуктов горения смесей НП – методом РФА не всегда точно удавалось определить все присутствующие в образцах фазы из-за сложности состава, аномально высокой интенсивности некоторых рефлексов и низкой интенсивности других, обусловленных, например, игольчатой формой кристаллов [25]. Для устранения влияния указанных факторов образцы продуктов горения тщательно измельчались в агатовой ступке до однородного состояния.

Результаты РФА в данном пособии представлены в виде рентгенограмм с обозначением рефлексов, отнесенных к различным фазам.

## 2.7. Дифференциально-термический анализ и определение параметров химической активности

При выполнении экспериментов в работе использовались дериватограф Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey и термоанализатор SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ.

ДТА позволяет исследовать фазовые превращения, химические реакции, протекающие в веществе при нагревании и охлаждении, по наличию термических эффектов и изменению массы. Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного эталона. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и эталона, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью [59]. Наряду с ДТА в работе использовался метод с регистрацией массы нагреваемого вещества – термогравиметрический анализ.

Результаты дериватографического анализа представлены тремя зависимостями – Т, ТГ, ДТА. Нагрев исследуемых образцов проводился до температуры 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Стандартной для НП навеской является 50 мг, что обеспечивает сохранность измерительной ячейки.

Термогравиметрическим методом диагностировались исходные НП алюминия, вольфрама, молибдена и порошок хрома, что позволило определить их параметры активности в воздухе. Наибольшую сложность при проведении ДТА НП представляет изучение быстропротекающих процессов и отдельных стадий окисления. Результаты термического анализа с использованием прибора SDT Q600 представляются в цифровом виде и графически. В термоанализаторе имеется внутренний эталон, нагрев проводился до 1200 °С со скоростью 10 град/мин, масса навески не превышала 20 мг.

По данным ДТА и ТА рассчитывались параметры химической активности исходных НП и их смесей: температура начала окисления ( $T_{н.о.}$ , °С), степень окисленности ( $\alpha$ , %), максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ , % мас./с) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H/\Delta t$ , отн. ед.), которые являются удобным тестом для входного контроля сырья в производстве нитридсодержащих КМ, а также исходными данными для осуществления процесса синтеза. Для оценки безопасности обращения с НП их наиболее значимой характеристикой является  $T_{н.о.}$ , затем  $V_{max}$  и т. д. Параметры активности определяют технологические возможности для НП. В случае применения термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ тепловой эффект различных превращений определялся в абсолютных единицах ( $\Delta H$ , Дж/г).

## 2.8. Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля)

Для анализа нитридсодержащих КМ в работе был использован метод Кьельдаля. Этот метод является важным для оценки содержания нитридов в КМ. Метод основан на гидролизе нитридов металлов и металлоидов водным раствором гидроксида натрия или калия, на отгонке образующегося аммиака и поглощении его титрованным раствором соляной кислоты.

Стандартная методика проведения анализа заключалась в следующем: навеску 0,10–0,15 г исследуемого образца количественно переносили в перегонную колбу. В приемник наливали 100 мл титрованного раствора соляной кислоты. Затем собирали установку, состоящую из перегонной колбы, электроплитки, приемника, обратного холодильника с аллонжем, опущенным в приемник. Через воронку с зажимом вливали в перегонную колбу 50 мл 40%-го раствора NaOH. Затем включали плитку и упаривали раствор до 1/3 объема. После упаривания тщательно ополаскивали холодильник и аллонж и сливали в приемник раствор. Остаток кислоты оттитровывали раствором щелочи с известной концентрацией.

Расчет количества связанного азота проводили по формуле

$$N = \frac{(V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot 0,14}{m}, \quad (2.5)$$

где  $N$  – содержание связанного азота, %;  $V_1$  – объем кислоты, взятый для поглощения аммиака;  $f_1$  – поправка к титру 0,1 Н раствора HCl;  $V_2$  – объем щелочи, израсходованный на титрование остаточной кислоты;  $f_2$  – поправка к титру 0,1 Н раствора KOH;  $m$  – масса навески исходного вещества в граммах.

Содержание связанного азота в образцах продуктов горения сверхтонких порошков алюминия (СТПА) и бора затем пересчитывалось на содержание нитрида алюминия в образцах. Суммарная погрешность определения содержания связанного азота (в пересчете на AlN) в нитридсодержащих КМ не превышала  $\pm 5$  %.

## 2.9. Электронная микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для изучения морфологических изменений, произошедших при физико-химических превращениях в процессе горения смесей НП алюминия, вольфрама, молибдена и порошка хрома, а также для определения формы и размеров частиц использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Определение микроструктурных характеристик

исходных порошков, продуктов их горения и спеченных материалов проводилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-740 фирмы Jeol (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы LINK (для элементного анализа образцов). Микроскоп позволяет получать объемное изображение с увеличением до 40000 раз, что дает возможность различить фрагменты размером 10 нм. Непроводящие образцы – продукты горения НП – перед съемкой покрывались тонким слоем платины (100–200 Å) для устранения зарядки поверхности. После напыления платины на образцы они помещались в фокус электронной пушки микроскопа, затем проводилась их съемка при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10–15 кВ, рабочее расстояние съемки 20–50 мм и увеличение до 15000 раз. Изображение образцов фотографировалось на пленку Kodak. Фотоснимки сканировались, и таким образом получался электронный вариант изображений частиц. Для определения наноструктурных характеристик дезагрегированных продуктов горения исследуемых смесей был использован сканирующий (растровый) электронный микроскоп JSM-6500F фирмы Jeol (Япония), позволяющий получать изображения непосредственно в электронном виде. Съемка образцов проводилась в аналогичном режиме, за исключением степени увеличения – микроскоп обеспечивает увеличение до 100000 раз.

## **2.10. Методика синтеза керамических материалов**

Синтез нитридсодержащих КМ осуществлялся при горении смесей в воздухе. Условия синтеза нитридсодержащих КМ исследованных образцов были стандартными, за исключением отдельных экспериментов. Смещение НП алюминия с НП вольфрама, молибдена и порошком хрома проводилось в сухом виде механическим способом – растиранием смесей на кальке. С целью выравнивания распределения компонентов по объему образца и разрушения агломератов все полученные смеси многократно просеивались через сито с размером ячеек 40 мкм.

Синтез нитридсодержащих КМ осуществлялся в воздухе при естественных условиях теплообмена и циркуляции. В состав установки для синтеза входят:

- подложка из нержавеющей стали толщиной 5 мм;
- устройство для синхронной записи температуры и яркости горячей смеси, снабженное системой датчиков температуры (термопары) и яркости (фоторезисторы);
- компьютер для сбора и обработки параметров горения.



В ряде экспериментов процесс горения проводился в железном или графитовом тиглях. Получение промежуточных продуктов горения осуществлялось при достижении смесью максимальной температуры: образец раздавливался стальной пластиной, при этом прекращался доступ воздуха и снижалась температура.

Смеси насыпались на металлическую подложку из нержавеющей стали. Навеске придавалась форма конуса. Процесс горения инициировался локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали, через которую пропусклся импульс электрического тока. В зависимости от состава и условий горение смесей происходило в одну или две стадии. После инициирования в одной точке по поверхности образца распространялись тепловые волны, перекрывающие друг друга. При этом температура не превышала 1200 °С (первая стадия, «красное свечение»). Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно охватывало весь образец (вторая стадия). Во время протекания второй стадии температура образца достигала 2400 °С, после чего происходило медленное остывание образца. Масса образцов смесей с НП алюминия составляла 2–4 г. Выбор таких масс смесей связан с устойчивым горением и с достаточностью продуктов горения для проведения последующих экспериментов и для приготовления спеченных материалов.

### **2.11. Измерение температуры и яркости свечения при горении**

Для измерения температуры горения смесей НП использовались два метода: бесконтактный (оптический пирометр ЛОП-72) и контактный (высокотемпературные вольфрам-рениевые термопары ВР5/ВР20).

Пирометрические измерения. Пирометр позволяет измерять температуры в диапазоне 700–4000 °С. Оптический пирометр является достаточно точным прибором, и при многих практических измерениях его суммарная погрешность не превышает  $\pm 10$  °С. В работе применялся оптический пирометр ЛОП-72 с переменной яркостью образцового излучателя. Пирометр представляет собой телескоп, в котором изображение нагретого тела проектируется на плоскость вольфрамовой нити лампы накаливания. Изображение и нить рассматривались через окуляр, причем наблюдатель видел на фоне тела либо темное, либо более светлое изображение нити. Регулируя ток в лампе реостатом, добиваются одинаковой яркости продуктов горения и изображения нити лампы путем измерения силы электрического тока, что соответствует равенству температур. Яркостное излучение поверхности горящего образца смеси НП меньше, чем в зоне максимальных температур (середина образца).

Бесконтактный (пирометрический) метод измерения температур горения смесей НП более удобен на практике, чем термопарный. Но

с учетом скорости процессов горения суммарная погрешность определения максимальной температуры горения с помощью пирометра ЛОП-72 достигает  $\pm 200$  °С, особенно при высоких температурах (2000 °С и более).

В работе [12] было разработано используемое в настоящем исследовании оригинальное устройство для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов (рис. 2.1). Устройство состоит из кольца (1), выполненного из оптически прозрачного кварца. На внутренней поверхности кольца равномерно по окружности укреплены шесть термопар (2), выполненных из сплавов ВР5/ВР20. На внешней поверхности кольца расположены шесть цилиндров (3), выполненных из непрозрачного материала; на их торце укреплены шесть фоторезисторов ФСК-1 (4), также расположенных равномерно. Термопары расположены таким образом, что они не перекрывают поток излучения, падающий на фоторезисторы. Термопары и фоторезисторы через согласующее устройство (5) присоединены к компьютеру (6).

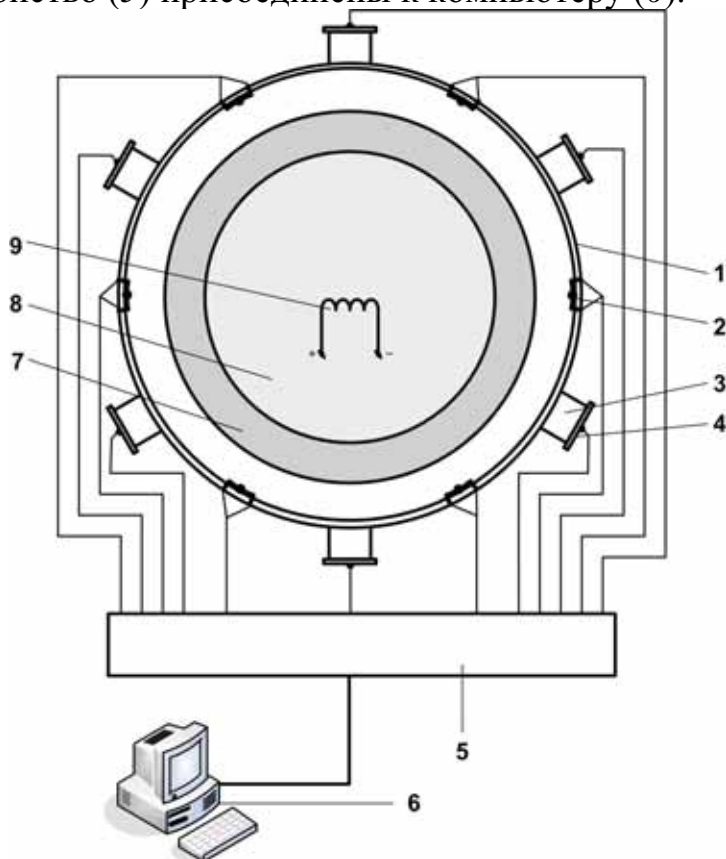


Рис. 2.1. Схема устройства для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов:

- 1 – кольцо, выполненное из оптически прозрачного кварца; 2 – термопара, выполненная из сплавов ВР5/ВР20; 3 – цилиндр, выполненный из непрозрачного материала; 4 – фоторезистор ФСК-1; 5 – согласующее устройство; 6 – компьютер; 7 – подложка; 8 – навеска конической формы; 9 – нихромовая спираль

Устройство работает следующим образом: в центре кольца на подложку (7) помещают горючий материал – НП алюминия, – придавая ему коническую форму (8). Инициирование процесса горения осуществляется с помощью нихромовой спирали (9), находящейся в контакте с горючим материалом. В процессе горения тепловая энергия нагревает спаи термопар, и их показания (ЭДС) поступают в компьютер. Кварцевое кольцо полностью поглощает тепловое излучение в инфракрасном диапазоне спектра и полностью пропускает излучение в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра, играя роль фильтра. Это излучение попадает на фоторезисторы и также регистрируется и обрабатывается с помощью компьютера. Выбор числа термопар и фоторезисторов – не менее шести штук – обусловлен резким снижением значения коэффициента Стьюдента при статистической обработке результатов экспериментов.

## **2.12. Физико-химические характеристики грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе**

В данном разделе представлены результаты комплексных исследований физико-химических свойств исходных грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr). Указанные порошки выпускаются в промышленных масштабах. Порошок алюминия марки ПАП-2 широко используют в строительстве как пигментный материал, в качестве газообразователей для получения газобетонов. Порошок циркония ПЦрК-3 используют в качестве геттеров на заводах стекольной промышленности. Порошок титана марки ПТМ применяют в порошковой металлургии и в медицине для производства имплантантов. Наибольшую информативность для определения химического и фазового состава порошков, их морфологии дает сочетание РФА, ДТА, электронно-микроскопического анализа и химического анализа.

В работе проведено определение необходимого набора параметров, характеризующих индивидуальность порошков (табл. 2.2).

Использовались следующие грубодисперсные порошки: порошок алюминия марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), порошок циркония (ТУ 48-4-234-84) и порошок титана марки ПТМ, а также порошок оксида алюминия (ТУ 6-09-426-75).

Таблица 2.2

*Физико-химические характеристики  
грубодисперсных порошков – реагентов синтеза*

Параметр	Способ определения	Значение		
		порошок алюминия марки ПАП-2	порошок титана марки ПТМ	порошок циркония марки ПЦрК-3
1	2	3	4	5
Цвет порошка	спектрофотометр М40 (по спектру отражения)	серебристо-белый с металлическим блеском	серебристо-черный	темно-серый с металлическим блеском
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	стандартная методика	440	1142	1860
Среднеповерхностный диаметр частиц	по удельной поверхности порошка, измеренной по методу БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота или аргона)	чешуйки	82	23
Распределение частиц по размерам	методом лазерной дифракции на установке Mastersizer-2000	0,3 % < 63 мкм 0,5 % < 56 мкм остальные < 45 мкм	кривая бимодальная: 1 максимум в области размеров 50–60 мкм, 2 максимум в области размеров 1000 мкм	кривая бимодальная: 1 максимум в области размеров 10–20 мкм, 2 максимум в области размеров 1000 мкм
Содержание основного вещества (металла), %	волюмометрический способ (по вытеснению водорода) и по данным ТГ	86,7	99,8	98,6
Содержание неметаллических примесей, %	ТГ в вакууме и воздухе и РФЭС	13,3	0,2	1,4
Форма частиц	по снимкам, полученным с помощью электронного микроскопа	чешуйки неправильной формы 20–30 мкм и толщиной 0,1–0,8 мкм	объемной неправильной формы с гранями размером 10–30 мкм	объемной неправильной формы, вытянутые, размером 3–10 мкм

В табл. 2.3–2.5 представлены физико-химические характеристики грубодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr).

Таблица 2.3

*Физико-химические свойства грубодисперсного порошка алюминия марки ПАП-2 по ГОСТ 5494-95*

Кроющая способность на воде, м <sup>2</sup> /г, не менее	Гранулометрический состав			Химический состав, % мас.				Всплываемость, %, не менее
	остаток на ситах, %, не более			примеси				
	008	0056	0045	Fe	Si	Cu	Mn	
1	–	0,30	0,50	0,50	0,40	0,05	0,01	80

Таблица 2.4

*Физико-химические свойства грубодисперсного порошка циркония марки ПЦрК-3 по ТУ 48-4-234-84*

Гранулометрический состав		Химический состав, % мас.				
остаток на ситах, %, не более		основного		примеси		
0045	005	Zr + Hf	Zr	Fe	Cl	Ca
5,000	–	99,200	96,000	0,050	0,002	0,050

Таблица 2.5

*Физико-химические свойства грубодисперсного порошка титана марки ПТМ*

Химический состав, % мас.								
основного	примеси							
Ti	O <sub>2</sub>	Si	Ni	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	Fe	Ca
98,26	0,30	0,30	0,30	0,35	0,20	0,07	0,10	0,12

Определение микроструктурных характеристик исходных порошков производилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol (Япония). Сам порошок алюминия, по данным электронно-микроскопического анализа, представляет собой чешуйки неправильной формы с размером поверхности частиц 20–30 мкм и толщиной порядка 0,1–0,8 мкм (рис. 2.2).

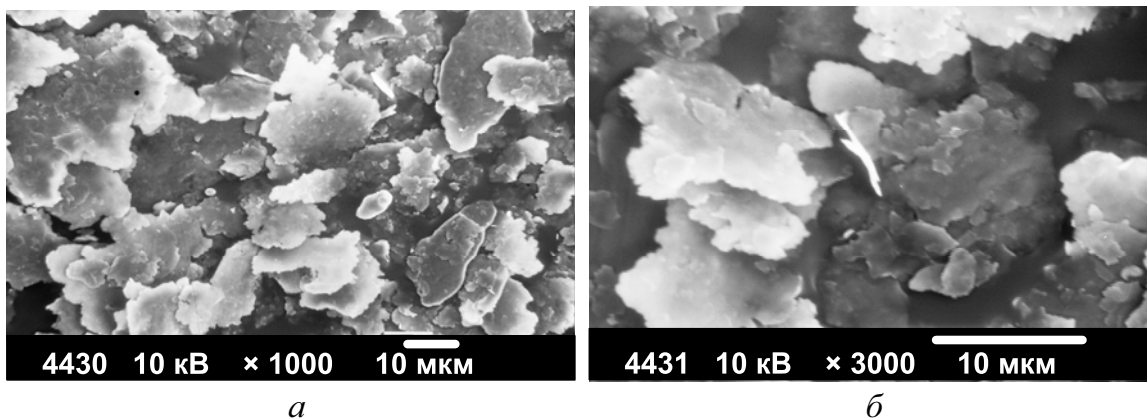


Рис. 2.2. Микрофотографии порошка алюминия марки ПАП-2:  
а)  $\times 1000$ ; б)  $\times 3000$

Порошок титана представляет собой ограниченные частицы объемной неправильной формы с гранями, размер частиц  $10 \times 30$  мкм (рис. 2.3).

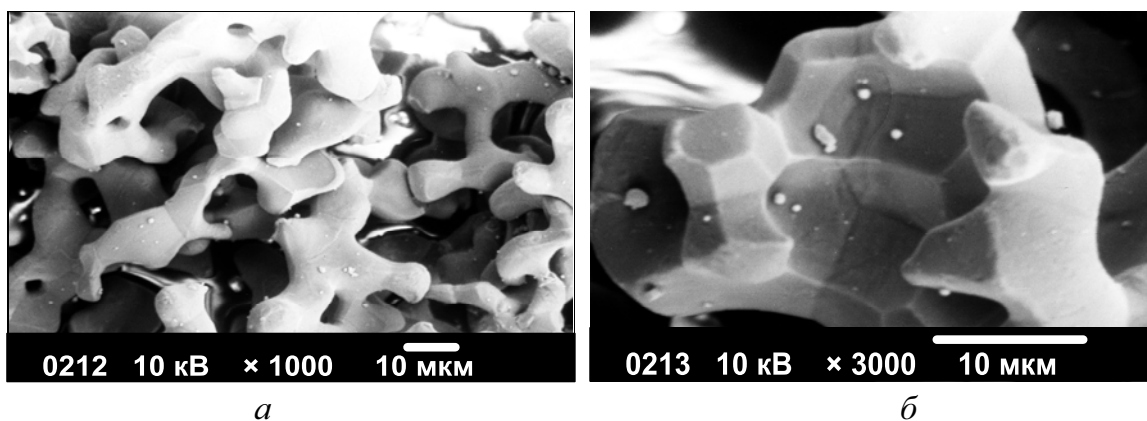


Рис. 2.3. Микрофотографии порошка титана марки ПТМ:  
а)  $\times 1000$ ; б)  $\times 3000$

Порошок циркония представляет собой частицы объемной вытянутой неправильной формы с размером  $3 \times 10$  мкм (рис. 2.4).

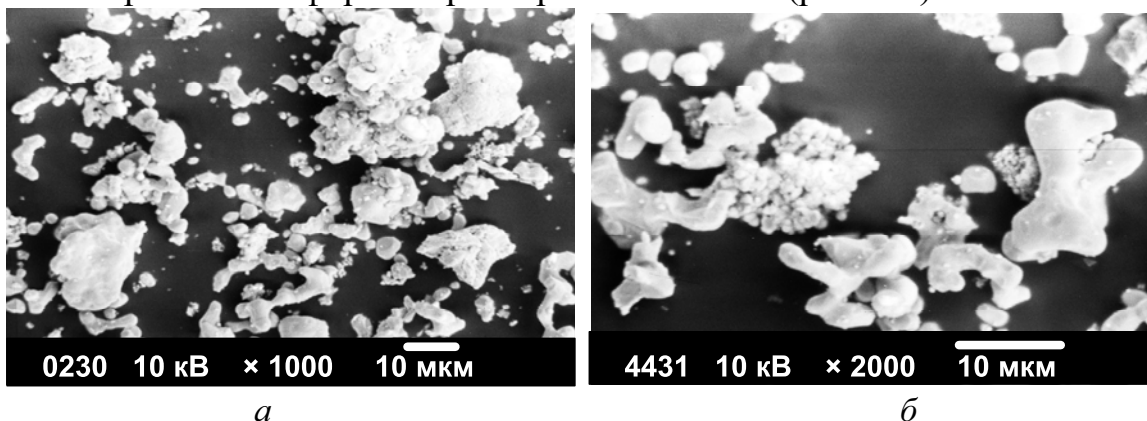


Рис. 2.4. Микрофотографии порошка циркония марки ПЦрК-3:  
а)  $\times 1000$ ; б)  $\times 2000$

На рис. 2.5–2.7 представлены результаты РФА исходных грубодисперсных порошков. На рентгенограмме порошка алюминия видны рефлексы, соответствующие металлическому алюминию (номер карточки JCPDS 04-0787) (рис. 2.5).

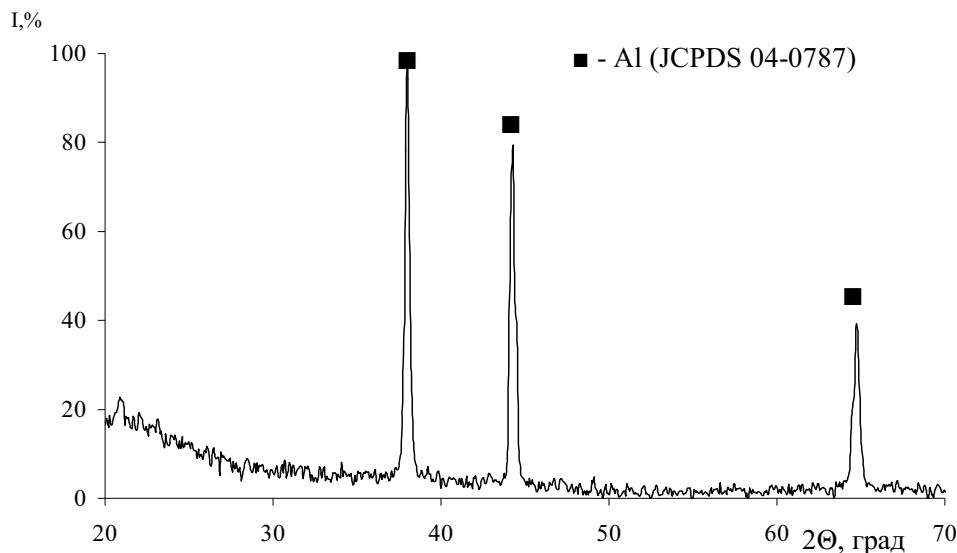


Рис. 2.5. Рентгенограмма порошка алюминия марки ПАП-2

На рентгенограмме порошка титана (рис. 2.6) видны рефлексы, соответствующие металлическому титану (номер карточки JCPDS 05-0662).

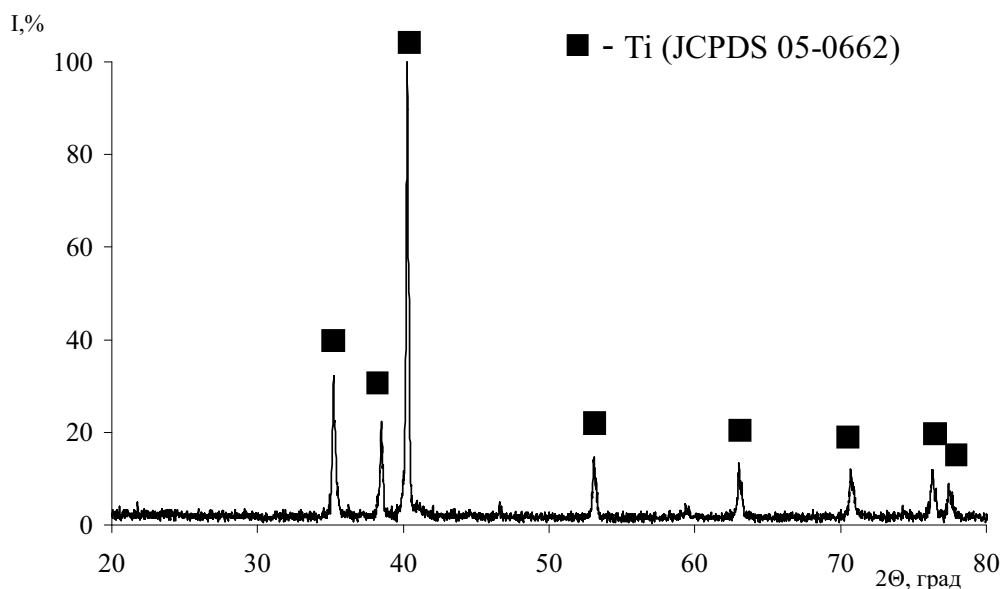


Рис. 2.6. Рентгенограмма порошка титана марки ПТМ

Для циркония картина несколько другая: наряду с металлическим цирконием (номер карточки JCPDS 05-0665), присутствуют рефлексы нестехиометрического оксида циркония (номер карточки JCPDS 17-0385)

и гидрида циркония (номер карточки JCPDS17-0314) (рис. 2.7); образование гидрида циркония связано с хранением порошков циркония в воде и их окислением протонами с последующим гидрированием.

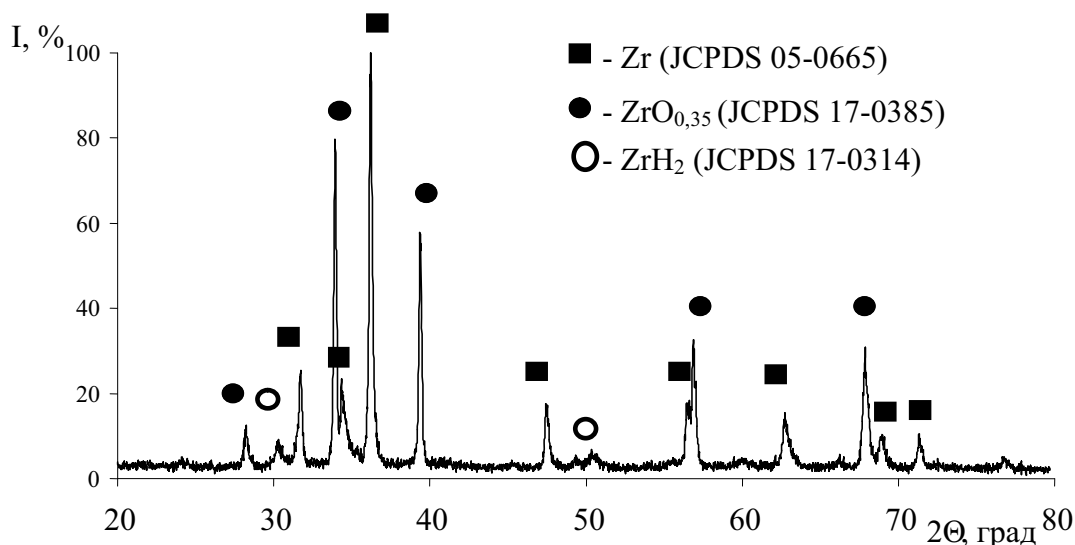


Рис. 2.7. Рентгенограмма порошка циркония марки ПЦрК-3

Дериватограммы исходных порошков алюминия, титана и циркония записывались с помощью дериватографа Q-1500D в стандартных для данной работы условиях.

На дериватограмме порошка алюминия (рис. 2.8) в интервале 200–410 °С наблюдалось незначительное уменьшение массы образца (кривая ТГ) и эндоэффект (кривая ДТА), связанный с испарением парафинового покрытия на частицах. Далее следует экзоэффект (кривая ДТА) и резкое увеличение массы (кривая ТГ), связанное с окислением алюминия и его азотированием в воздухе. Затем наблюдались эндоэффект (кривая ДТА) и небольшая площадка (кривая ТГ), связанные с плавлением алюминия. Далее, согласно кривой ТГ, наблюдалось увеличение массы образца и экзоэффект (кривая ДТА), связанный с окислением расплавленного алюминия и доокислением нитрида алюминия.

Следующий эндоэффект объясняется тем, что основная часть металла прореагировала и происходило его остывание. Окисление алюминия заканчивалось при температуре 1300 °С.

На дериватограмме порошка титана (рис. 2.9) в интервале 100–550 °С, согласно кривой ТГ, наблюдалось незначительное уменьшение массы образца, и в то же время, согласно кривой ДТА, тепловые эффекты не наблюдались. Это связано с десорбцией сорбированных газов. При температуре 550 °С начиналось интенсивное окисление и азотирование титана до 1130 °С.



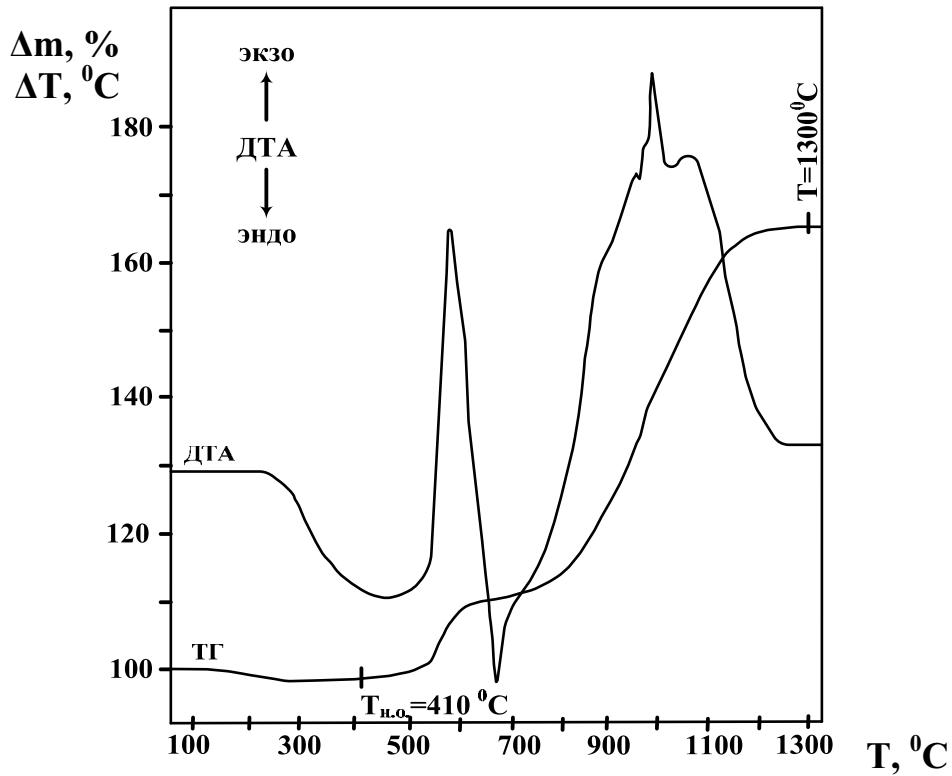


Рис. 2.8. Дериватограмма порошка алюминия марки ПАП-2 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

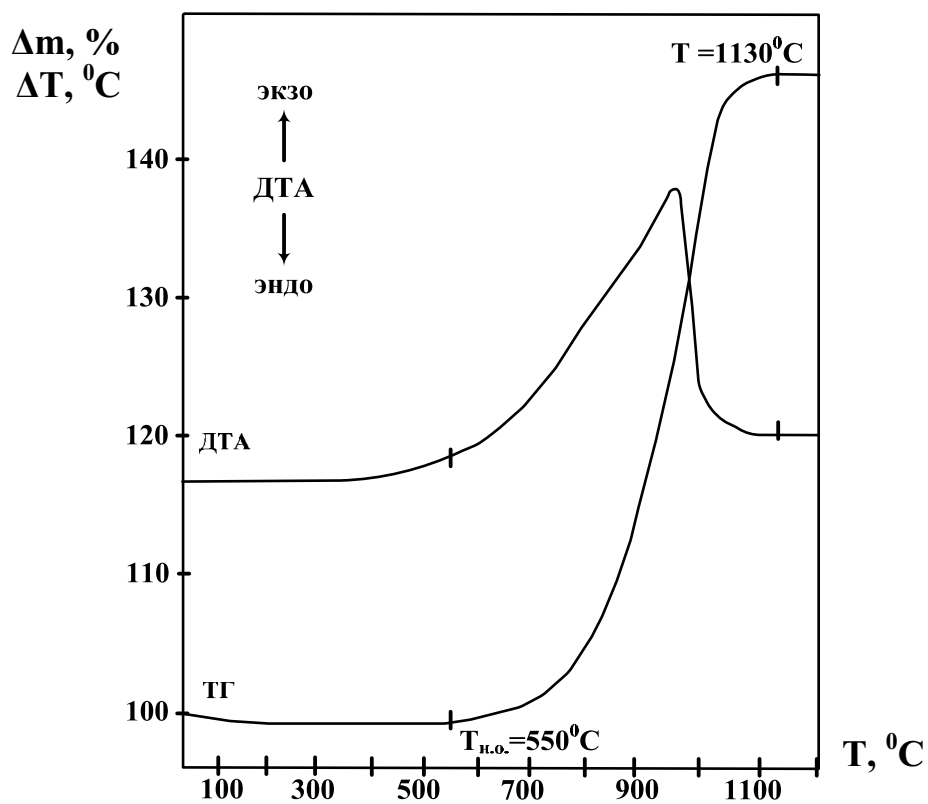


Рис. 2.9. Дериватограмма порошка титана марки ПТМ (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Дериватограмма порошка циркония (рис. 2.10) аналогична дериватограмме порошка алюминия. На первом участке до 290 °С происходило испарение воды и сорбированных газов, о чем свидетельствует небольшой эндоэффект, согласно кривой ДТА, и незначительное уменьшение массы (кривая ТГ). При 290 °С начиналось интенсивное окисление и азотирование циркония, о чем свидетельствует экзоэффект (кривая ДТА) и резкое увеличение массы образца (кривая ТГ). Следующий экзоэффект (кривая ДТА) и увеличение массы образца связаны с продолжением окисления циркония и доокислением нитрида циркония. Окисление циркония заканчивается при 800 °С.

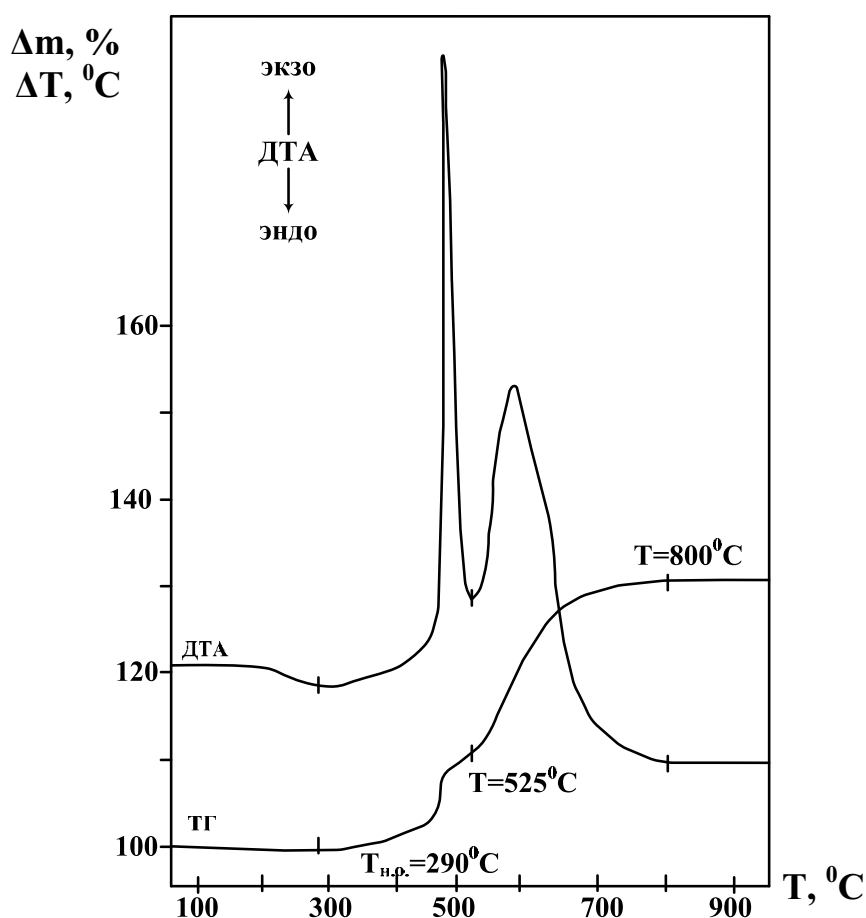


Рис. 2.10. Дериватограмма порошка циркония марки ПЦрК-3 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15 град/мин, эталон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

В табл. 2.6 представлены значения параметров активности грубодисперсных порошков по данным ДТА и ТГ.

Таблица 2.6

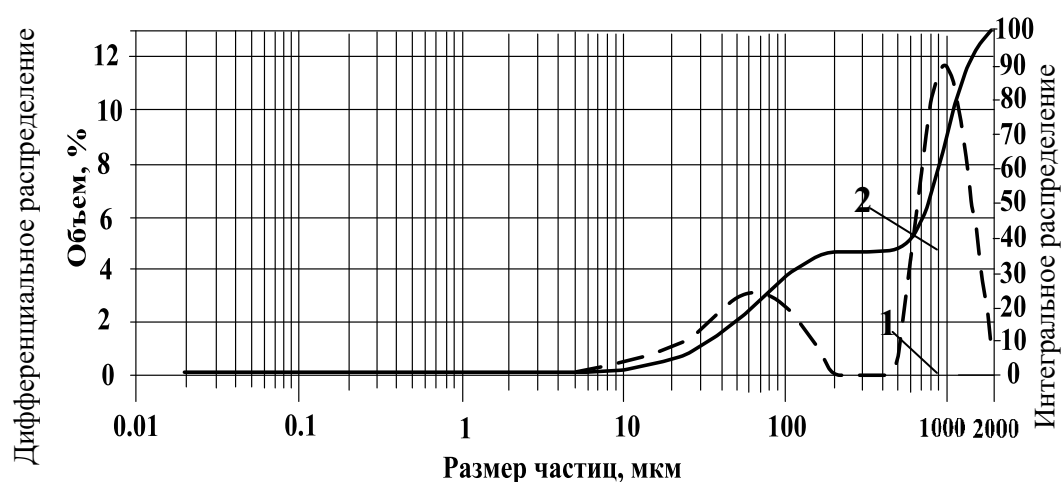
*Параметры активности грубодисперсных порошков*

Порошок	Параметр активности (ДТА, ТГ)		
	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	степень превращения, $\alpha$ %	скорость окисления $V_{ок}, \text{мг/с}$
Порошок алюминия марки ПАП-2	410	76,2 (до 1300 °С)	0,05 (800–820 °С)
Порошок циркония марки ПЦрК-3	290	88,5 (до 800 °С)	0,11 (460–470 °С)
Порошок титана марки ПТМ	550	99,5 (до 1100 °С)	0,06 (940–990 °С)

По данным табл. 2.6, наименьшую температуру начала окисления имеет порошок циркония, а наибольшую – порошок титана. Быстрее всех окисляется порошок циркония (скорость окисления 0,11 мг/с в интервале 460–470 °С), а медленнее – порошок титана (скорость окисления 0,06 мг/с в интервале 940–990 °С). Наибольшая степень превращения для порошка титана 99,5 %. Низкие степени превращения для порошков циркония и алюминия связаны с образованием летучих промежуточных продуктов.

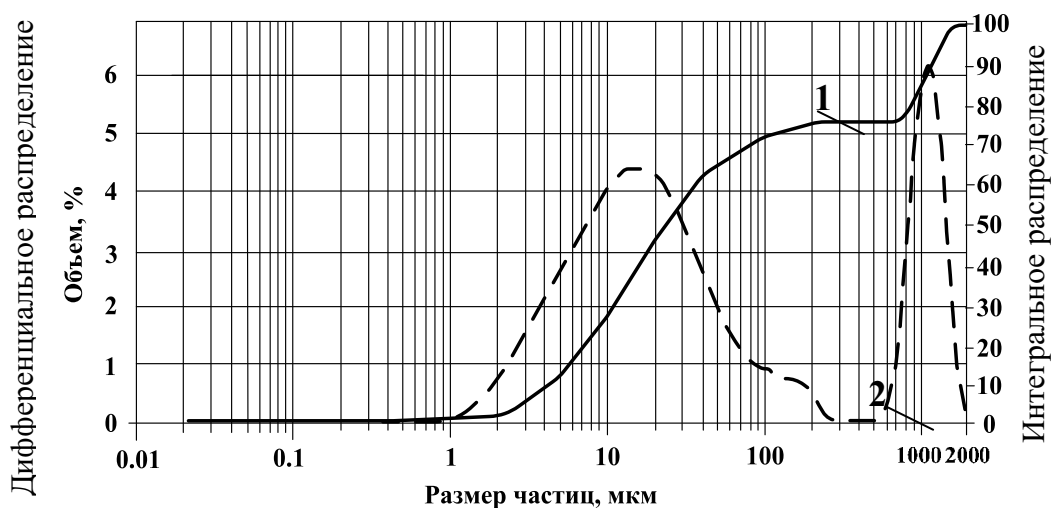
Для порошков титана и циркония были проведены исследования распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции на установке Mastersizer-2000.

Зависимость распределения частиц для порошка титана (рис. 2.11) имеет два максимума: первый для частиц размером 50–60 мкм, а второй в области частиц размером 1000 мкм.



*Рис. 2.11. Распределение частиц по размерам порошка титана марки ПТМ: 1 – дифференциальное распределение; 2 – интегральное распределение*

Распределение по диаметру для порошка циркония (рис. 2.12) имеет аналогичный вид: первый максимум находится в области размеров 10–20 мкм, а второй – в области размеров частиц 1200 мкм. Данные исследования подтверждаются результатами электронно-микроскопического анализа.



*Рис. 2.12. Распределение частиц по размерам порошка циркония марки ПЦрК-3:*

*1 – дифференциальное распределение; 2 – интегральное распределение*

## **Вопросы к главе 2**

1. Основные характеристики наночастиц и нанопорошков.
2. Дифференциальный термический анализ нанопорошков.
3. Расчет параметров химической активности нанопорошков.
4. Рентгенофазовый анализ нанопорошков и наноматериалов.
5. Просвечивающая электронная микроскопия нанопорошков и наноматериалов.
6. Электронная (растровая) микроскопия отражения нанопорошков и наноматериалов.
7. Электронный парамагнитный резонанс нанопорошков и наноматериалов.
8. Особенности определения площади удельной поверхности нанопорошков и наноматериалов.
9. Методика проведения синтеза нитридов сжиганием нанопорошков и их смесей в воздухе.

10. Методика определения содержания металлического алюминия в порошке.
11. Определение содержания химически связанного азота в порошках (метод Кьельдаля).
12. Методика получения консолидированных керамических и металл-керамических материалов на основе продуктов сгорания порошкообразных металлов.
13. Определение микротвердости консолидированных керамических и металлкерамических материалов.
14. Определение характеристик поверхности материалов с помощью туннельных микроскопов.

## Глава 3

### СИНТЕЗ РЯДА НИТРИДОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ

#### 3.1. Синтез нитрида алюминия сжиганием в воздухе порошков без добавок

##### 3.1.1. Синтез сжиганием нанопорошков алюминия

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевого проводника при следующих условиях и параметрах:

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии ( $U_0$ ) – 24 кВ;
- емкость накопителя энергии (С) – 2,02 мкФ;
- индуктивность разрядного контура установки (L) – 0,04 мкГ;
- длина взрываемого проводника (l) – 80 мм;
- диаметр взрываемого проводника (d) – 0,35 мм;
- удельная энергия, введенная в проводник ( $E/E_s$ ) – 1,45;
- удельная энергия дуговой стадии разряда ( $E_a/E_s$ ) – 0,38;
- среда – аргон;
- давление среды –  $1,5 \cdot 10^5$  Па.

Согласно принятой схеме исследований, НП алюминия был изучен с помощью СЭМ (рис. 3.1).

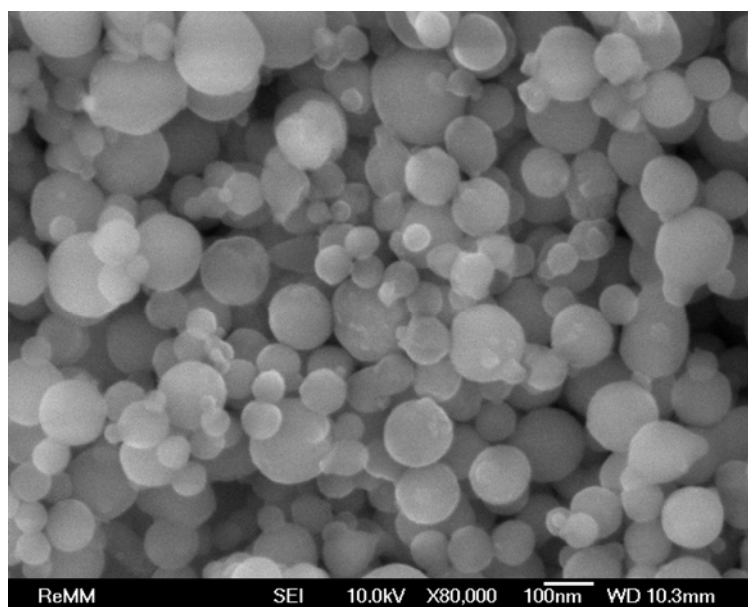


Рис. 3.1. Микрофотография НП алюминия

НП алюминия состоит из частиц диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем, присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50–60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна  $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

По данным РФА, НП алюминия состоит из одной фазы – металлического алюминия, а оксидно-гидроксидная оболочка, по-видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексy на рентгенограмме отсутствуют.

При нагревании в воздухе, согласно ДТА (рис. 3.2), НП алюминия проявляет высокую активность, в сравнении с другими используемыми порошками. В то же время частицы НП алюминия защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой: в сравнении с исследуемыми НП, алюминиевый НП имеет наиболее высокую термическую устойчивость – для него характерна самая высокая температура начала окисления.

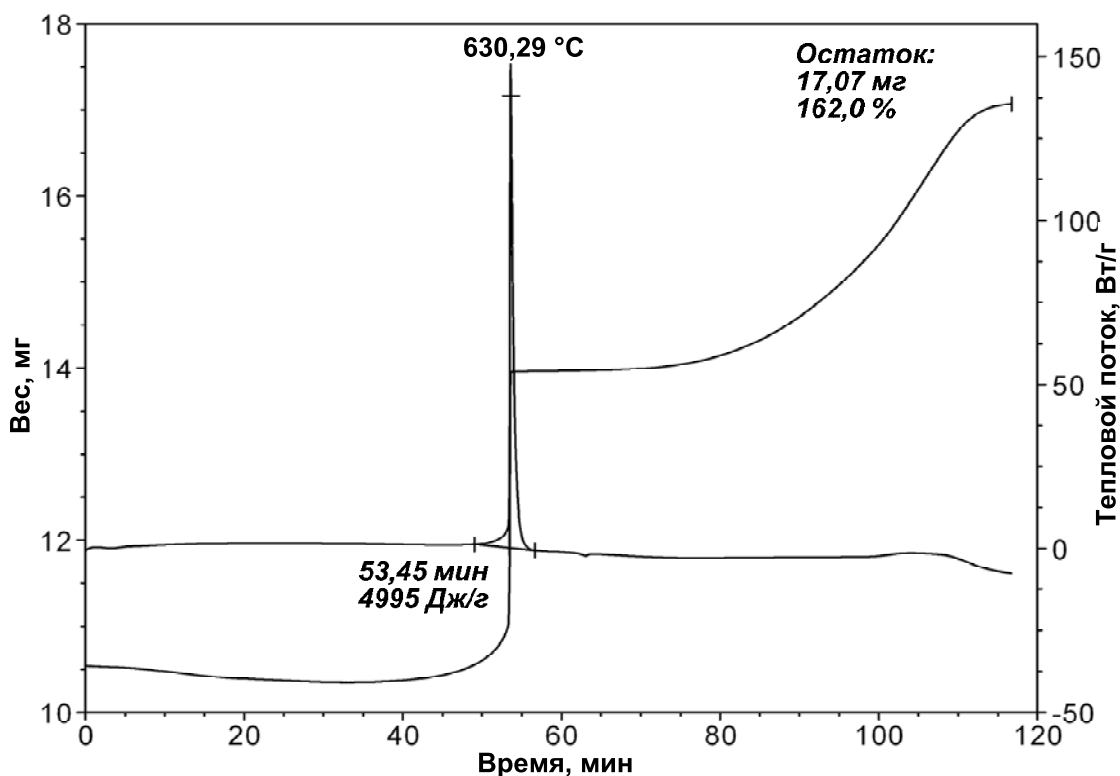


Рис. 3.2. Термограмма исходного НП алюминия

По ТГ заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц ( $\sim 3 \%$  мас.). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер. Параметры химической активности НП алюминия:

- температура начала окисления смесей ( $T_{н.о}$ ) – 450 °C;

- степень окисленности ( $\alpha$ ) – 63,8 %;
- максимальная скорость окисления ( $V_{\max}$ ) – 0,13 % мас./с;
- удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ ) – 4995 Дж/г.

Для изучения процесса горения НП алюминия образец массой 2,5 г был сожжен в воздухе согласно принятой в работе методике (глава 2). Процесс горения НП алюминия и его смесей имеет три стадии (рис. 3.3): после инициирования происходит распространение тепловых волн по поверхности образца (первая (низкотемпературная) стадия,  $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), затем появляется яркое свечение из одной или более точек, которое охватывает весь образец (вторая (высокотемпературная) стадия,  $2200\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), после чего наступает третья стадия – охлаждение.

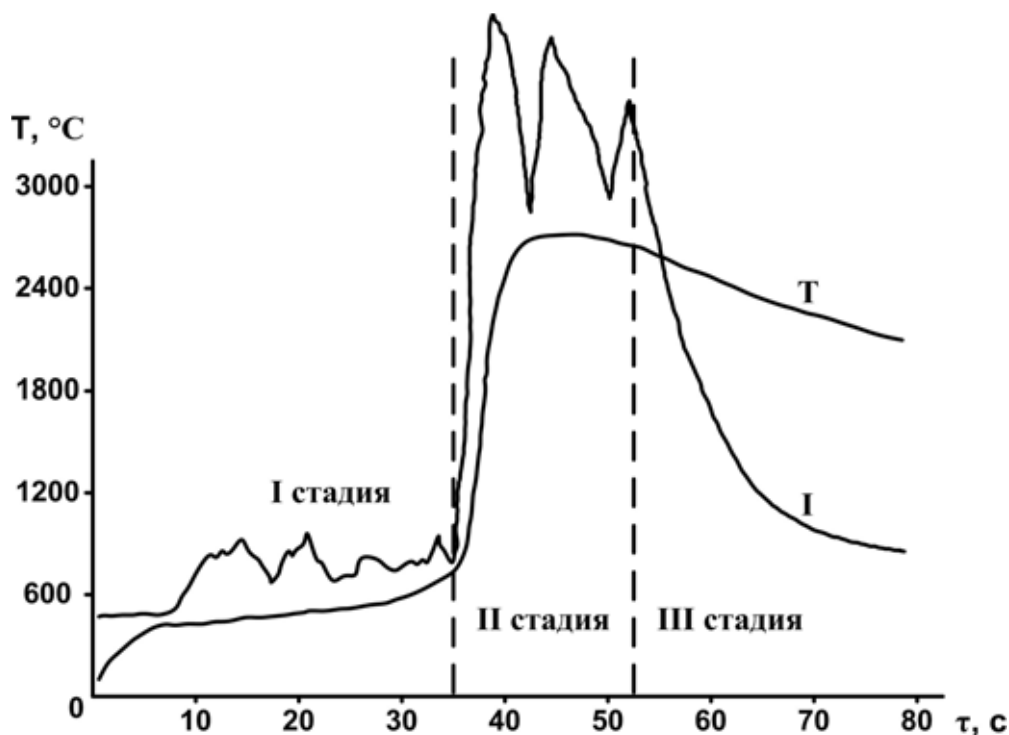


Рис. 3.3. Зависимость температуры ( $T$ ) и интенсивности свечения ( $I$ ) НП алюминия при его горении в воздухе ( $m = 2,5\text{ г}$ )

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 3.4): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100%-й по интенсивности рефлекс относится к фазе нитрида алюминия. Соотношение  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным РФА, в продуктах полного сгорания составляет 3,2.



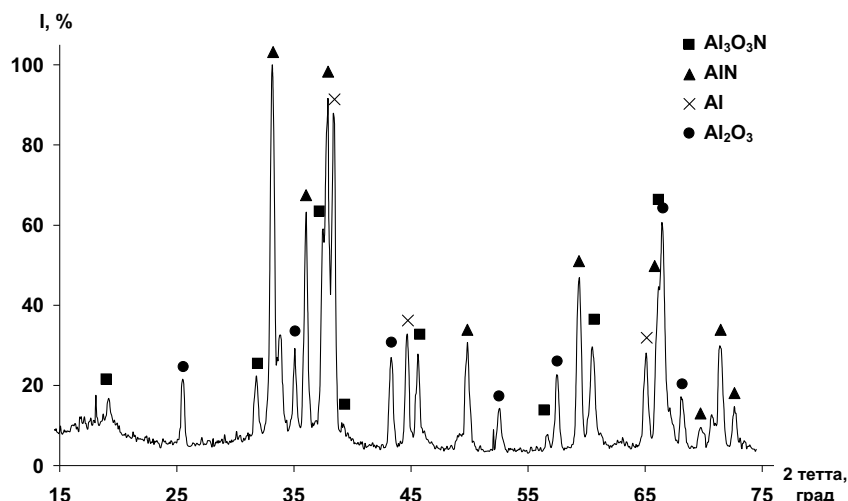


Рис. 3.4. Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе НП алюминия

Для получения промежуточных продуктов горения в воздухе была использована стандартная навеска НП алюминия. После прерывания процесса горения при достижении горящим НП максимальной температуры и последующего охлаждения промежуточные продукты были исследованы с помощью РФА (рис. 3.5).

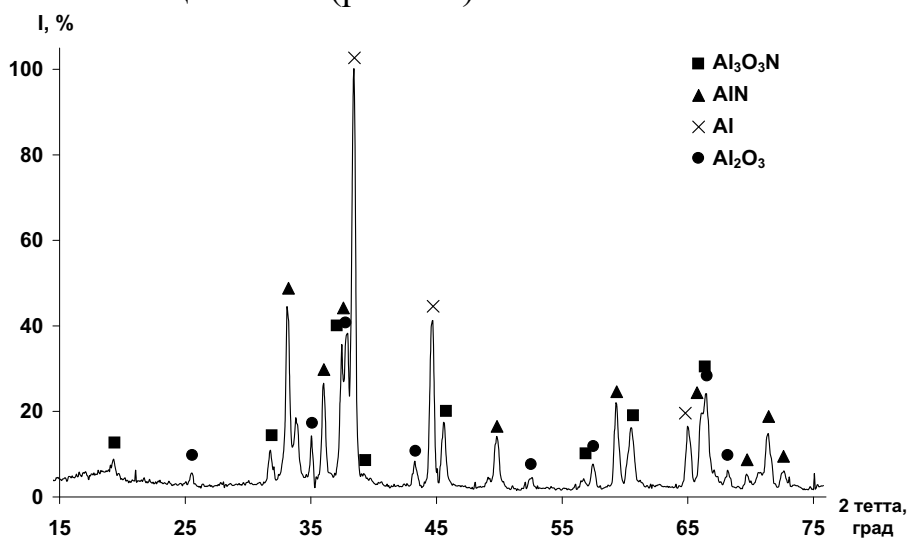


Рис. 3.5. Рентгенограмма промежуточных продуктов горения в воздухе НП алюминия

Промежуточные продукты горения НП алюминия представляют собой пористые спеки, состоящие из различных по морфологическим характеристикам структур. Основу спеков составляют сфероподобные образования, осажденные из газовой фазы и состоящие из длинных (до 30 мкм) и тонких (до 0,5 мкм) игольчатых кристаллов. Присутствуют также спеки сферической и неправильной форм, состоящие из кристаллитов до 1 мкм, вероятнее всего, образованных путем спекания окисленных исходных частиц НП. Пространство между агломератами

заполнено мелкими (длиной 1–5 мкм) изогнутыми нитевидными кристаллами, расположенным хаотично.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения аналогичен составу продуктов сгорания НП алюминия, но 100%-й рефлекс принадлежит фазе металлического алюминия. Следующий по интенсивности рефлекс принадлежит фазе нитрида алюминия. Соотношение  $AlN / Al_2O_3$  для промежуточных продуктов горения равно 3,4. Несгоревший алюминий при прессовании нитридсодержащих продуктов горения может играть роль пластификатора, а при спекании в азоте – реагента и внутренней добавки, повышающей содержание нитрида в спеченных изделиях.

Согласно инфракрасной спектроскопии, оба образца имеют одинаковый набор полос поглощения. В отличие от инфракрасных спектров, полученных в других работах, при  $1000\text{ см}^{-1}$  исследуемые продукты горения характеризуются широкой и интенсивной полосой поглощения. К появлению данной полосы поглощения, вероятно, приводит наличие в образце несгоревшего НП алюминия.

### **3.1.2. Синтез нитрида алюминия при горении грубодисперсных порошков алюминия в воздухе**

В работах профессора А.П. Ильина с соавторами [9, 60] показано, что при горении СТПА и циркония, в виде порошка цираль (сплав  $Zr/Al = 84/14$  мас. долей), в воздухе возможно связывание азота в виде нитридов и оксинитридов соответствующих металлов. Содержание нитридов в продуктах сгорания превышает 50 % мас. [9]. Процесс горения образцов разной массы осуществляется в одну или две стадии. На первой стадии происходит распространение волны горения по поверхности образца, от точки инициирования к периферии. Максимальная температура образцов СТПА, достигаемая на первой стадии,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . На второй стадии происходит резкое увеличение температуры до  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Продукты сгорания СТПА представлены фазами  $Al$ ,  $AlON$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ , причем фаза нитрида алюминия была основной ( $> 50\text{ } \%$  мас.). Процесс синтеза нитрида алюминия при горении СТПА в воздухе изучали на образцах разной массы (0,1–7,0 г). С увеличением массы наблюдался рост температуры образцов, увеличивался выход нитрида алюминия в продуктах сгорания. Также проводились эксперименты по горению СТПА с различными добавками. В основном добавки не приводили к значительному увеличению выхода  $AlN$ , за исключением  $W$ ,  $Mo$ ,  $Fe$ . При добавлении этих металлов выход нитрида увеличивался в среднем в 1,25 раза по сравнению со сжиганием СТПА без добавок [61].

На сегодняшний день сверхтонкие (нано-) порошки не являются уникальными, но продолжают оставаться дорогостоящим сырьем. Поэтому в

работах эксперименты проводились с целью замены сверхтонких порошков металлов на более доступные и дешевые грубодисперсные порошки.

Синтез керамических нитридных порошков осуществлялся из грубодисперсных порошков металлов Al, Zr, Ti, характеристики которых представлены в главе 2. Особенность предлагаемого метода синтеза заключается в том, что синтез ведется в воздухе, а порошкообразный образец сжигается в свободно насыпанном состоянии. При использовании грубодисперсных порошков металлов в качестве реагентов синтеза в продуктах синтеза основными фазами так же, как и в случае с СТПА, являются нитриды ( $\text{AlN} \approx 50\% \text{ мас.}$ ) соответствующих металлов. По своим характеристикам процессы синтеза нитридов и оксинитридов из грубодисперсных порошков практически не уступают процессу синтеза из СТПА.

### **3.1.3. Процессы синтеза нитрида алюминия из грубодисперсного порошка алюминия марки ПАП-2**

Для синтеза нитридных материалов использовали грубодисперсный порошок алюминия марки ПАП-2. Порошок свободно насыпали на металлическую подложку. Инициирование процесса горения проводили с помощью нагретой до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  нихромовой спирали. В процессе горения регистрировали время горения ( $\tau_{\text{гор}}$ ), температуру фронта горения ( $T_{\text{гор}}$ ), проводилась фотосъемка процесса горения.

После локального инициирования по поверхности образца наблюдали распространение тепловой волны от точки воспламенения к периферии образца – первая (низкотемпературная) стадия (рис. 3.6, а).

Затем в зоне минимального теплоотвода (чаще всего середина образца) наблюдалось возникновение яркого свечения, температура образца самопроизвольно увеличивалась – вторая (высокотемпературная) стадия (рис. 3.6, б). После того как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал.



*Рис. 3.6. Фотографии процесса горения порошка алюминия марки ПАП-2 в воздухе:*

*а) первая (низкотемпературная) стадия; б) вторая (высокотемпературная) стадия*

Температуру горения образцов измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20 диаметром 100 мкм, ее показания автоматически регистрировались с помощью осциллографа. Температура воспламенения ( $T_{\text{в}}$ ) составляла 500–600 °С, т. е. была выше, чем температура начала окисления ( $T_{\text{н.о}}$ ) для грубодисперсных порошков, чтобы гарантированно провести инициирование зажигания исследуемых образцов.

Для всех образцов замерялось время горения ( $\tau_{\text{гор}}$ ) от инициирования до достижения образцом температуры 600 °С. Результаты приведены на рис. 3.7.

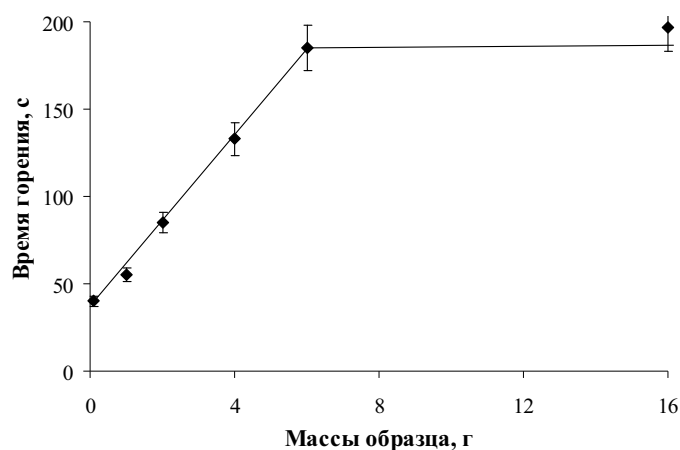


Рис. 3.7. Зависимость времени горения образцов порошка алюминия марки ПАП-2 от массы

Кроме времени горения измерялась яркость свечения образцов и температура горения. На рис. 3.8, 3.9 представлены термограммы процесса горения порошка алюминия марки ПАП-2 разной массы.

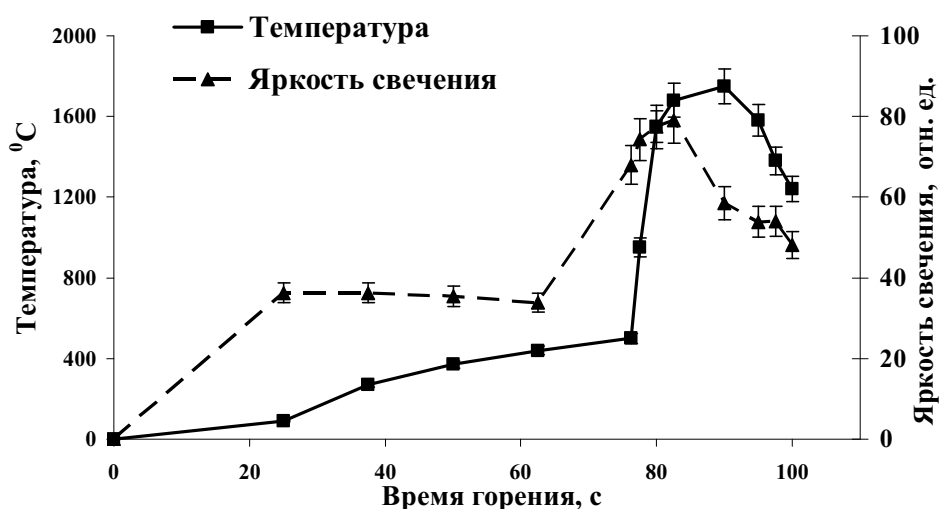


Рис. 3.8. Термограмма процесса горения порошка алюминия марки ПАП-2 массой 0,66 г ( $M = 0,025$  моль)

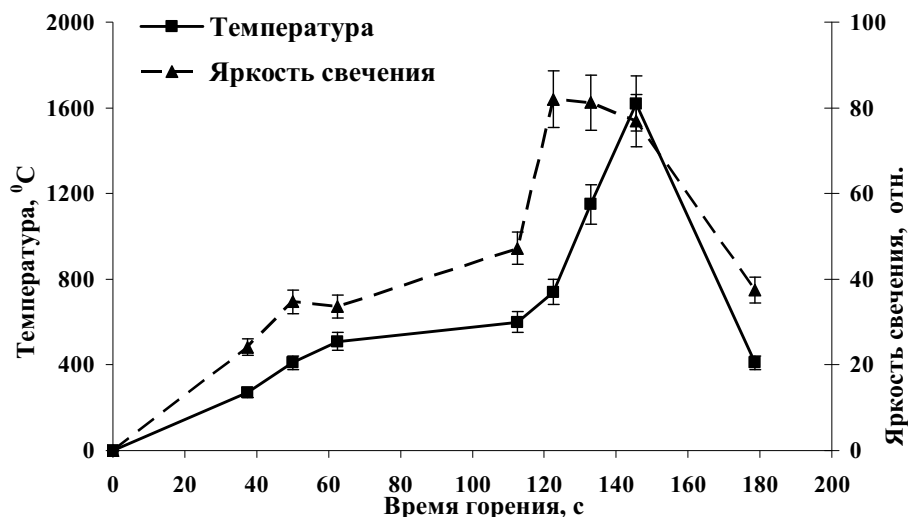


Рис. 3.9. Термограмма процесса горения порошка алюминия марки ПАП-2 массой 2,7 г ( $M = 0,1$  моль)

Из кривой зависимости времени горения от массы (рис. 3.7) можно отметить, что время горения увеличивается с ростом массы до образца массой 6 г, а далее, с образца массой 6 г, время горения увеличивалось незначительно (близко к стационарному режиму горения).

На термограммах (рис. 3.8, 3.9) хорошо видна стадийность процесса горения грубодисперсного порошка алюминия марки ПАП-2. На первой (низкотемпературной) стадии горения ( $\tau = 0-75$  с) максимальная температура достигала значений не выше 600 °C, а светимость не выше 35 отн. ед. На первой стадии происходило плавление алюминия, после которого процесс горения образца переходил во вторую стадию. При этом резко увеличивалась температура и яркость свечения.

Также из термограмм видно, что кривая температур «отставала» от кривой яркости свечения, что связано с запаздыванием показаний термопары по сравнению с фотодиодом.

Сравнивая термограммы (рис. 3.8, 3.9), можно сказать, что режимы горения образца массой 0,66 г и образца массой 2,7 г похожи. После инициирования начиналась первая стадия  $\tau = 0-75$  с для образца массой 0,66 г и ( $\tau = 0-120$  с) для образца массой 2,7 г, соответственно, на которой, по данным термопарных исследований, температура не поднималась выше 600 °C, а яркость свечения составляла 50 отн. ед. При достижении в локальной зоне образца температуры 660 °C горение переходило во вторую (высокотемпературную) стадию, где температура достигала значения 1750 °C, а светимость 85 отн. ед. Можно проследить сходства и различия в режимах горения СТПА и порошка алюминия марки ПАП-2. На термограмме горения СТПА (рис. 3.10) также видна стадий-

ность процесса горения. На первой стадии температура достигала значения порядка 400–500 °С.

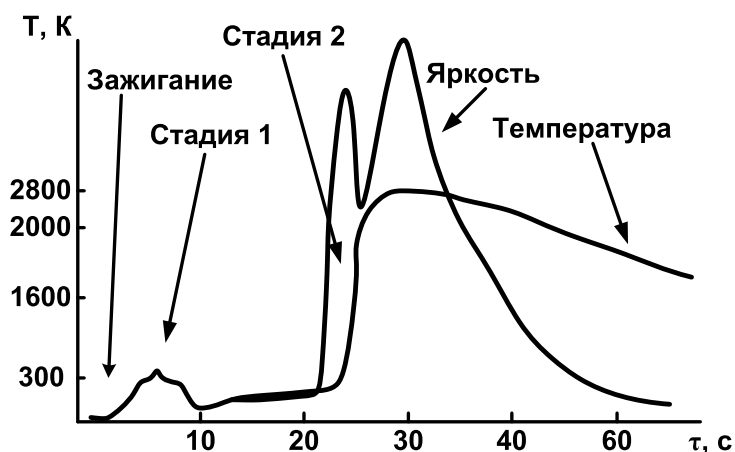


Рис. 3.10. Осциллограмма процесса синтеза  $AlN$  сжиганием СТПА

Как и для грубодисперсных порошков, первая стадия горения СТПА представляет собой процесс распространения отдельных очагов горения с низкой интенсивностью свечения (поверхностное горение). После протекания первой стадии и достижения температуры плавления металла образец переходит во вторую стадию, сопровождающуюся резким увеличением температуры и ярким свечением; температура, достигаемая на второй стадии, составляла порядка 2000–2200 °С [27].

### 3.1.4. Фазовый и структурный состав продуктов синтеза

Продукты сгорания порошка алюминия марки ПАП-2 представляют собой пористые спеки.

Порошкообразный нитрид алюминия обычно белого цвета, как и оксид алюминия. Хрупкость и рыхлость спеков – продуктов сгорания обусловлена наличием газообразных продуктов реакции и продуктов горения покрытия на частицах – парафина, способствующих разрыхлению образцов.

После визуального осмотра спеков – продуктов сгорания они были подвергнуты измельчению в агатовой ступке. Во время измельчения в некоторых образцах с большой массой наблюдались мелкие (< 1 мм) капельки металла, а иногда и прожилки. Все спеки достаточно легко измельчались. Затем проводился РФА образцов.

На рис. 3.11 представлены штрихрентгенограммы продуктов сгорания образцов различных масс. По данным РФА, состав продуктов сгорания грубодисперсного порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами:  $AlN$  (JCPDS 25-1133),  $Al_3O_3N$  (JCPDS 36-0050),  $Al$  (JCPDS 04-0787),  $\alpha-Al_2O_3$  (JCPDS 46-1212).

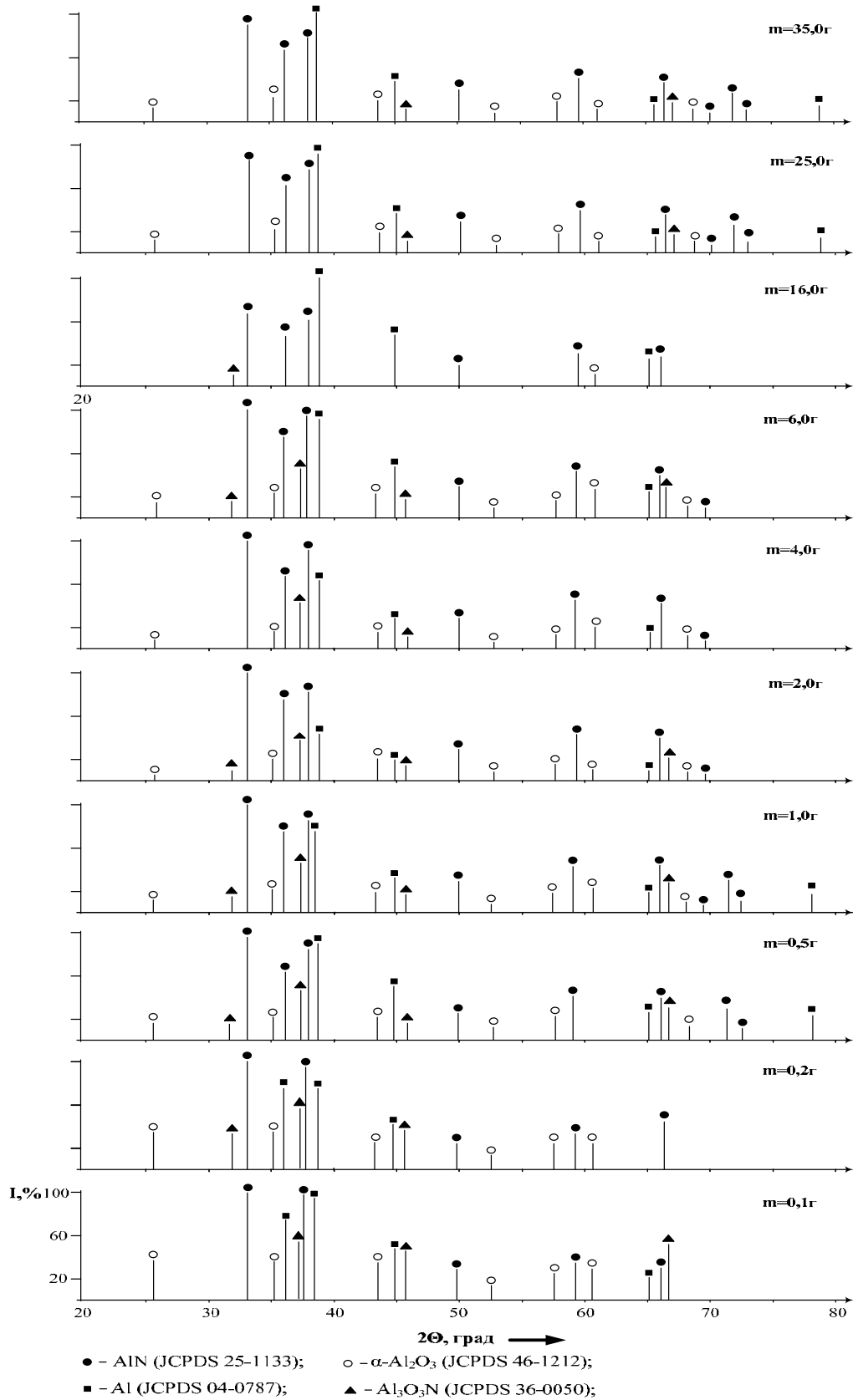


Рис. 3.11. Штрихрентгенограммы продуктов сгорания образцов различных масс порошка алюминия марки ПАП-2 в воздухе

На всех штрихрентгенограммах присутствует 100%-й рефлекс металлического алюминия ( $d = 0,2338$  нм), на рентгенограммах можно проследить, как меняется его интенсивность. Для образцов с небольшой массой (0,1–0,2 г) его относительная интенсивность  $< 90$  %, а для образцов массой 16 и 35 г самый интенсивный рефлекс металлического алюминия становится 100%-м. Интенсивность же 100%-го рефлекса AlN ( $d = 0,2695$  нм) при небольших массах максимальна, и только с увеличением массы образца до 16 и 35 г немного снижается. Рефлексы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют на всех рентгенограммах, и с увеличением массы образцов 100%-й рефлекс ( $d = 0,2550$  нм) становится менее интенсивным. Аналогичная ситуация наблюдается для рефлексов оксинитрида алюминия.

Увеличение интенсивности рефлексов металлического алюминия связано с ростом содержания недогоревшего алюминия в образцах при увеличении их массы. Снижение содержания AlN в образцах при увеличении массы обусловлено большим количеством тепла, выделяемого в результате реакции горения алюминия. Тепло не успевает отводиться, в связи с чем доокисляется большее количество нитрида алюминия.

По данным электронно-микроскопических исследований, продукты синтеза порошка алюминия марки ПАП-2 представляют собой нитевидные волокнистые кристаллы (рис. 3.12) с размерами 10–15 мкм и десятymi долями микрометров в диаметре.

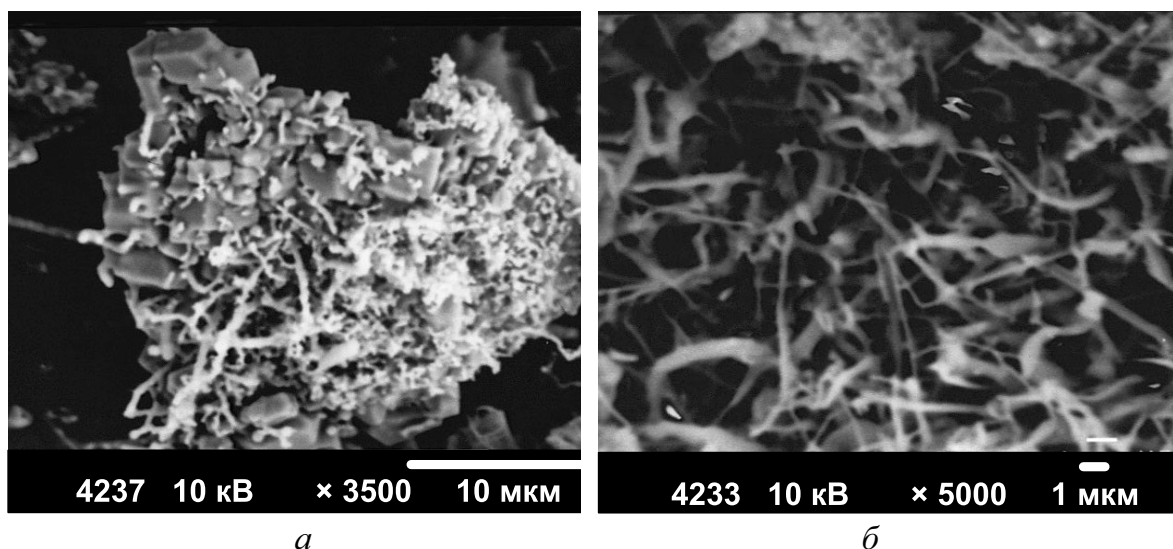


Рис. 3.12. Электронные микрофотографии продуктов сгорания порошка алюминия марки ПАП-2 в воздухе:  
а)  $\times 3500$ ; б)  $\times 5000$

В работе [62] приводятся электронно-микроскопические фотографии продуктов горения НП алюминия (рис. 3.13).



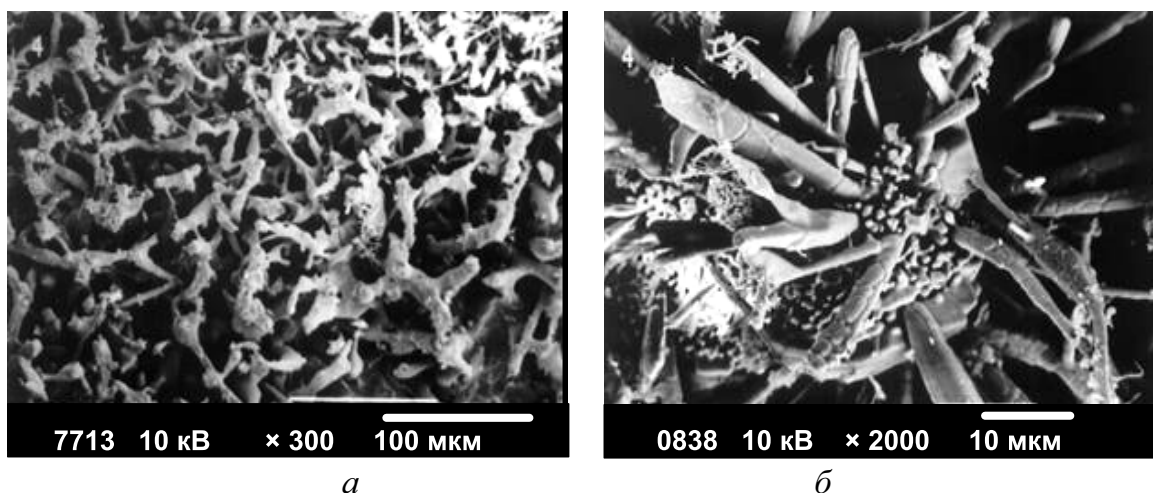


Рис. 3.13. Электронные микрофотографии продуктов сгорания  
НП алюминия в воздухе:  
а)  $\times 300$ ; б)  $\times 2000$

Структурными фрагментами, составляющими каркас продуктов горения СТПА, являются игольчатые кристаллы размером несколько десятков микрометров в длину и 1–15 мкм в толщину. Исходные частицы СТПА имеют сферическую форму.

В то время как частицы порошка алюминия ПАП-2 имеют форму чешуек, а продукты синтеза – форму нитевидных кристаллов, можно предположить, что процесс их формирования протекал аналогично процессу формирования продуктов при горении СТПА с участием газообразных промежуточных продуктов (интенсивный массообмен).

### 3.2. Синтез нитрида алюминия в присутствии добавок нанопорошка молибдена

Молибден по химическим свойствам в подгруппе значительно отличается от хрома. Если для хрома наиболее устойчивой степенью окисления является +3, то для молибдена +6. Кристаллическая решетка хрома (ОЦК) является жесткой и характеризуется небольшим свободным объемом. Молибден кристаллизуется также в ОЦК, но радиус атома больше, чем у хрома. При действии газообразного аммиака на порошок молибдена при 800 °С образуются соединения-включения – нитриды молибдена  $\text{Mo}_2\text{N}$  и  $\text{MoN}$ . Эти соединения имеют металлическую химическую связь и проводят электрический ток. В кристаллической решетке  $\text{MoN}$  атомы азота находятся в центре треугольных призм, образованных шестью атомами молибдена, и каждый атом молибдена окружен шестью атомами азота. В кубической гранецентрированной решетке нитрида  $\text{Mo}_2\text{N}$  атомы азота расположены в октаэдрических пустотах.

### 3.2.1. Характеристики исходного нанопорошка молибдена

Основу исследуемых смесей составлял электровзрывной НП алюминия. НП молибдена получали с помощью электрического взрыва молибденового проводника при следующих условиях и параметрах:

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии ( $U_0$ ) – 12,4 кВ;
- емкость накопителя энергии (С) – 2,25 мкФ;
- индуктивность разрядного контура установки (L) – 0,04 мкГ;
- длина взрываемого проводника (l) – 60 мм;
- диаметр взрываемого проводника (d) – 0,3 мм;
- удельная энергия, введенная в проводник ( $E/E_s$ ) – 0,61;
- удельная энергия дуговой стадии разряда ( $E_a/E_s$ ) – 0,61;
- среда – аргон;
- давление среды –  $1,5 \cdot 10^5$  Па.

НП молибдена (рис. 3.14) состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имеют размер 0,05–0,40 мкм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет 5,4 м<sup>2</sup>/г.

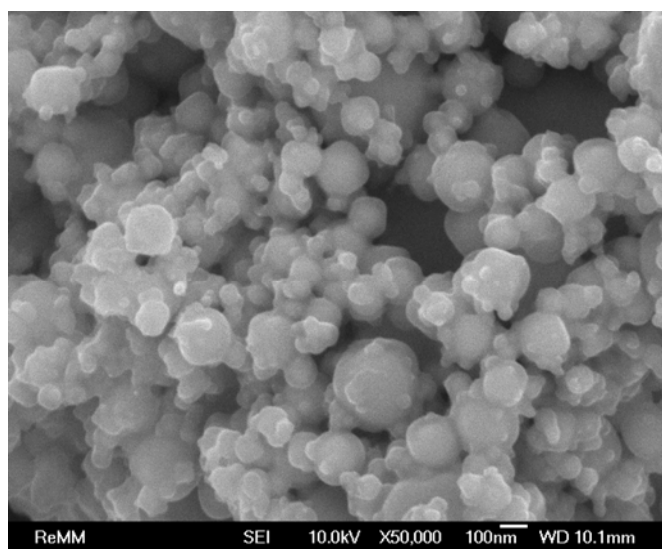


Рис. 3.14. Микрофотография НП молибдена

При нагревании НП молибдена (рис. 3.15) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами 441 и 472 °С, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция.

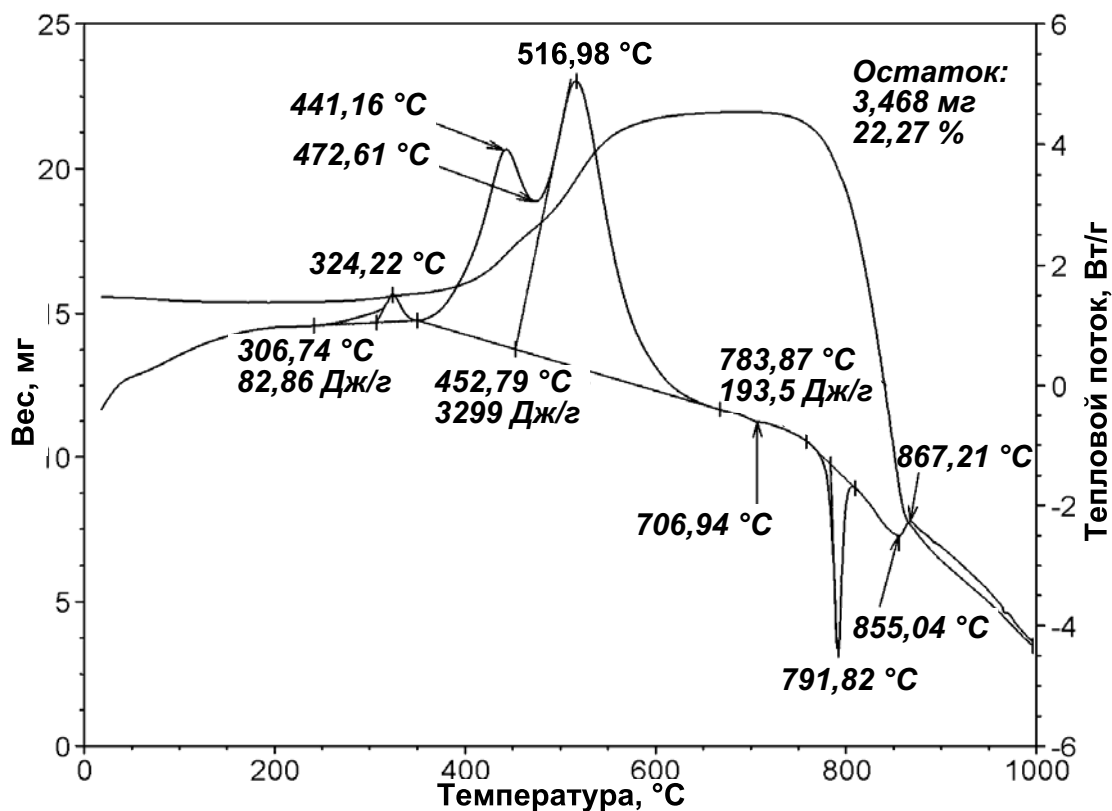


Рис. 3.15. Термограмма исходного НП молибдена

При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдается эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI).

На термограмме НП молибдена при температуре ~ 300 °С наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП молибдена обнаружено впервые.

По результатам ДТА были рассчитаны параметры химической активности НП молибдена:

- температура начала окисления смесей ( $T_{н.о}$ ) – 350 °С;
- степень окисленности ( $\alpha$ ) – 42,3 %;
- максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ ) – 0,007 % мас./с;
- удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ ) – 3299 Дж/г.

### 3.2.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Исследуемые смеси (табл. 3.1) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

Таблица 3.1

*Состав исследуемых смесей НП алюминия и молибдена и параметры их химической активности*

№ обр.	Состав образца, % мас.		T <sub>н.о.</sub> , °C	α, %	V <sub>max</sub> , % мас./с	ΔH, Дж/г
	Al	Mo				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,130	4995
19	90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
20	83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
21	71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
22	62,5	37,5	360	50,7	0,010	3775
23	55,6	44,4	355	50,1	0,010	3827
31	20,0	80,0	350	42,4	0,010	2938
8	0,0	100,0	350	42,3	0,007	3299

С добавлением 20 % мас. НП алюминия (рис. 3.16, *ж*) первый максимум окисления НП (420–440 °C) становится менее выраженным. При разбавлении НП молибдена НП алюминия уменьшается также первый экзотермический эффект (при 300 °C) до 77 Дж/г.

С дальнейшим увеличением содержания НП алюминия до 44,4 % мас. (рис. 3.16, *е*) и 37,5 % мас. (рис. 3.16, *д*) экзоэффект при 300 °C снижается до 40 и 20 Дж/г, соответственно. В целом, термограмма по виду близка к термограмме НП молибдена, в то же время первый максимум окисления вырождается, а второй увеличивается. Кроме того, происходит выделение тепла с максимумом при 740 °C. При содержании НП алюминия > 50 % мас. (рис. 3.16, *а–е*) на термограммах при 650 °C присутствует эндотермический экстремум плавления алюминия.

При содержании НП молибдена < 30 % мас. (рис. 3.16, *а–г*) термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 %, соответственно, для НП алюминия).

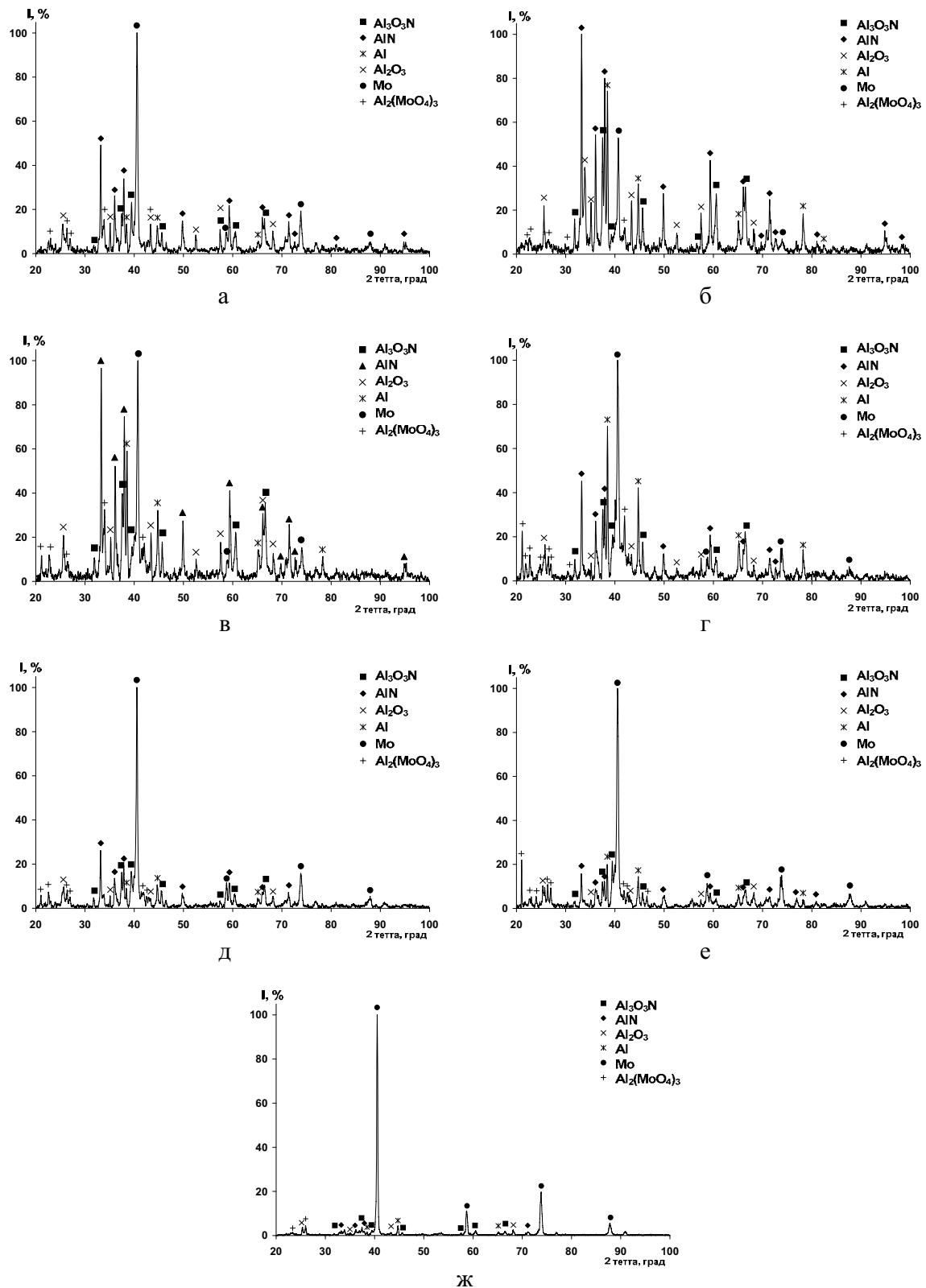


Рис. 3.16. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и молибдена:  
 а) образец 18; б) образец 19; в) образец 20; г) образец 21; д) образец 22;  
 е) образец 23; ж) образец 31

На основе данных термического анализа (рис. 3.17) и расчетов были определены параметры химической активности (табл. 3.1).

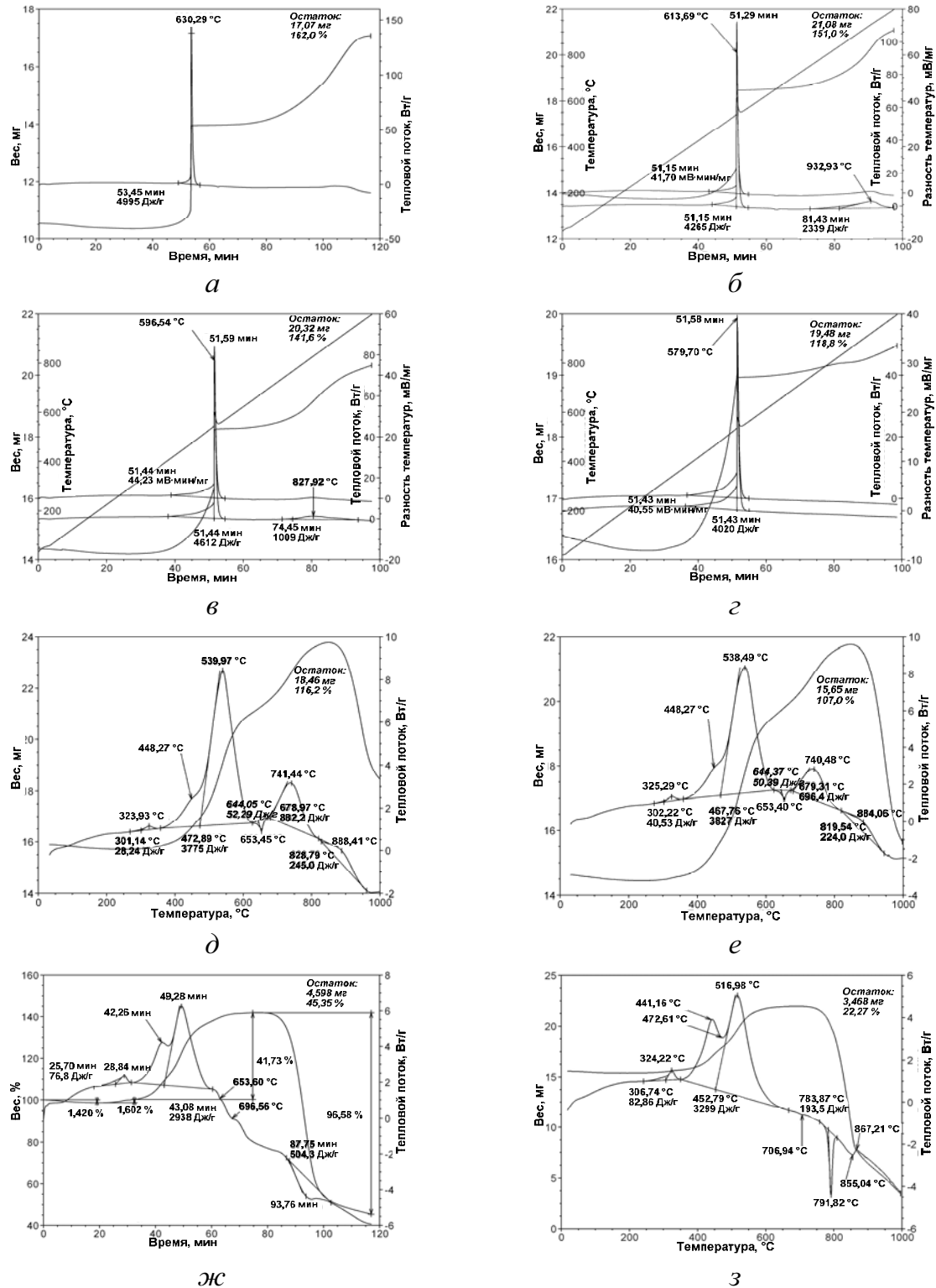


Рис. 3.17. Термограммы смесей НП алюминия с НП молибдена: а) образец 7; б) образец 19; в) образец 20; г) образец 21; д) образец 22; е) образец 23; ж) образец 31; з) образец 9

Параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления ( $V_{\max}$ , % мас./с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200 °С степень окисленности ( $\alpha$ , %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок, и проходит через минимум (20,3 %) для образца 21. Что касается величины удельного теплового эффекта ( $\Delta H$ , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом  $\Delta H$  с увеличением добавки НП молибдена уменьшается.

Следует отметить, что для НП и их смесей не наблюдалось признаков пирофорности, и это обеспечивает безопасные условия при работе со смесями. По данным РФА, НП молибдена состоит из одной фазы – альфа-молибдена ( $\alpha$ -Mo). Оксидная оболочка на частицах исследуемых НП составляет 2–10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях ЭВП и при пассивировании возможно спекание наночастиц, что заметно на электронно-микроскопической фотографии (рис. 3.14), но и в таком состоянии НП характеризуются высокой дисперсностью ( $S_{\text{уд}} = 5\text{--}6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой реакционной способностью (табл. 3.1).

### 3.2.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 3.1) были подожжены в воздухе согласно принятой в работе методике (глава 2). Процесс горения в воздухе НП молибдена протекает медленно, с низкой степенью превращения, при невысоких температурах. Горение смесей было прервано при температуре  $> 2000$  °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 % мас. НП молибдена, сгорал до конца.

### 3.2.4. Характеристики спеков

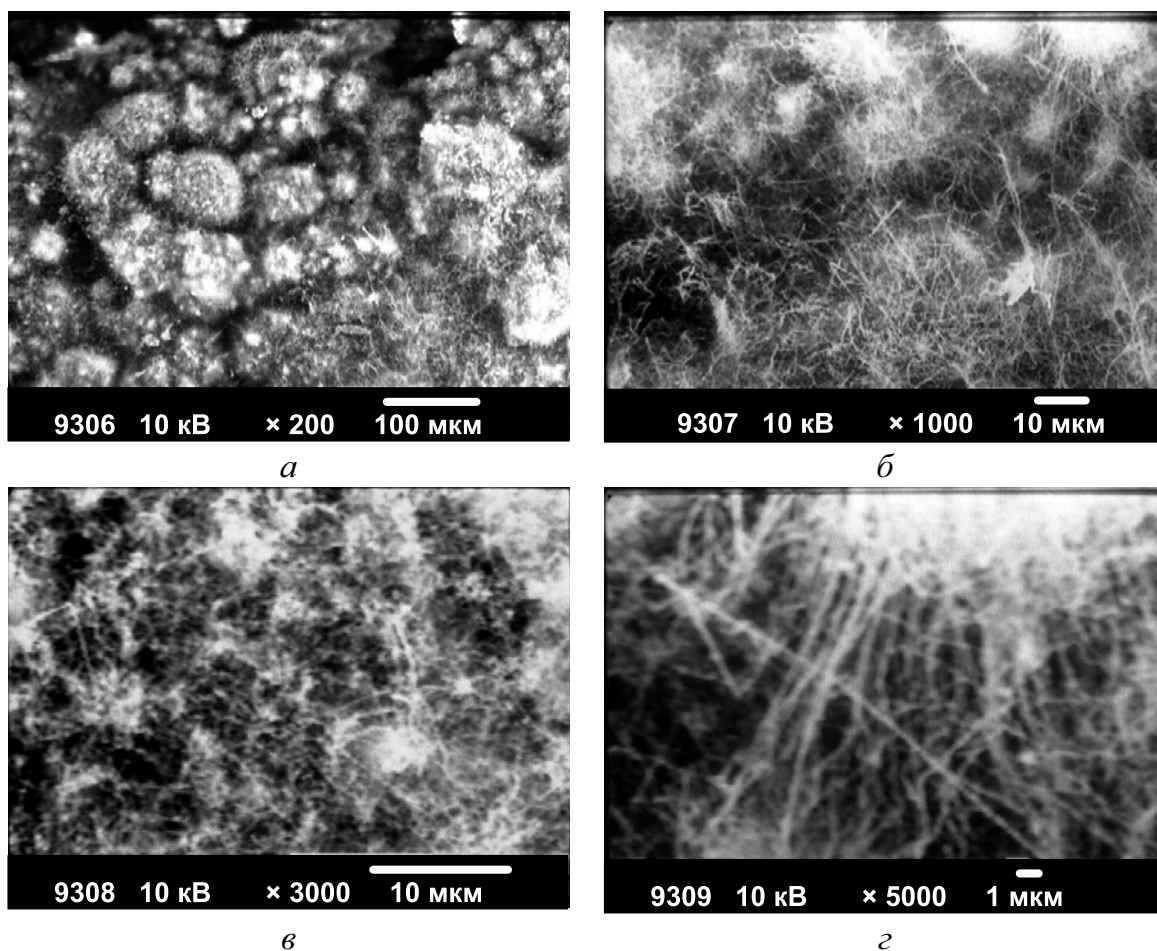
После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков отделяли неразрушенные фрагменты и исследовали их характеристики с помощью РЭМ (рис. 3.18–3.23) и РФЭС (табл. 3.2).

Таблица 3.2

*Элементный состав поверхности спеков промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Элементный состав поверхности спеков, % мас.		
	Al	Mo	Al	Mo	Fe
18	71,4 (полное горение)	28,6	87,51	11,75	0,74
19	90,9	9,1	97,62	2,29	0,09
20	83,3	16,7	91,37	7,66	0,97
21	71,4	28,6	84,48	15,52	0,00
22	62,5	37,5	87,71	12,29	0,00
23	55,6	44,4	77,26	22,00	0,74

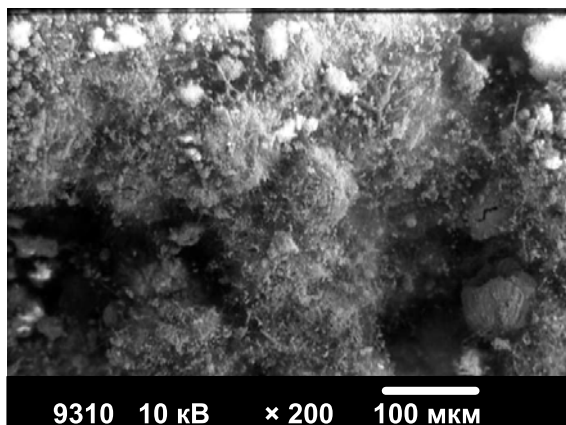
Согласно микрофотографиям, промежуточные продукты горения смесей НП алюминия и молибдена представляли собой пористые структуры, состоящие из спеков различной морфологии. В промежуточных продуктах образца, содержащего 9,1 % мас. НП молибдена, пористые структуры состояли из пучков нитевидных кристаллов толщиной 0,1–0,5 мкм и длиной до 20 мкм (рис. 3.18) [12].



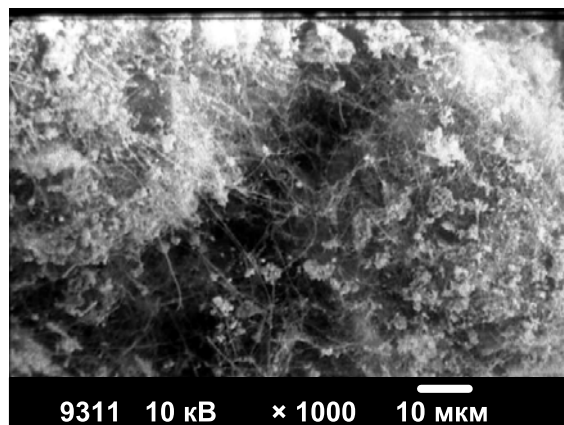
*Рис. 3.18. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (9,1 % мас.)*

С увеличением содержания НП молибдена в исходном образце (16,7 % мас.) основу пористых спеков промежуточных продуктов его горения также составляли нитевидные кристаллы такой же структуры, среди которых видны микронные включения неправильной формы (рис. 3.19).

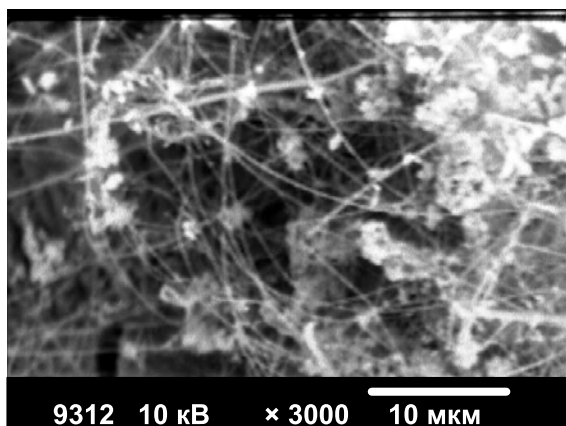




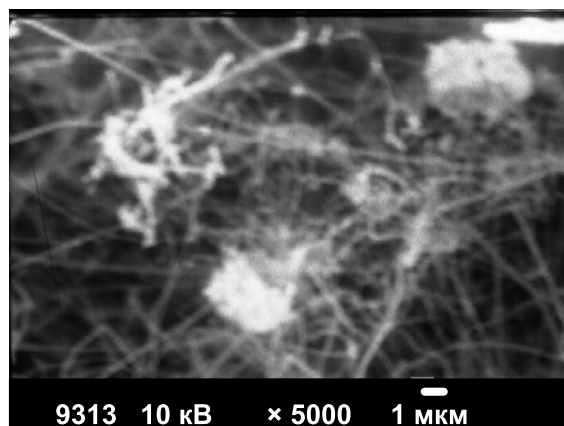
*a*



*б*



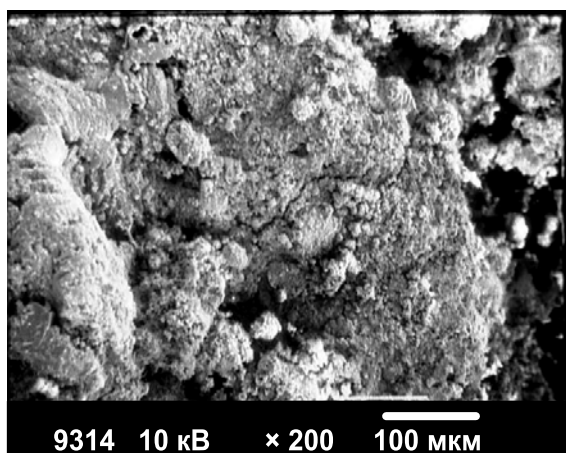
*в*



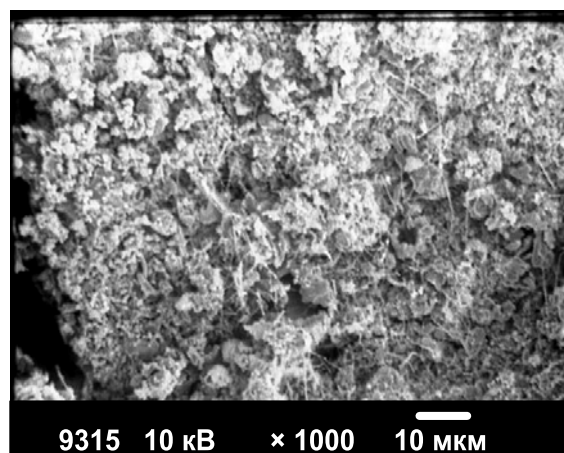
*г*

*Рис. 3.19. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (16,7 % мас.)*

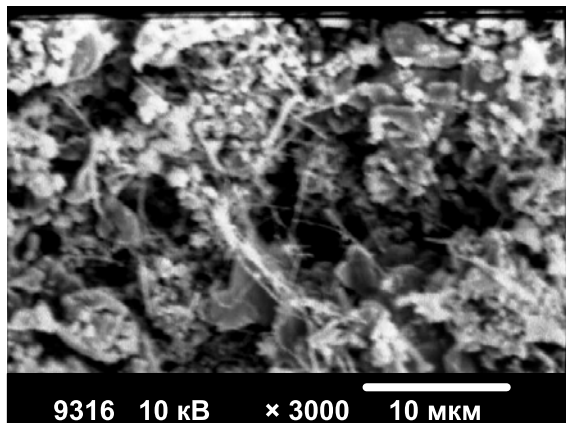
При переходе к добавке 28,6 % мас. НП молибдена в исходную смесь спек получился более цельным, он состоит из пластинчатых кристаллов, в то же время в нем практически отсутствуют нитевидные кристаллы (рис. 3.20).



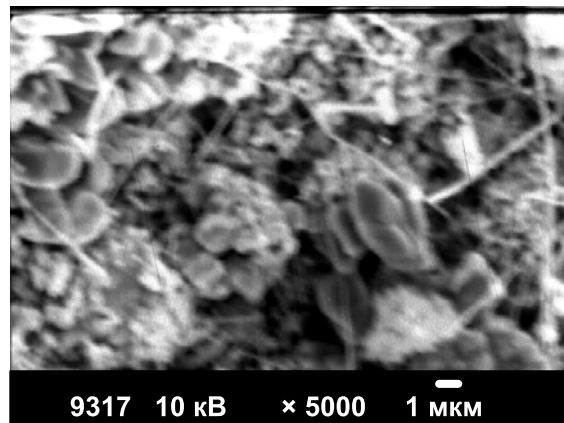
*a*



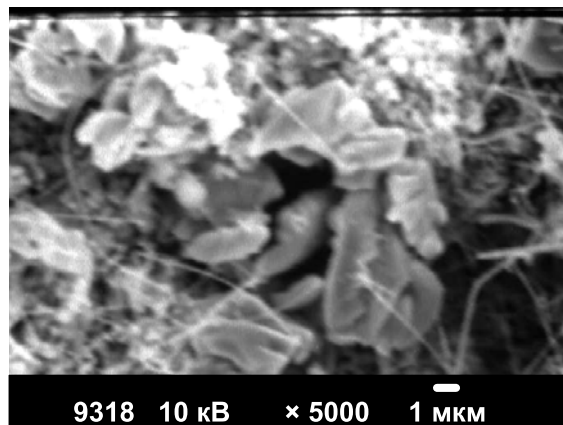
*б*



б



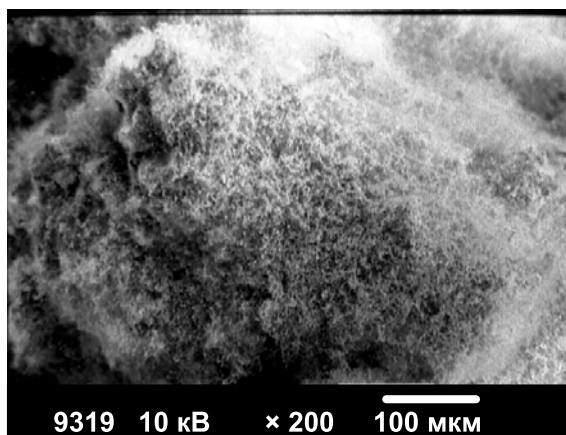
з



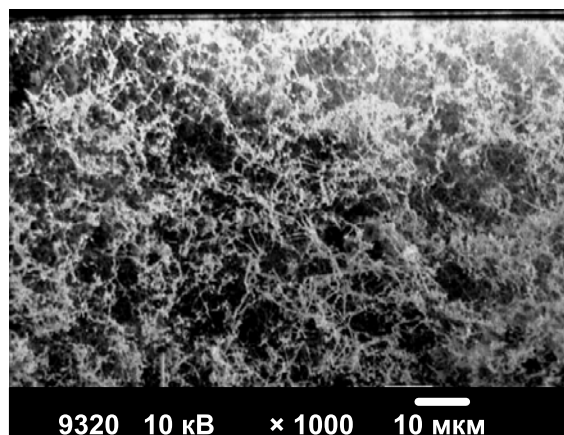
д

*Рис. 3.20. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)*

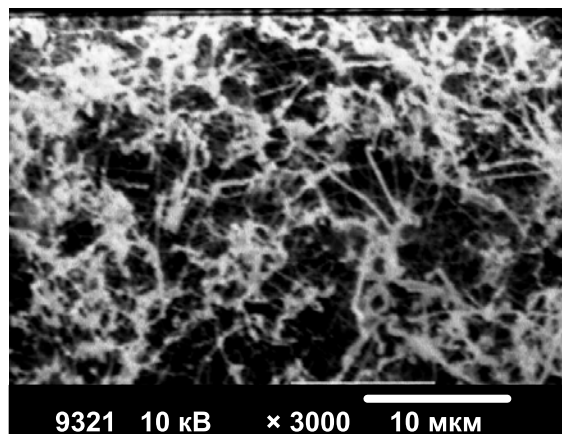
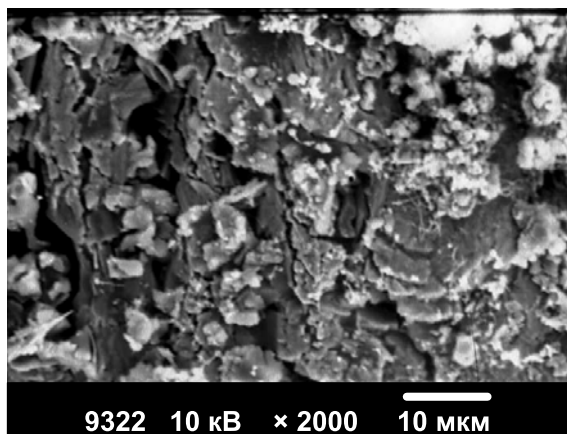
Образец промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 37,5 % мас. НП молибдена, также характеризуется более высокой прочностью. В данном образце наряду с пластинчатыми кристаллами присутствуют нитевидные, отличные по морфологии от предыдущих образцов. Это более короткие и изогнутые нити (рис. 3.21).



а

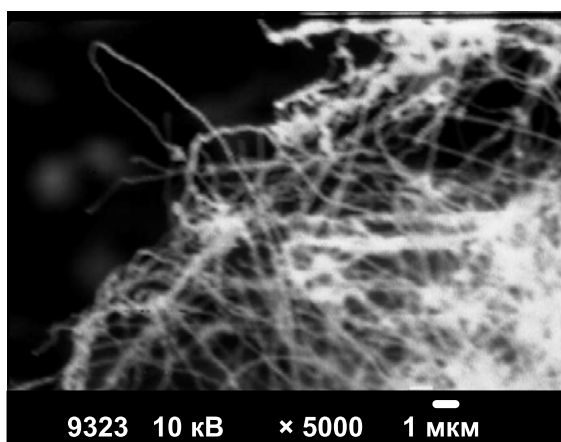


б



в

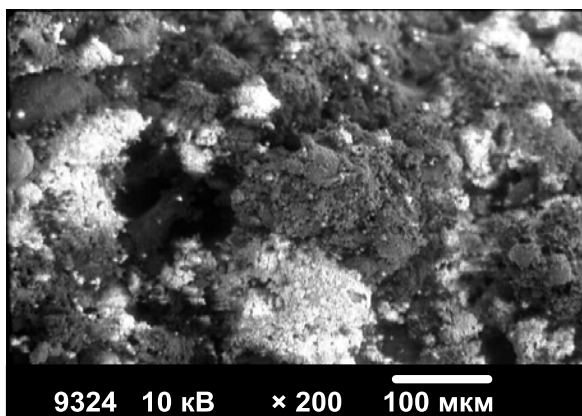
з



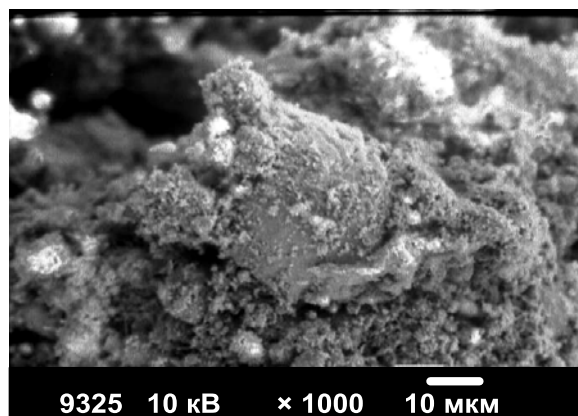
д

*Рис. 3.21. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (37,5 % мас.)*

На микрофотографиях образца, содержащего в исходной смеси 44,4 % мас. НП молибдена, присутствуют спеки различной пористости и прочности, образованные спеченными окисленными частицами исходных НП (рис. 3.22) [12].



а



б

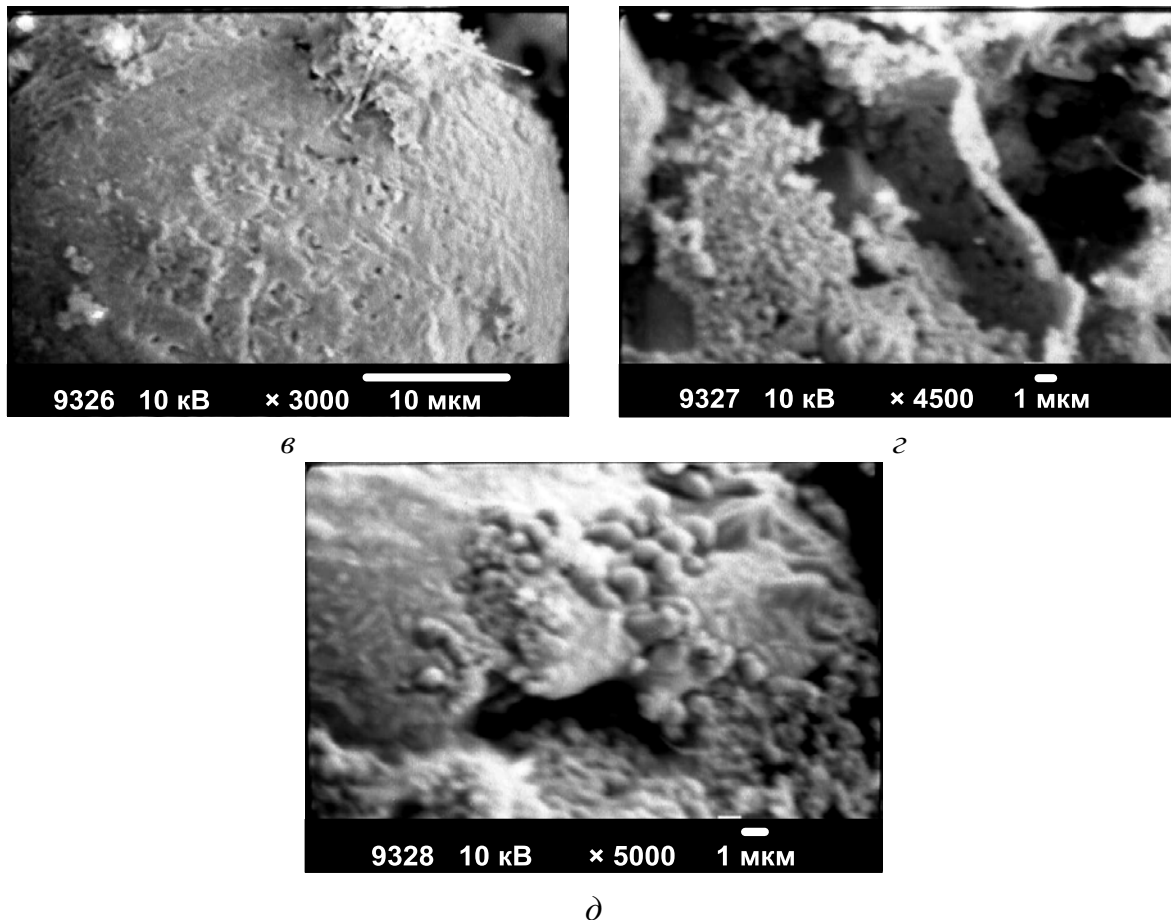
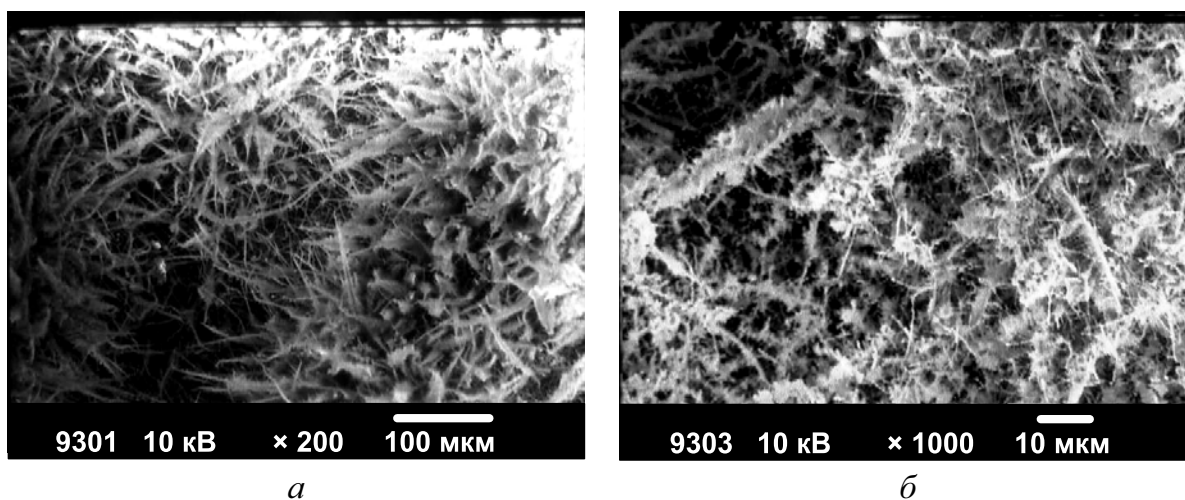


Рис. 3.22. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (44,4 % мас.)

В продуктах образца с полным сгоранием (28,6 % мас. НП молибдена в исходной смеси) обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы. По структуре они представляют собой длинные (до 100 мкм) нити, на которые осаждены перпендикулярно их росту более мелкие кристаллы, образующие объемные сгустки (рис. 3.23) [12].



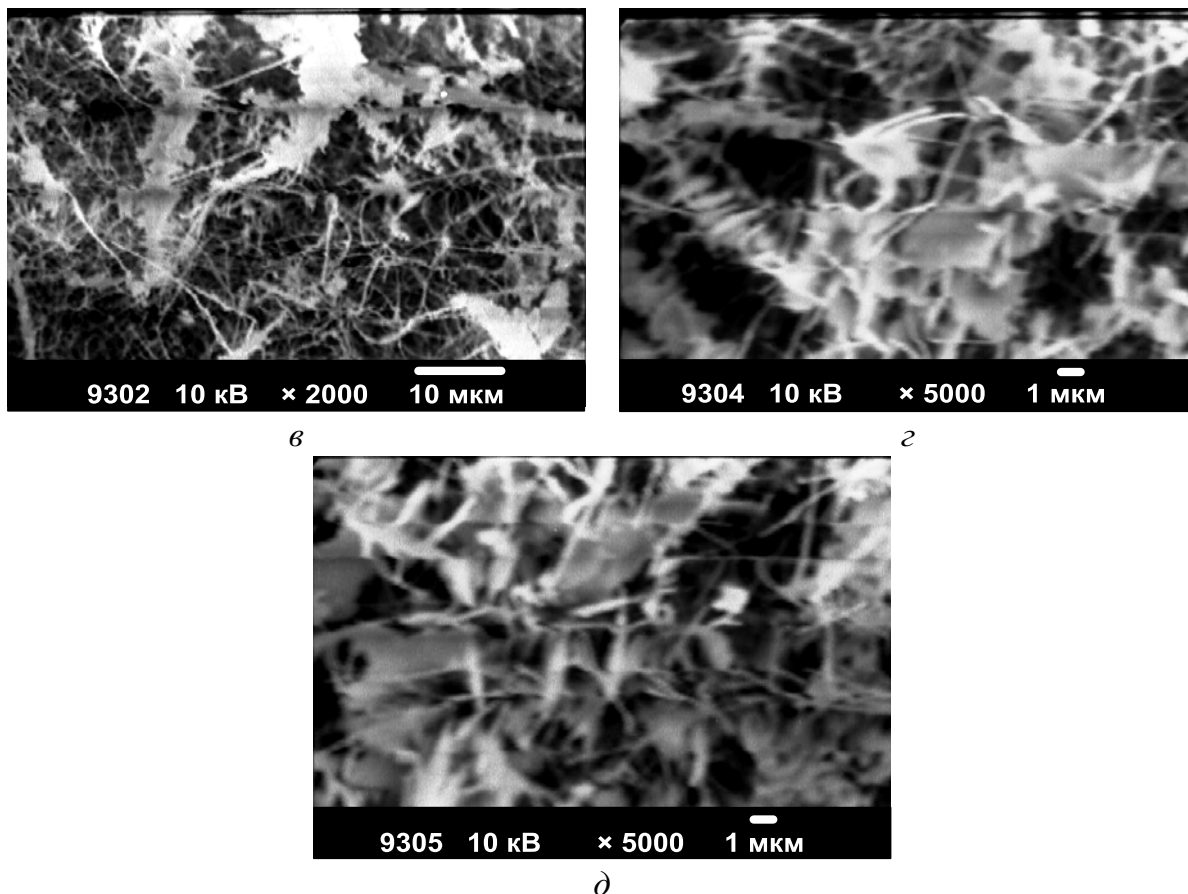


Рис. 3.23. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)

### 3.2.5. Характеристики дезагрегированных продуктов

Полученные продукты горения представляли собой легкоразрушаемые спеки, которые были дезагрегированы в ступе и исследованы с помощью СЭМ (рис. 3.24–3.30) [12].

Дезагрегированные продукты полного горения смеси НП алюминия с НП молибдена (28,6 % мас.) представляют собой пористые спеки, построенные из агломератов с характерным размером 1–3 мкм (рис. 3.24). Есть менее пористые плоские структуры, не имеющие огранки, размером до 10 мкм. При большем увеличении (10000 раз) в структуре агломератов наблюдаются ограненные фрагменты с гладкой поверхностью. Между этими частицами имеются трещины, а на поверхности присутствуют агломераты с характерным размером < 1 мкм и игольчатые кристаллы длиной также до 1 мкм. Игольчатые кристаллы и мелкие агломераты, по-видимому, с поверхностью не связаны (не спечены). При увеличении в 50000 раз видны окристаллизованные направленные структуры, в которых имеются мелкие поры (< 100 нм). Наряду с рыхлыми агломератами (размером 0,5 мкм) имеются фрагменты с гладкой поверхностью, их огранка не выражена. Имеются также игольчатые кристаллы толщиной < 100 нм и множество мелких частиц с характерным размером также 100 нм.

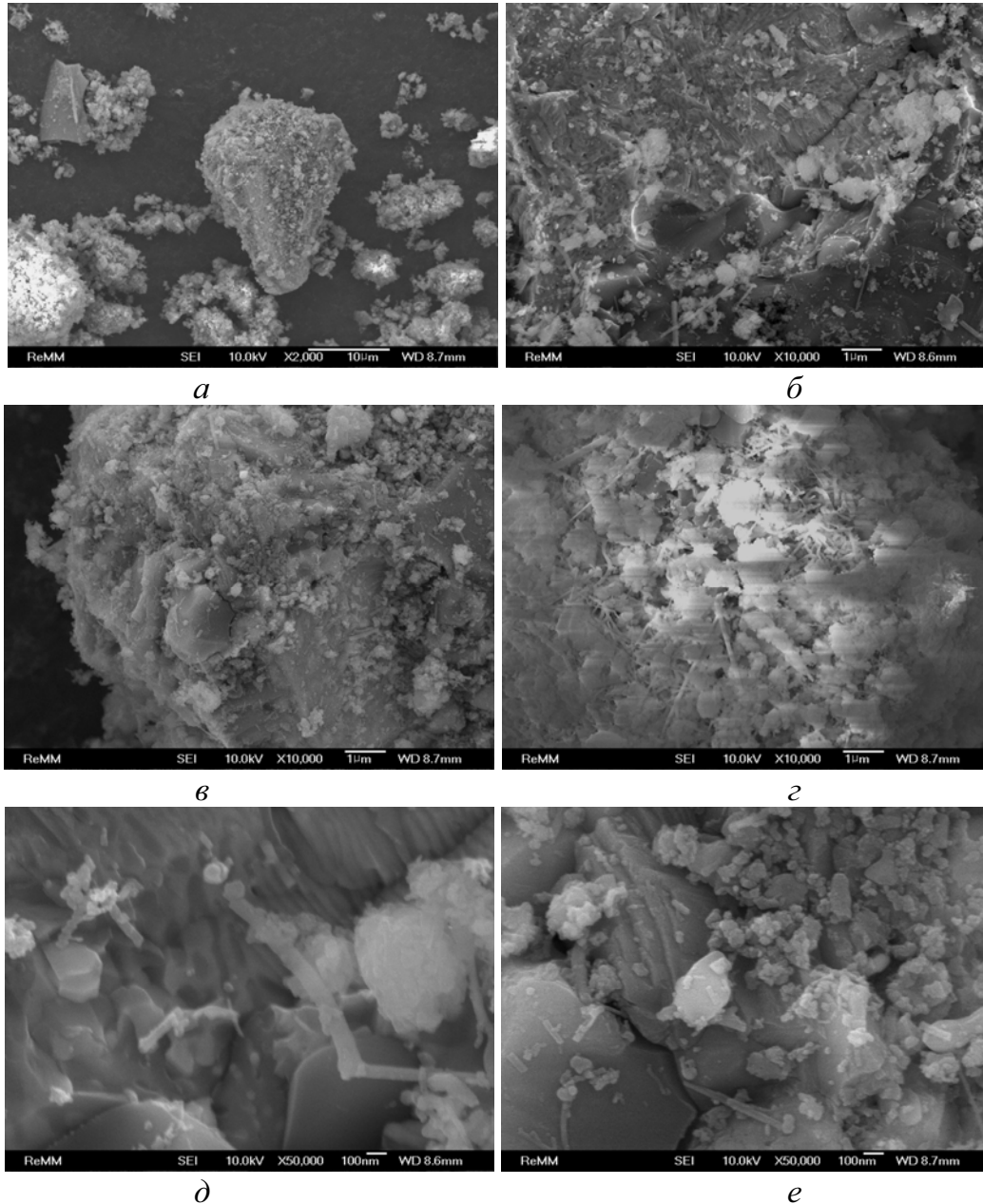


Рис. 3.24. Микрофотографии дезагрегированных продуктов сгорания смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)

Дезагрегированные промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с НП молибдена (9,1 % мас.) представляют собой структуру, построенную из более мелких ( $< 3$  мкм) агломератов (рис. 3.25). Ограниченных частиц не наблюдается, имеются отдельные игольчатые кристаллы. В отличие от продуктов полного горения, отсутствуют фрагменты с гладкой поверхностью. В то же время в структуре спека присутствуют области, состоящие из больших фрагментов, характеризующихся гладкой поверхностью с ребрами и трещинами, имеются поры  $< 1$  мкм. При большем увеличении (10000 раз) видно, что спек построен из мелких частиц и агломератов  $< 1$  мкм, частицы огранки не имеют.

На поверхности видны отдельные нитевидные кристаллы, имеются также отдельные фрагменты размерами  $< 3$  мкм. Следует отметить, что игольчатых кристаллов очень мало. Видно, что частицы делятся на два характерных размера: от 0,3 до 1 мкм и частицы  $< 0,2$  мкм. Редко встречающиеся в структуре спеков игольчатые кристаллы имеют диаметр  $< 100$  нм и длину до 1,5 мкм. Даже при таком увеличении не обнаруживаются ограненные частицы. В структуре спека присутствуют частицы с гладкой поверхностью, характеризующиеся неплоским рельефом: имеются ребра и несформировавшиеся грани. Размеры таких частиц составляют несколько микрометров. При большом увеличении (50000 раз) видно, что поверхность игольчатых кристаллов неоднородна: имеются выступы в виде наростов, а также ограненные частицы 200–300 нм.

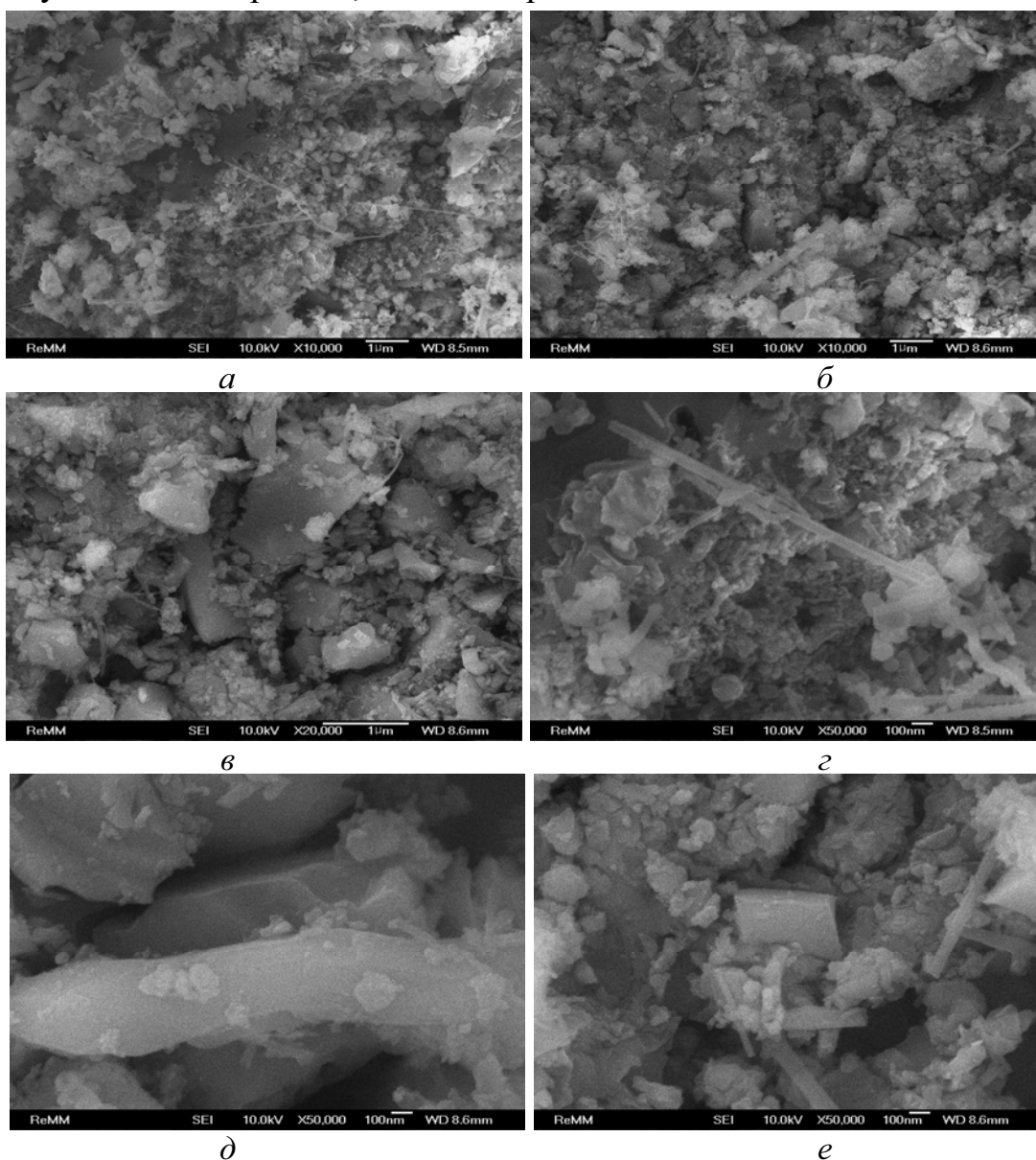
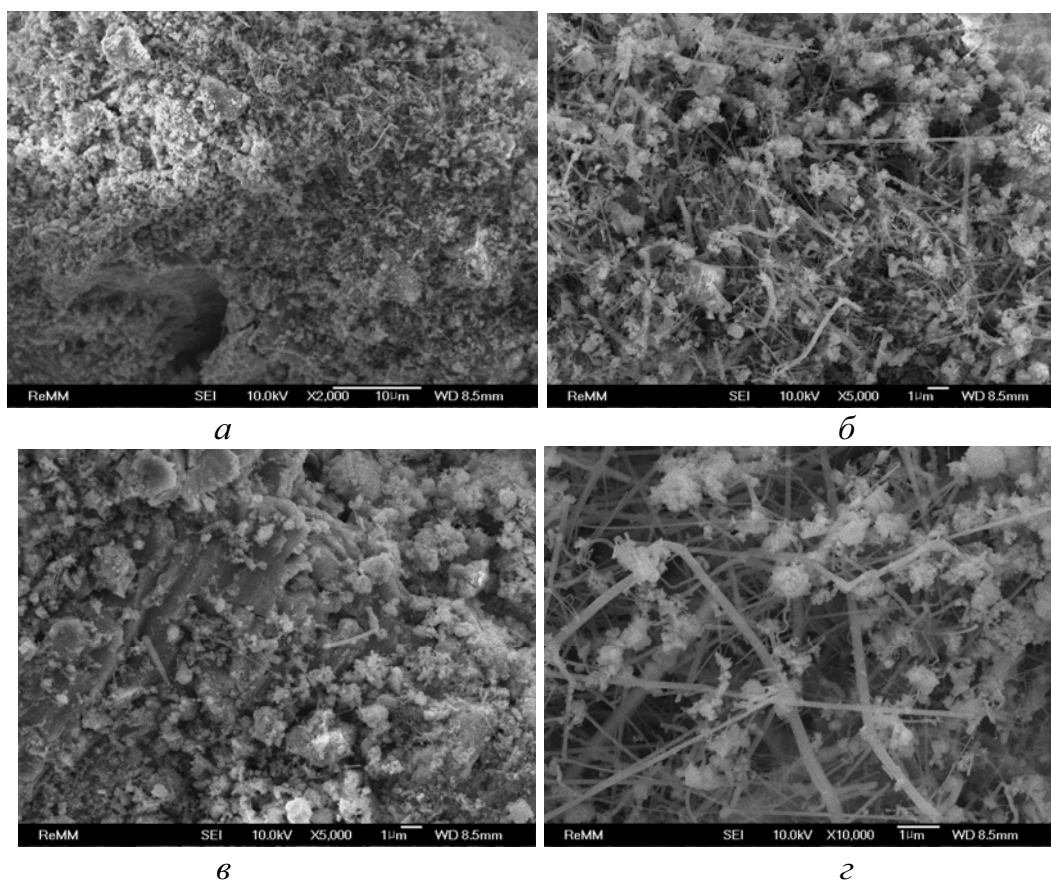
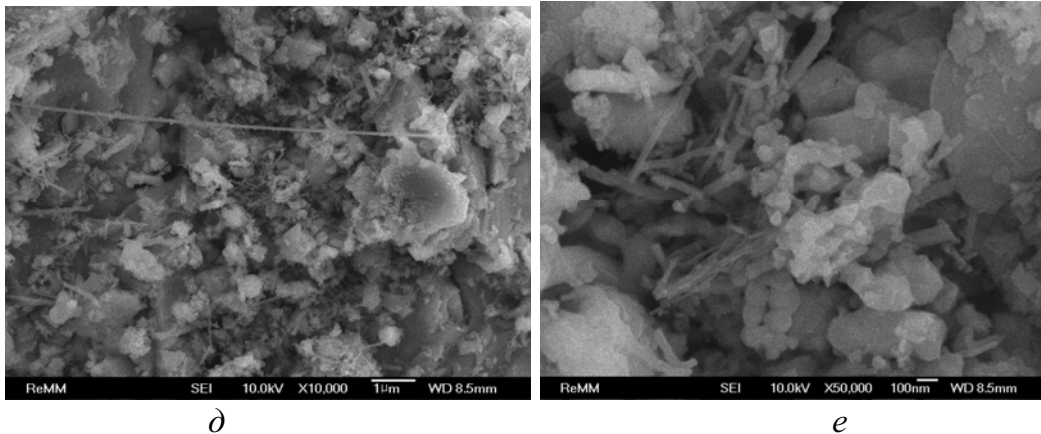


Рис. 3.25. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (9,1 % мас.)

Согласно обзорным микрофотографиям (рис. 3.26, *а*), в дезагрегированных промежуточных продуктах горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) присутствуют пористые спеки, состоящие из более мелких спеков с размерами  $\sim 3$  мкм. На отдельных участках спека присутствуют нитевидные кристаллы длиной  $< 10$  мкм. Ограниченные кристаллы отсутствуют. При большем увеличении в структуре спеков обнаруживаются области с высоким содержанием игольчатых кристаллов различной толщины ( $< 300$  нм) и длиной до 10 мкм. Между нитевидными кристаллами в структуре спека имеются рыхлые агломераты ( $\sim 1$  мкм), построенные из более мелких частиц (рис. 3.26, *б*). В то же время имеются крупные частицы ( $\sim 10$  мкм) с гладкой поверхностью, построенные из плоских кристаллитов и имеющие поры и трещины (рис. 3.26, *в*). Согласно рис. 3.26, *г*, нитевидные кристаллы заполняют объем агломерата (многослойные кристаллы). Толщина нитевидных кристаллов  $< 0,3$  мкм, а длина превышает 10 мкм. Одновременно имеются продукты горения, представляющие собой частицы с гладкой поверхностью с характерным размером  $< 1$  мкм (рис. 3.26, *д*). Дальнейшее увеличение показало, что имеются короткие (измельченные) игольчатые кристаллы толщиной  $< 50$  нм, а также в небольшом количестве сферические частицы диаметром  $\sim 100$  нм.



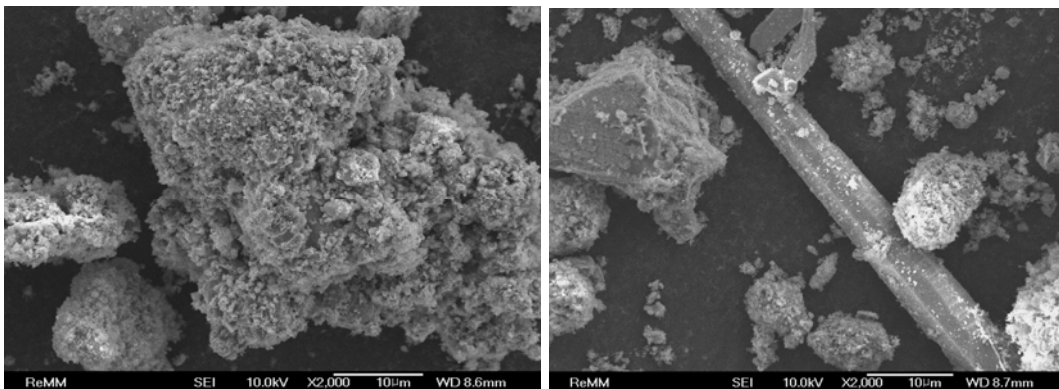




д е  
 Рис. 3.26. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (16,7 % мас.)

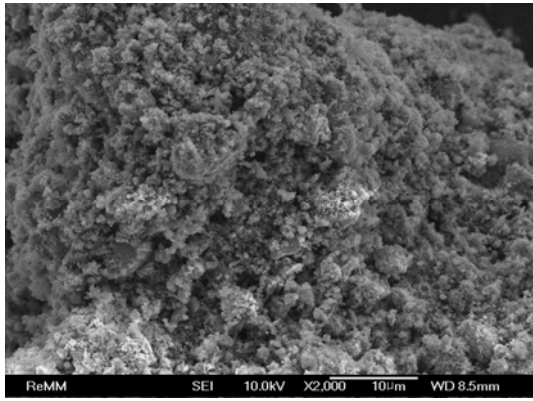
В сравнении с предыдущим составом смеси, продукты, полученные при неполном горении смеси НП алюминия с НП молибдена (28,6 % мас.), являются более пористыми и состоят из обособленных более мелких агломератов (рис. 3.27, а, в). В то же время в дезагрегированных продуктах имеются слоистые частицы размером ~ 10 мкм и кристаллы вытянутой формы (длина > 50 мкм, толщина < 7 мкм) с огранкой. Вероятно, что такие кристаллы выросли из расплава при его истечении из зоны синтеза (горения) (рис. 3.27, б).

На микрофотографии (рис. 3.27, д) видно, что такие кристаллы имеют плоские грани с ребристой поверхностью. Внутри порового пространства спека видны отдельные игольчатые кристаллы длиной ~ 1 мкм (рис. 3.27, г, ж). В виде спека в продуктах имеются плоские структуры, состоящие из фрагментов без огранки (рис. 3.27, е). Внутри пористых структур спека обнаруживаются сферические частицы с гладкой поверхностью диаметром < 1 мкм и присутствуют отдельные игольчатые кристаллы (рис. 3.27, з, и). В пространстве между агломератами имеются короткие (измельченные) игольчатые кристаллы и сфероподобные частицы диаметром < 1 мкм (рис. 3.27, к, л).

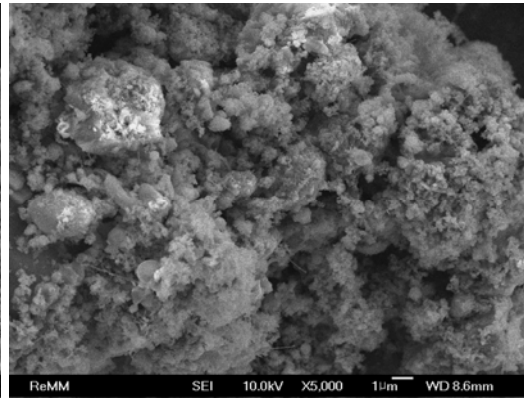


а

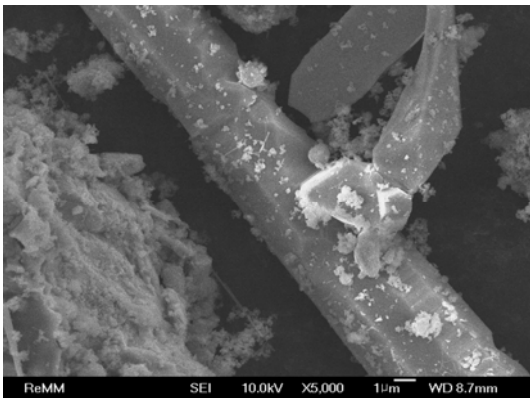
б



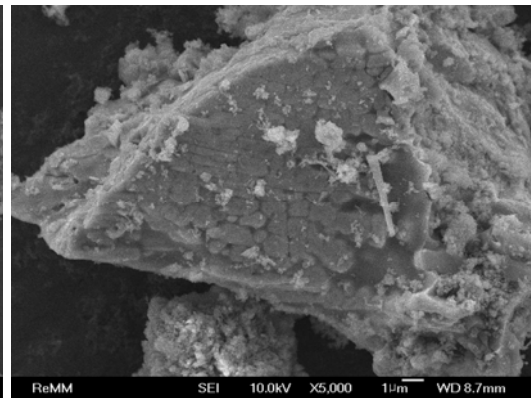
*б*



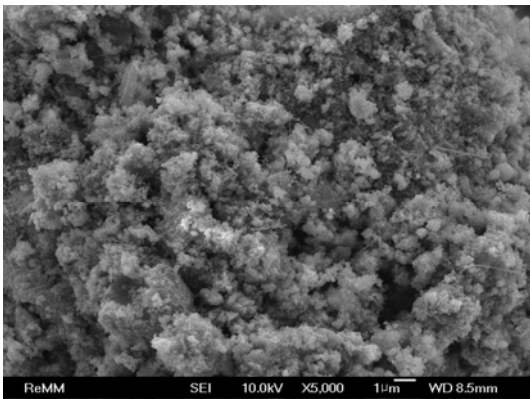
*з*



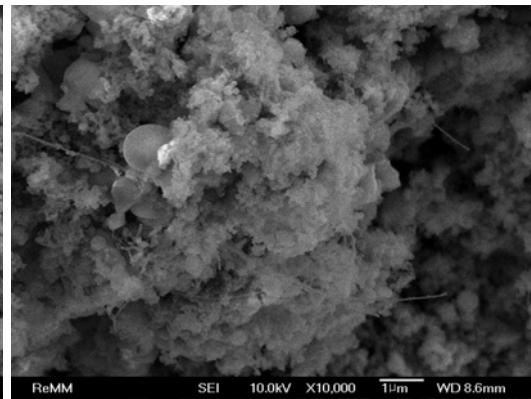
*д*



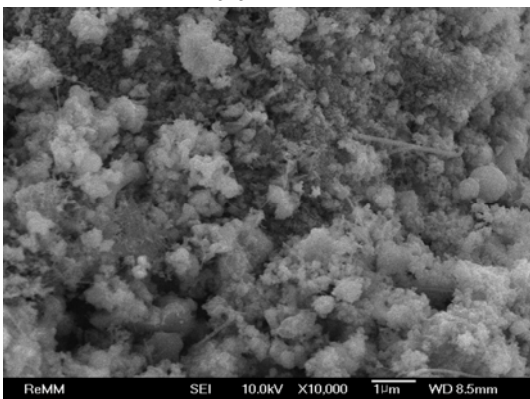
*е*



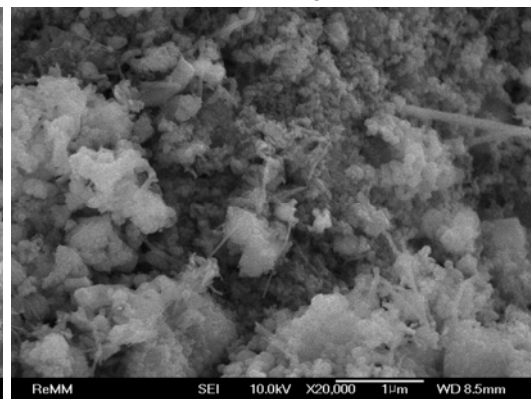
*ж*



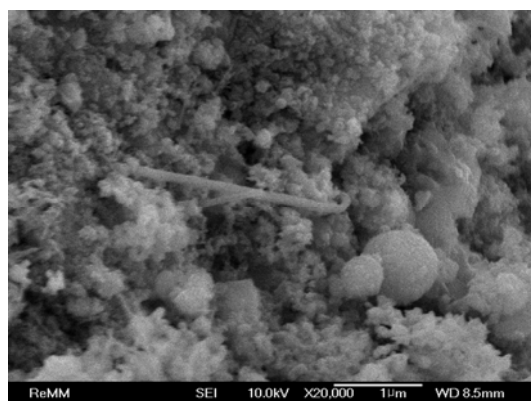
*з*



*и*



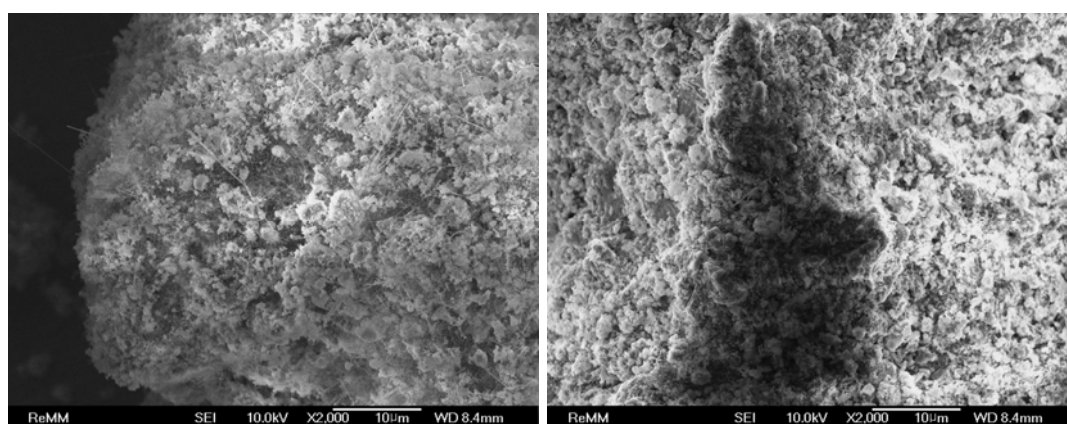
*к*



л

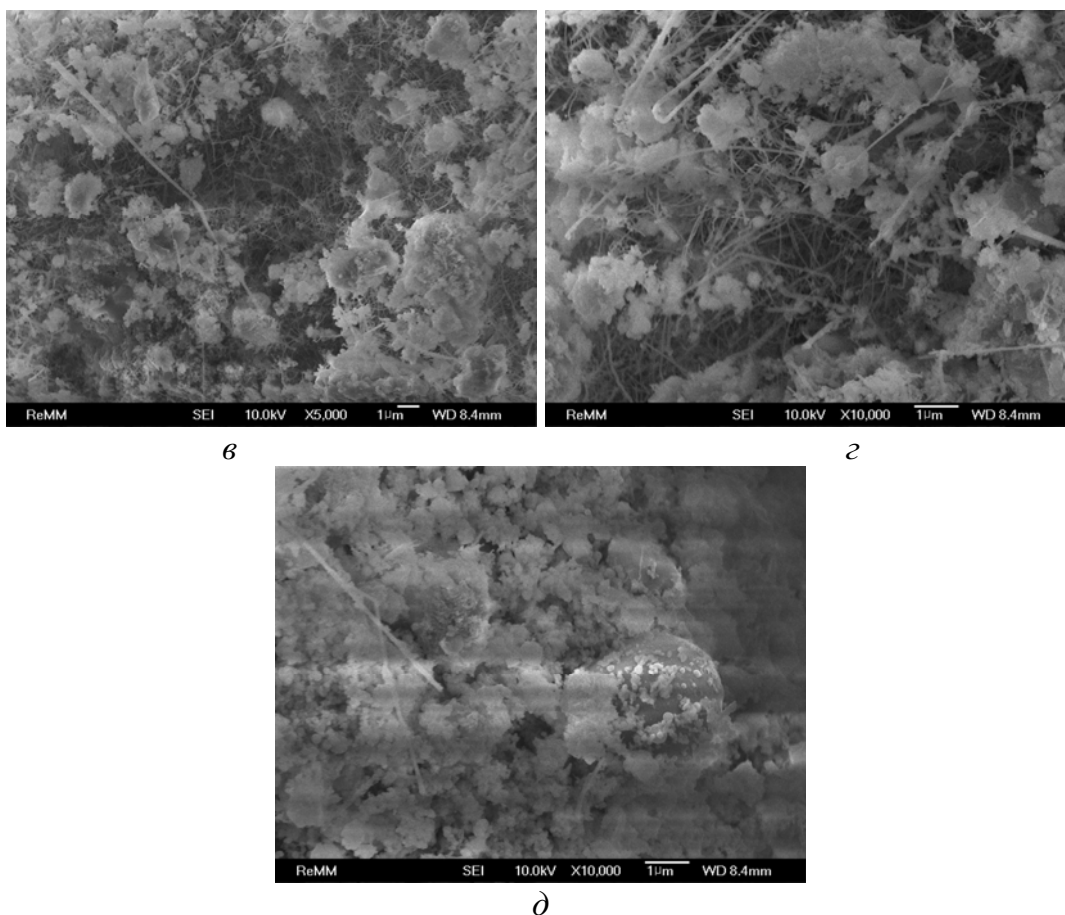
Рис. 3.27. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (28,6 % мас.)

На обзорной микрофотографии (рис. 3.28, а) видно, что при неполном горении смеси, содержащей 37,5 % мас. НП молибдена, в сравнении с образцом, содержащим 28,6 % мас. НП молибдена в исходной смеси, синтезирован более однородный по структуре материал, содержащий на поверхности отдельные игольчатые кристаллы длиной ~ 10 мкм. Спекы построены из пористых фрагментов размером < 3 мкм (рис. 3.28, б). При большем увеличении (рис. 3.28, в) видно, что спекы внутри пор содержат паутинообразные (разнонаправленные) кристаллы. В то же время видно, что нитевидные кристаллы соединены с пористыми структурами (~ 1 мкм), на фото (рис. 3.28, г) игольчатые кристаллы направлены из отдельных агломератов. Кроме неограниченных и агломерированных частиц имеются сфероподобные частицы диаметром < 2 мкм (рис. 3.28, д).



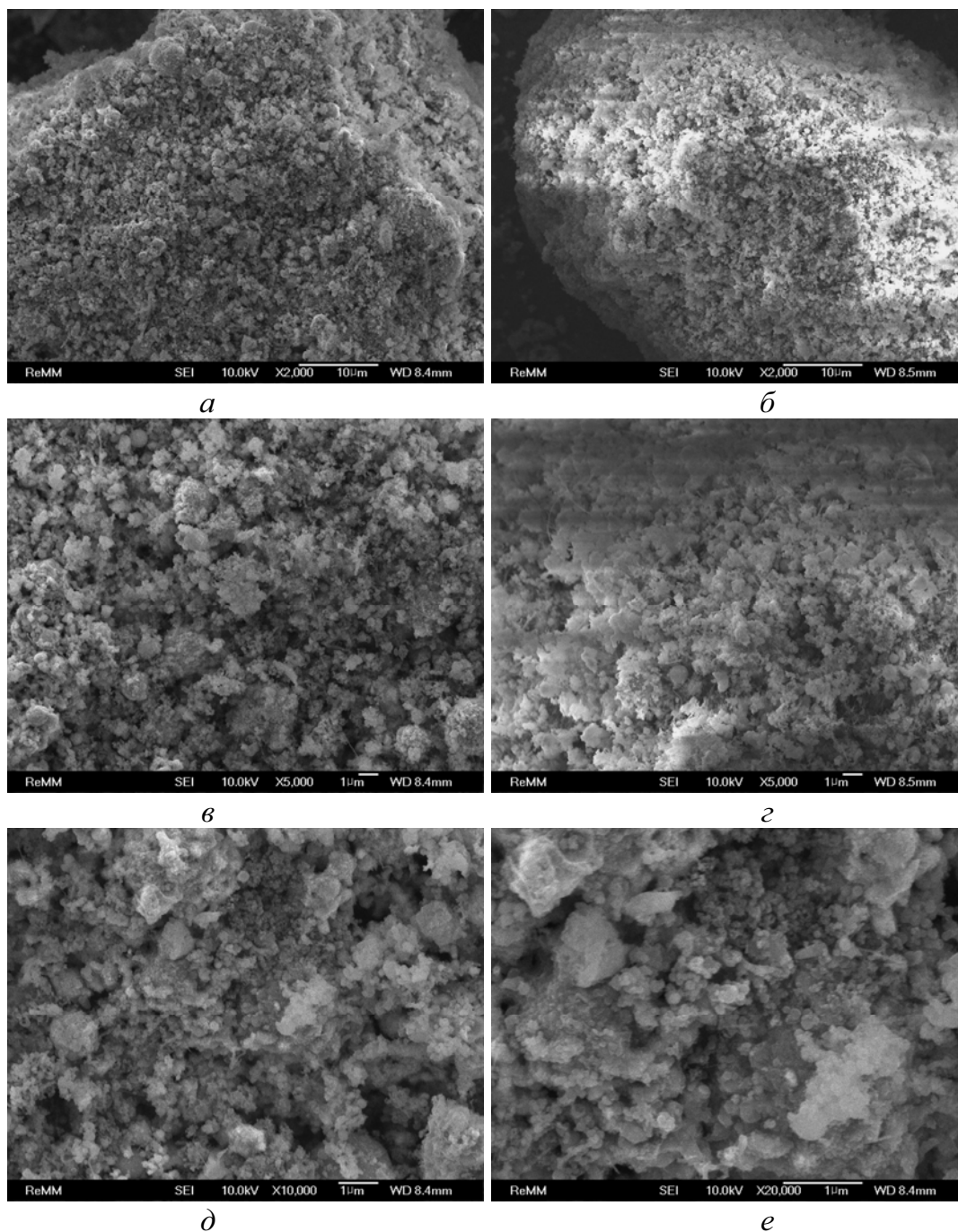
а

б



*Рис. 3.28. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (37,5 % мас.)*

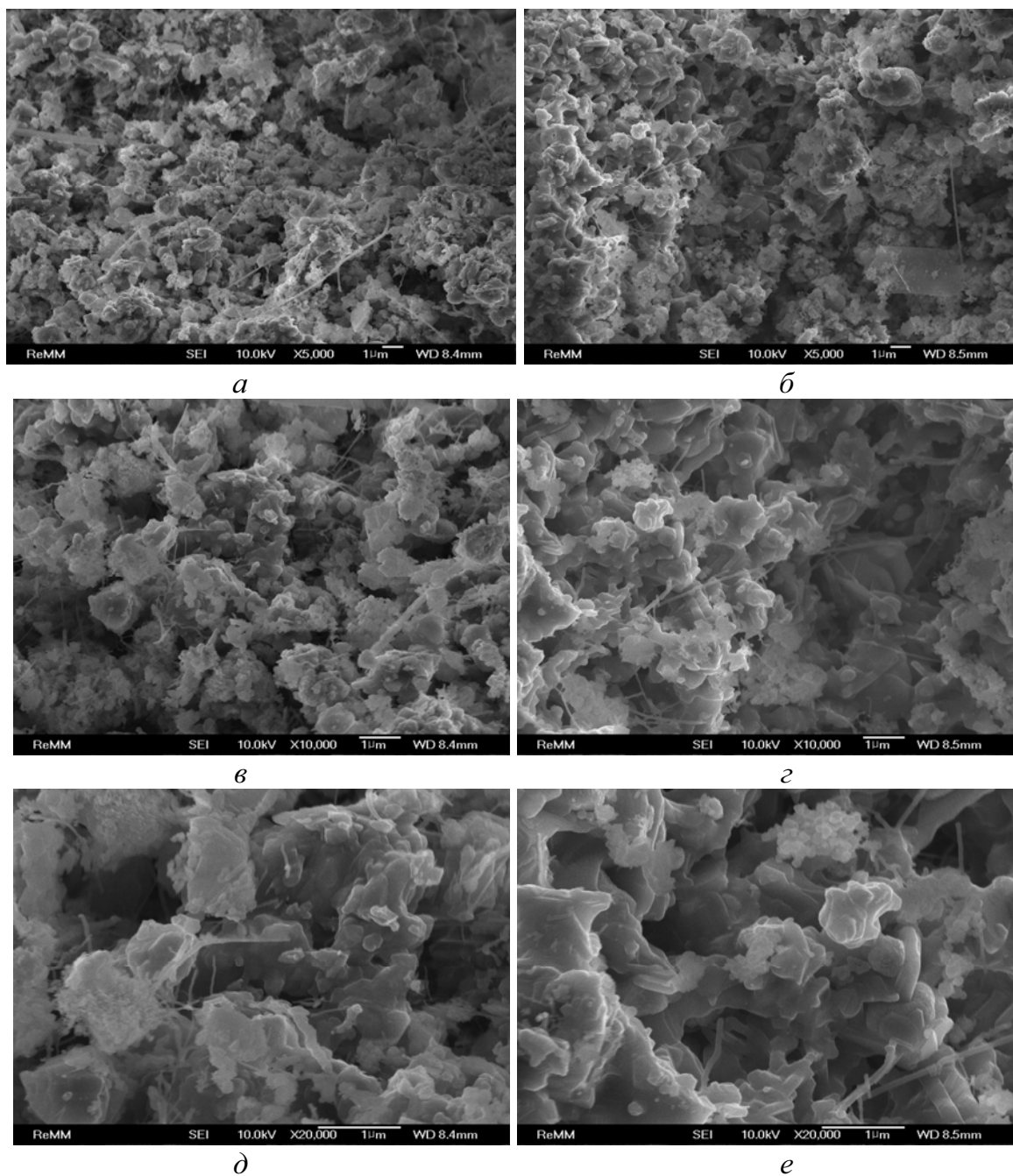
Продукты, полученные при неполном сгорании образца, содержащего 44,4 % мас. НП молибдена, характеризуются высокой пористостью и однородностью по размерам фрагментов, из которых построен агломерат (рис. 3.29, а, б). Ограниченные частицы отсутствуют. Возможно, что поверхность агломератов в основном построена из продуктов горения НП алюминия, а внутри агломератов присутствуют продукты горения НП молибдена. Действительно, согласно РФЭС (табл. 3.2), поверхность продуктов обеднена молибденом. При большем увеличении (рис. 3.29, в, г) видно, что большие спеки состоят из мелких рыхлых частиц размером  $< 2$  мкм. Имеются сфероподобные структуры, отдельные игольчатые кристаллы, но отсутствуют ограниченные частицы. Согласно микрофотографиям (рис. 3.29, д, е), основу спека составляют наноразмерные частицы, в отдельных случаях спекшиеся в микронные агломераты. Частицы сохранили размер исходных НП металлов, но утратили сферическую форму.



*Рис. 3.29. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (44,4 % мас.)*

В сравнении с предыдущими образцами, дезагрегированные продукты, полученные при неполном горении образца, содержащего 80 % мас. НП молибдена, представлены более однородными по размерам фрагментами, имеются отдельные игольчатые кристаллы (рис. 3.30, *а, б*). При большем увеличении (рис. 3.30, *в, г*) видно, что основу дезагрегированных продуктов составляют наноразмерные кристаллиты со слабо выраженной огранкой. Имеются явные признаки спекания частиц (пере-

шейки между ними) в микронные агломераты (рис. 3.30, *д*, *е*). Большая часть агломератов имеют гладкую поверхность и представляют собой спеченные плоские кристаллиты с неровными краями.



*Рис. 3.30. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и молибдена (80 % мас.)*

### 3.2.6. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Согласно методу БЭТ (табл. 3.3), площадь удельной поверхности продуктов горения составляла 2,30–4,35 м<sup>2</sup>/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц < 1 мкм [12].

Таблица 3.3

*Площадь удельной поверхности и пористость (объем и размер пор) дезагрегированных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	Mo	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>п</sub> , мм <sup>3</sup> /г	ā <sub>п</sub> , нм
18	71,4 (полное горение)	28,6	4,35	23,61	21,70
19	90,9	9,1	2,78	10,37	14,92
20	83,3	16,7	2,93	11,08	14,73
21	71,4	28,6	3,17	11,63	14,69
22	62,5	37,5	3,34	12,71	14,37
23	55,6	44,4	3,80	13,54	14,25
31	20,0	80,0	2,26	7,85	13,89

Измерение распределения частиц по условному диаметру осуществлялось с использованием прибора Mastersizer (Япония) (рис. 3.31). При полном горении смеси Мо (28,6 % мас.) максимум частиц соответствует условному диаметру частиц 1,25 мкм, причем доля таких частиц составляет 17 %. Частицы диаметром < 1 мкм отсутствуют. В отличие от смесей Cr–Al продукты, полученные при остановке горения, более дисперсны. Максимум частиц приходится на диаметр 0,6 мкм и составляет 20 %.

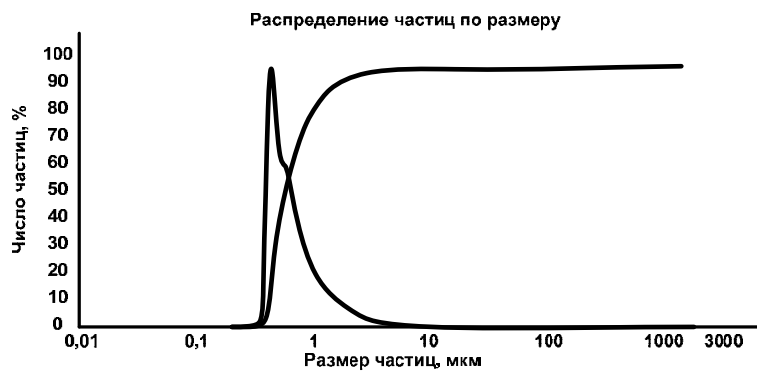




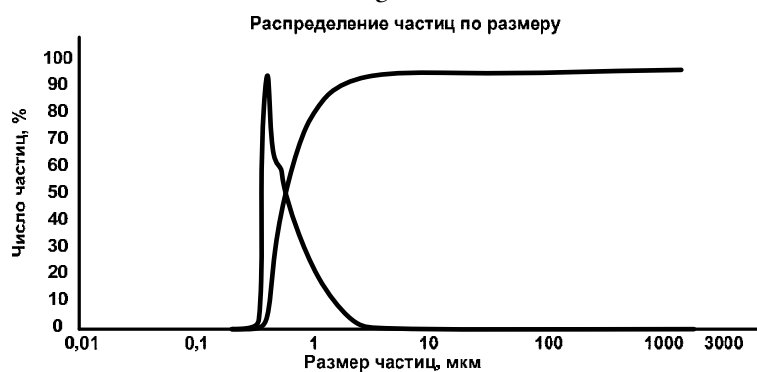
*б*



*в*



*г*



*д*



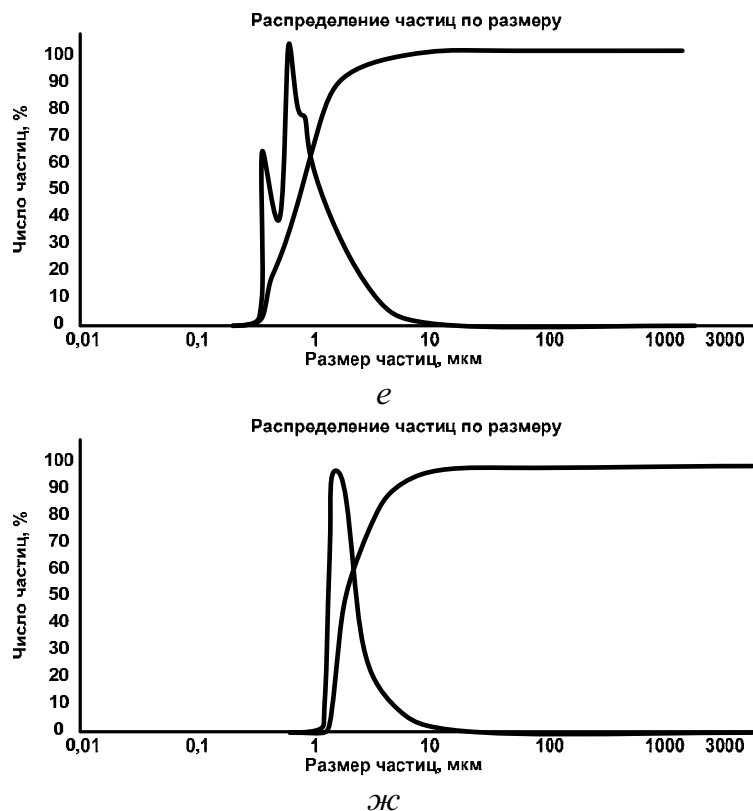


Рис. 3.31. Дисперсность дезагрегированных промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и молибдена:  
 а) образец 18; б) образец 19; в) образец 20; г) образец 21; д) образец 22;  
 е) образец 23; ж) образец 31 (табл. 3.3)

Видно, что распределение бимодально: второй максимум соответствует диаметру частиц 0,9–1,0 мкм. Доля частиц, диаметр которых < 1 мкм, составляет 55 %. Продукты горения смеси Мо (9,1 % мас.) имеют повышенную дисперсность с величиной максимума 22 %, приходящегося на диаметр 0,14 мкм. Доля частиц с условным диаметром < 1 мкм составляет 95 %. Увеличение содержания молибдена в смесях до 16,7 и 28,6 % мас. приводит к сужению максимума зависимости и к появлению второй моды. Максимальные значения в распределении соответственно равны 21, 23 и 20 %, а доля частиц с условным диаметром < 1 мкм снижается, соответственно, с 95, 75 и до 55 %. Для продуктов горения смеси Мо (37,5 % мас.) эта тенденция сохранилась: доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 78 %, максимальное значение в распределении частиц по условному диаметру составляет 20,5 %, оно приходится на диаметр, равный 0,12 мкм (для предыдущих образцов 0,15; 0,12 и 0,14 мкм, соответственно).

Продукты горения смеси Мо (44,4 % мас.) характеризуются ярко выраженной третьей высокодисперсной модой с максимумом 0,15 мкм. Следующая мода соответствует в максимуме диаметру частиц 0,135 мкм, и к ней примыкает неразрешенная мода менее дисперсных частиц. Доля частиц с условным диаметром  $< 1$  мкм составляет 70 %.

Увеличение содержания молибдена до 80 % мас. привело к новому виду функции распределения частиц, характеризующейся двойным максимумом, середина которого приходится на диаметр частиц, равный 0,12 мкм. Кроме того, на распределении частиц имеется размытый максимум в диапазоне диаметров 1,5–4,0 мкм. Необходимо отметить, что доля частиц максимального диаметра составляет 19 %, а доля частиц диаметром  $< 1$  мкм приближается к 95 %.

Таким образом, использование только НП не приводит к спеканию и заметному понижению дисперсности промежуточных продуктов горения, которые являются непрочными спеками субмикронных порошков.

### **3.2.7. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена**

По данным РФА (рис. 3.32), во всех продуктах горения (шихтах) присутствует несгоревший молибден, в т. ч. и в образце при полном его сгорании. С увеличением содержания алюминия растет относительное содержание нитрида алюминия: без учета коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения для состава алюминий-молибден (16,7 % мас.) 100%-е рефлекс нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности. Для смеси алюминий-молибден (9,1 % мас.) рефлекс нитрида алюминия имеет интенсивность 100 %, а рефлекс молибдена только 80 %. Во всех шихтах присутствуют одинаковые кристаллические фазы: нитрид алюминия ( $\text{AlN}$ ), оксинитрид алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), альфа-оксид алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), молибдат алюминия ( $(\text{Al}_2\text{MoO}_4)_3$ ) и остаточные металлы ( $\text{Al}^0$  и  $\text{Mo}^0$ ). Соотношение фаз в зависимости от состава исходных смесей изменяется. В то же время ни в одном образце шихты оксиды молибдена не обнаружены. Также в продуктах горения смесей молибден-алюминий не образуются интерметаллиды.

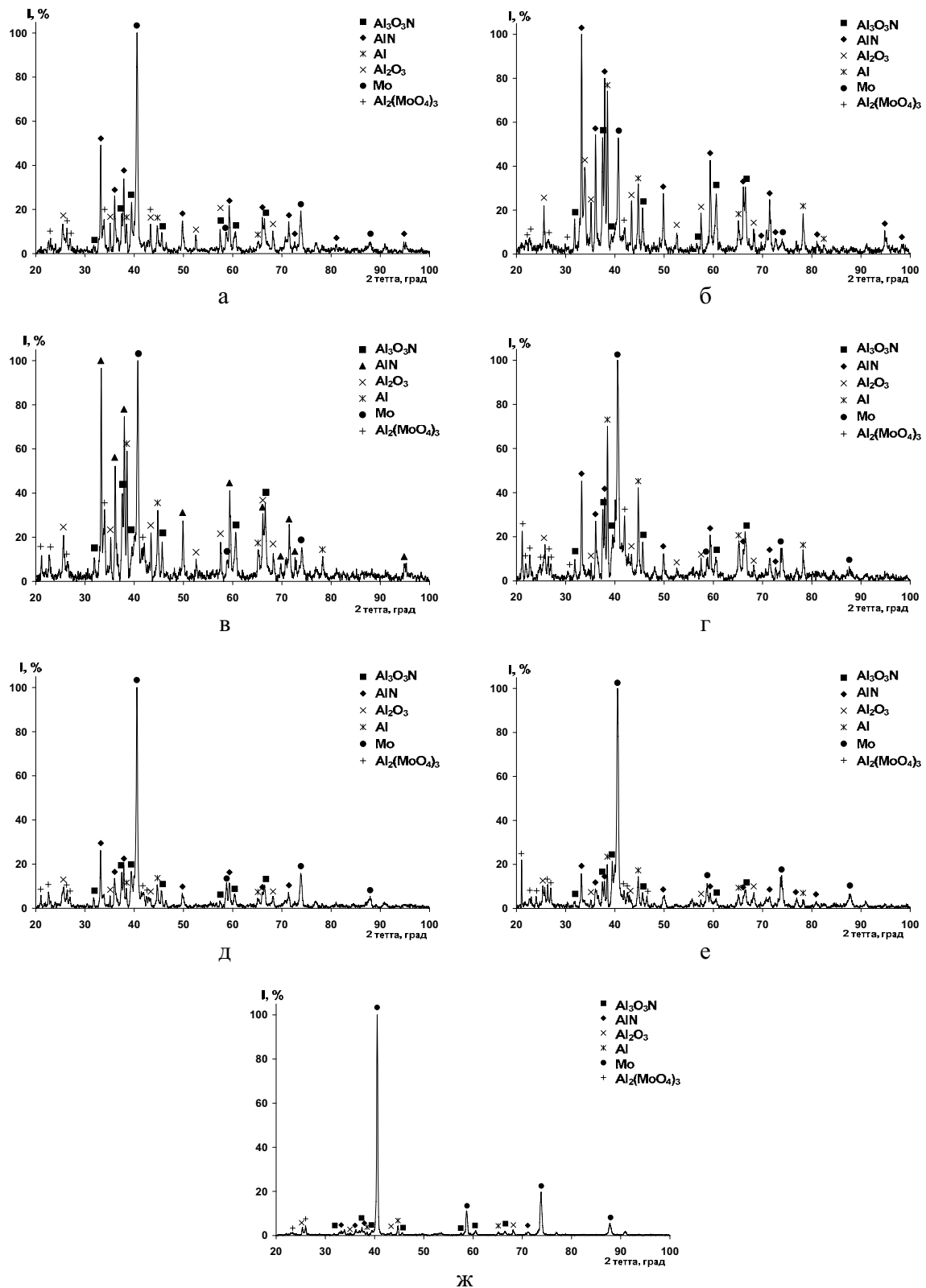


Рис. 3.32. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и молибдена:  
 а) образец 18; б) образец 19; в) образец 20; г) образец 21; д) образец 22;  
 е) образец 23; ж) образец 31 (табл. 3.3)

Для расчета отношений  $AlN / Al_2O_3$  и  $AlN / Al_3O_3N$  использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена (рис. 3.33). С добавлением НП молибдена в НП алюминия наблюдается рост соотношения  $AlN / Al_2O_3$  до состава исходной смеси с 28,6 % мас. добавки, по сравнению с продуктами горения НП алюминия без добавок (максимум 5,5 раза), и затем плавное уменьшение этого параметра до 4,3 раза (44,4 % мас. НП молибдена). Отношение  $AlN / Al_3O_3N$  изменялось немонотонно, и для исходной смеси 28,6 % мас. НП молибдена его величина стала практически равной соотношению  $AlN / Al_3O_3N$  для продуктов горения НП алюминия без добавок. Необходимо отметить, что при полном горении в воздухе смеси с 28,6 % мас. НП молибдена отношение  $AlN / Al_2O_3$  уменьшается с 5,5 до 3,3, а отношение  $AlN / Al_3O_3N$  увеличивается с 1,6 до 3,4 раза.

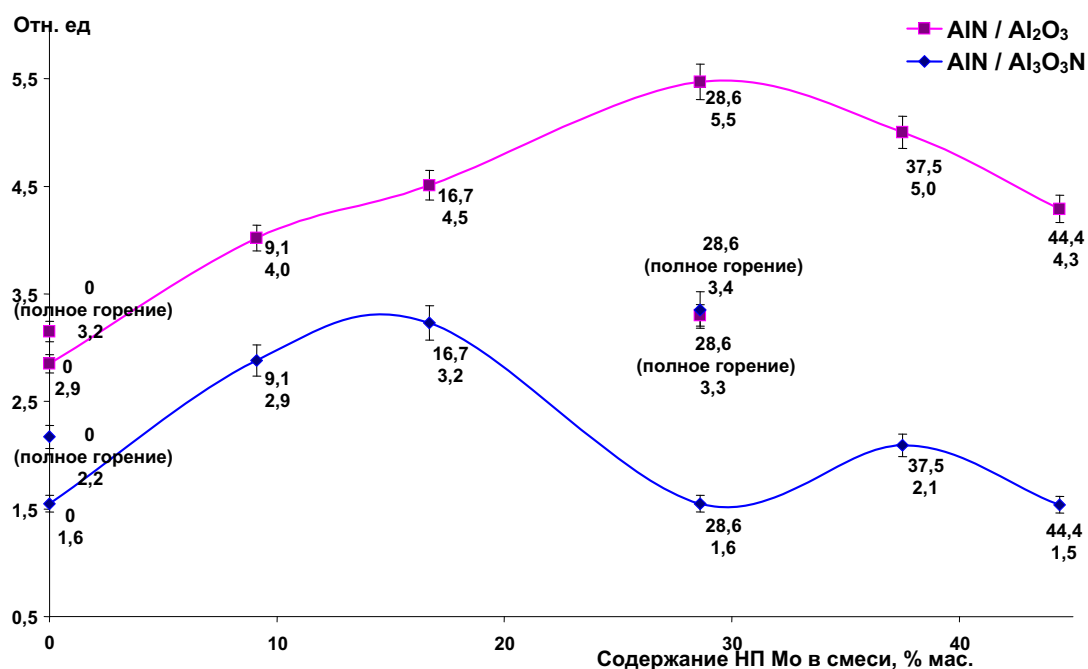


Рис. 3.33. Зависимости соотношений нитрид алюминия / оксид алюминия и нитрид алюминия / оксинитрид алюминия в продуктах горения от исходного состава смесей

### 3.2.8. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой

Для изучения устойчивости различных фаз, входящих в состав промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с НП молибдена, к воде и растворам щелочей был выбран один образец для проведения реакции взаимодействия с водой [12].

Исходный состав продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) представлен на рис. 3.34 [12].

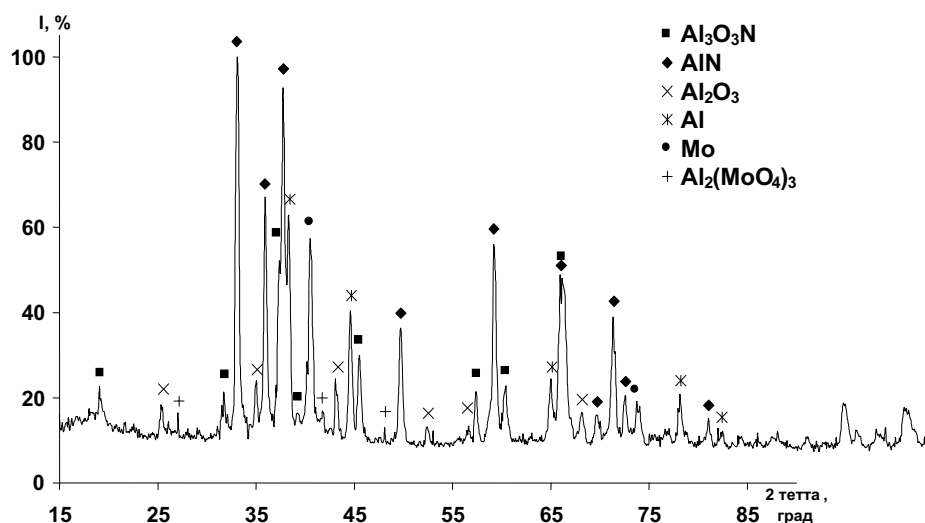


Рис. 3.34. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (горение в стальном тигле)

В состав образца входят следующие фазы: оксинитрид алюминия, нитрид алюминия, оксид алюминия, молибдат алюминия и остаточные металлы, которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде. Продукты, оставшиеся после взаимодействия исследуемого образца с водой (рис. 3.34), представлены на рис. 3.35 [12].

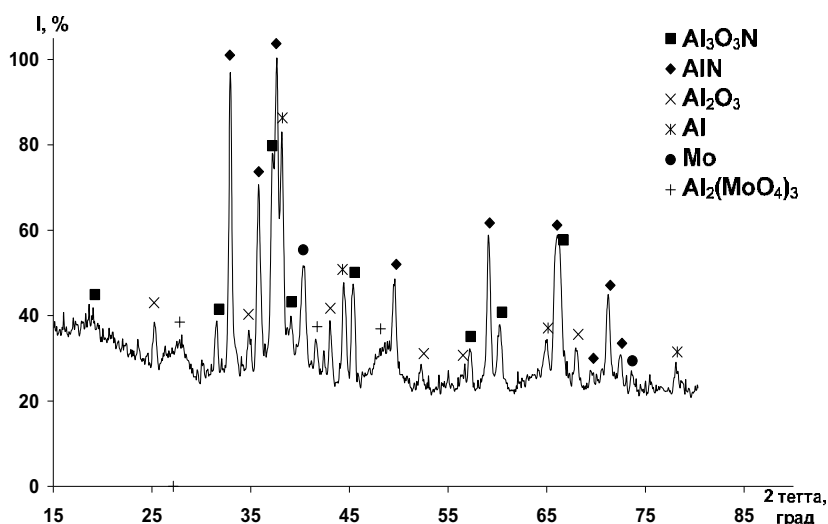


Рис. 3.35. Продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой образца, полученного при горении в стальном тигле смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)

Продукты были получены при взаимодействии образца с дистиллированной водой в течение 48 ч. Наблюдалось выделение газообразно-

го аммиака и образование взвеси белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 3.35).

После взаимодействия с водой фазовый состав образца изменился незначительно: растворению подверглись фазы молибдена и, частично, нитрида алюминия. Поэтому интерес представляло изучение взаимодействия полученного осадка с водным раствором щелочи (NaOH, 2 н).

### 3.2.9. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью

Продукты горения, оставшиеся после реакции с водой (рис. 3.35), были смешаны с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и исследован с помощью РФА (рис. 3.36) [12].

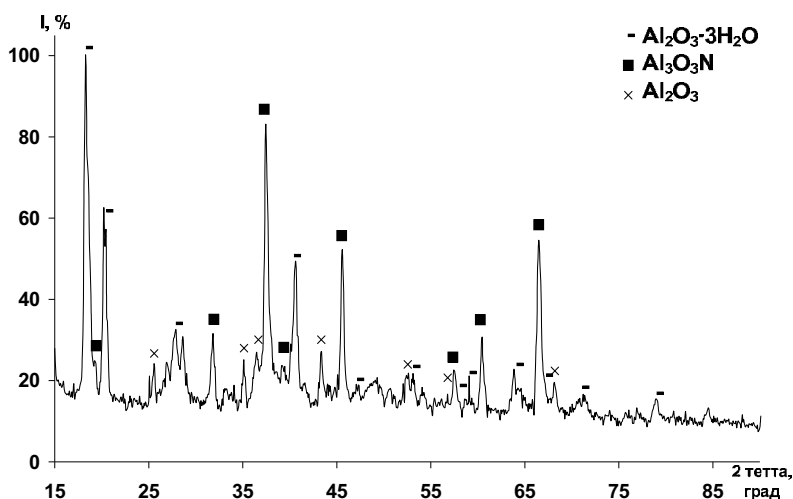


Рис. 3.36. Продукты взаимодействия в растворе щелочи осадка, обработанного водой (исходная смесь НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.))

После обработки щелочью фазовый состав существенно изменился: основной фазой является  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – продукт взаимодействия соединений алюминия с ионами  $\text{OH}^-$ , который не наблюдался в продуктах взаимодействия хромсодержащего образца с водным раствором щелочи. Наряду с гидратом оксида алюминия в продуктах взаимодействия с водой содержится большое количество оксинитрида алюминия: его основной рефлекс на рентгенограмме соответствует 90 %. В качестве примеси сохранилась также фаза альфа-оксида алюминия.

Таким образом, получаемые из смесей НП алюминия с НП молибдена прекурсоры являются устойчивыми к воздействию воды, в то время как к растворам щелочей устойчивы оказались только фазы оксида

и оксинитрида алюминия. Остаточный молибден, в свою очередь, частично растворяется в воде и полностью в щелочах, как и его соединение молибдат.

### 3.2.10. Получение спеченных образцов и их характеристики

Методом ГП были приготовлены два цилиндрических образца с одинаковым содержанием НП молибдена в исходной смеси (16,7 % мас.). Прекурсор для первого образца был получен сжиганием исходной смеси в стальном тигле с прерыванием горения. Второй образец был получен из прекурсора, приготовленного сжиганием на плоскости в свободнонасыпанном состоянии (коническая форма) с прерыванием горения раздавливанием массивными стальными пластинами. После прекращения доступа воздуха в стальной тигель в нем еще наблюдалось горение с сильным тепловым потоком, о чем свидетельствовало длительное (несколько минут) свечение тигля. В то время как при раздавливании пластинами прекращение процесса горения происходило в течение нескольких секунд. Согласно РФА, в составе продуктов горения в тигле 100%-й рефлекс относился к нитриду алюминия, а максимальный рефлекс молибдена имел на рентгенограмме интенсивность ~ 60 %. Продукты горения после раздавливания пластинами, согласно РФА, в своем составе имеют сравнимые количества нитрида алюминия и молибдена.

После соответствующей подготовки образцов их исследовали с помощью измерения микротвердости. Точки измерения микротвердости располагались хаотически по поверхности образца. Для первого образца проводили шесть измерений, результаты представлены в табл. 3.4 [12].

Таблица 3.4

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение в стальном тигле (6 измерений)*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	1323,2	13232,1	1256,8 ± 153,9	12568,3 ± 1538,8
2	1427,0	14269,5		
3	1147,0	11469,9		
4	1108,4	11084,4		
5	1108,4	11084,4		
6	1427,0	14269,5		

После статистической обработки полученных результатов оказалось, что среднее значение микротвердости составляет 12,6 ГПа, ошибка измерения ± 12 %.

Для второго образца было проведено пять измерений микротвердости, результаты представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение на плоской подложке*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , г/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	972,2	9721,5	1173,4 ± 139,5	11733,9 ± 1394,6
2	1323,2	13232,1		
3	1275,5	12755,3		
4	1108,4	11084,4		
5	1187,6	11875,9		

Согласно проведенным измерениям, микротвердость второго образца оказалась меньше, чем микротвердость первого, и составила 11,7 ГПа, ошибка измерения ± 12 %.

Значения микротвердости для обоих образцов выше, чем для образца, полученного из промежуточных продуктов горения смеси, содержащей порошок хрома. Необходимо отметить, что спеченные образцы являются композиционными материалами и для них характерен большой разброс по микротвердости.

Более высокая микротвердость первого образца, по-видимому, связана с более высоким содержанием нитрида алюминия в прекурсор, а более низкая микротвердость второго образца определяется более высоким содержанием остаточного молибдена.

Кажущаяся плотность образцов, наоборот, выше для второго образца – 3,0 г/см<sup>3</sup>, в то время как для первого она составляет 2,8 г/см<sup>3</sup>. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10<sup>4</sup> Ом).

При спекании в вакууме образцов на основе этих же прекурсоров были получены более пористые материалы с близкой по величине кажущейся плотностью: 2,0 г/см<sup>3</sup> и 1,9 г/см<sup>3</sup> для образцов, полученных из смеси, горевшей на плоскости, и из смеси, горевшей в тигле, соответственно. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10<sup>4</sup> Ом).



### 3.2.11. Структура поверхности спеченных образцов

Для получения спеченных молибденсодержащих материалов использовались исходные смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.). Спекание шихты с добавкой 3 % мас. НП никеля в качестве связки осуществлялось в условиях ГП (атмосфера – азот). После соответствующей подготовки поверхности спеченные образцы протравливались в 2 н растворе соляной кислоты [12].

Согласно РФЭС (табл. 3.6, 3.7), поверхности образцов неоднородны по составу: если в среднем в поверхности содержится 6,3 и 5,8 % мас. молибдена, т. е. в 2,5 раза меньше, чем в исходной шихте, то имеются включения, содержащие ~40 % мас. молибдена. На электронно-микроскопических снимках (рис. 3.37, 3.38) видны твердые (молибденсодержащие) включения на поверхности обоих образцов (белого цвета).

Таблица 3.6

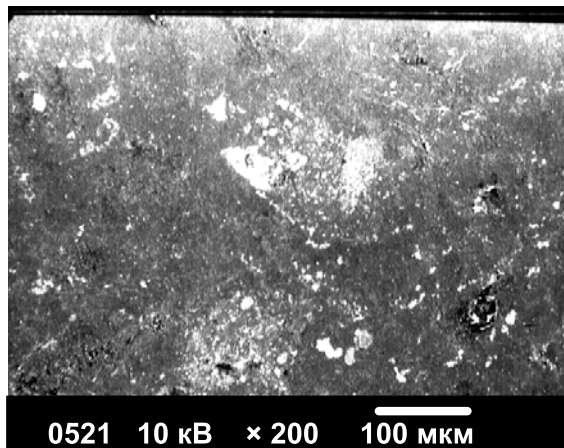
*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение в стальном тигле*

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Mo	Cl	Fe	Ni
Площадка	80,35	0,29	6,31	8,36	0,07	4,62
Кристаллит 1	46,98	0,16	42,64	0,40	0,32	9,50
Кристаллит 2	95,49	0,20	2,10	1,73	0,16	0,32

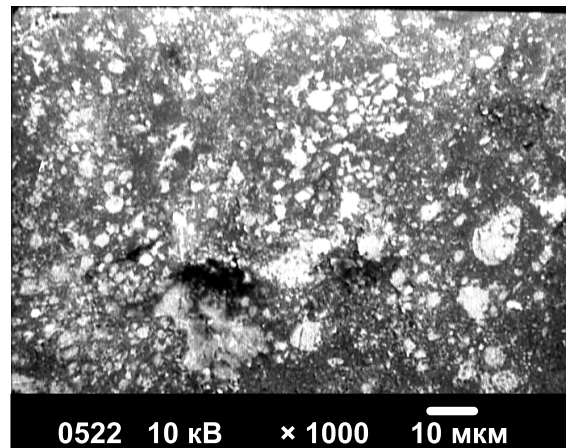
Таблица 3.7

*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.), горение на плоской подложке*

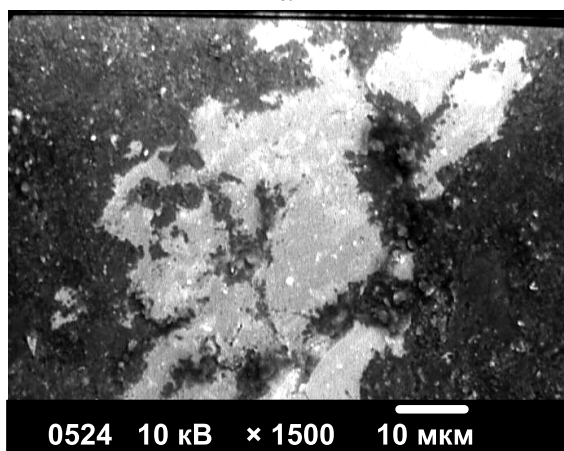
Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Mo	Cl	Fe	Ni
Площадка	85,79	0,00	5,77	3,62	0,44	4,38
Кристаллит 1	72,87	0,53	19,84	0,00	0,01	6,76
Кристаллит 2	46,00	1,18	37,59	0,00	1,07	14,16
Кристаллит 3	87,68	0,05	4,02	6,13	0,43	1,70
Кристаллит 4	51,87	1,35	37,22	0,00	0,75	8,81



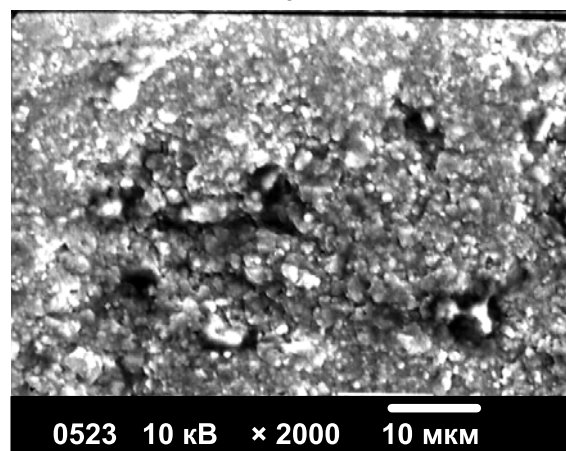
*a*



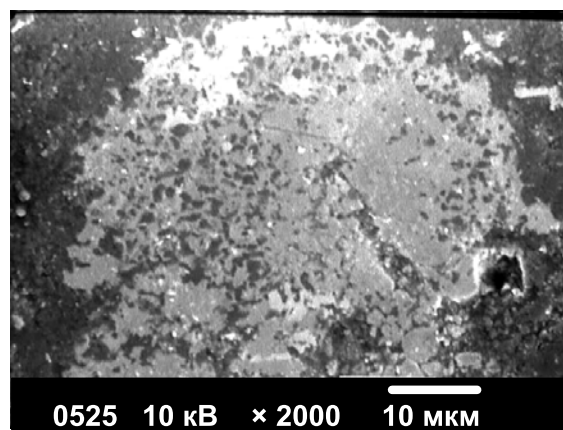
*б*



*в*

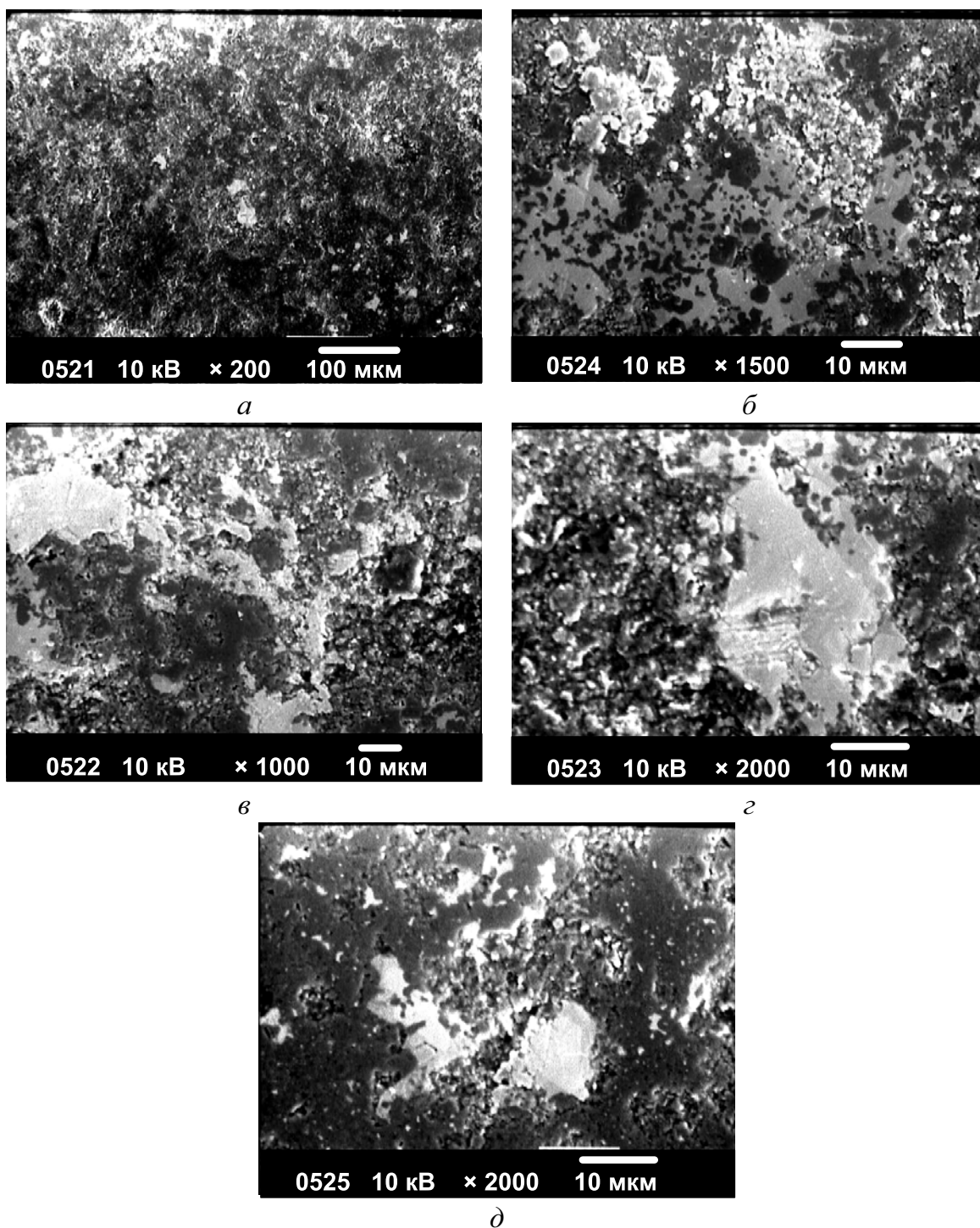


*г*



*д*

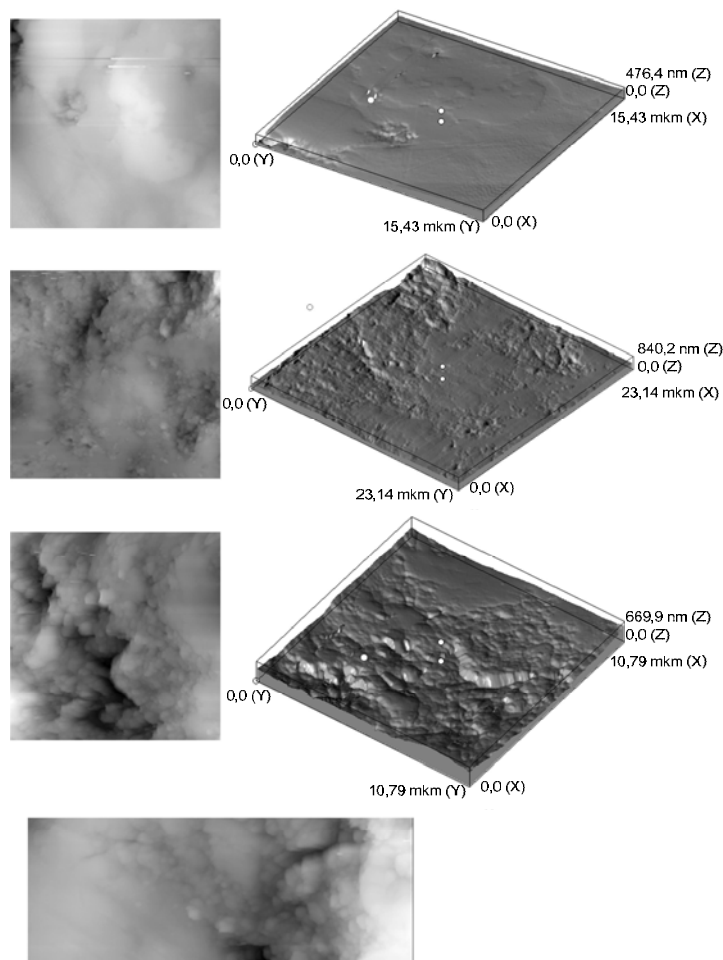
*Рис. 3.37. Микрофотографии спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения в стальном тигле смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)*



*Рис. 3.38. Микрофотографии спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения на плоской подложке смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)*

Образец промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.) в стальном тигле, согласно РФА (рис. 3.34), содержал больше нитрида алюминия и меньше остаточного алюминия в сравнении с продуктами горения этой же смеси на плоско-

сти (рис. 3.32, в), т. к. прерывание его горения происходило за более короткое время раздавливанием горячей смеси между стальными пластинами. В условиях ГП в первом случае получился менее пористый материал в сравнении с образцом, полученным из смеси, горевшей на плоской подложке.



*Рис. 3.39. Изображения поверхности спеченного материала, полученного ГП промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена (16,7 % мас.)*

Подтверждением результатов СЭМ является более высокая микротвердость первого (горевшего в тигле) образца, равная 12,6 ГПа, в сравнении с микротвердостью второго (горевшего на плоской подложке) спеченного материала, равной 11,7 ГПа.

### **3.2.12. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам**

После соответствующей обработки поверхности спеченного образца (исходная смесь с содержанием 16,7 % мас. НП молибдена) были проведены исследования рельефа его поверхности с помощью туннель-

ного микроскопа STM-2000. Согласно полученным результатам (рис. 3.39), в структуре поверхности присутствуют кристаллиты в виде выступов микронного размера: максимум приходится на 1,0–1,5 мкм (рис. 3.40, а). Основное количество фрагментов (до 98 %) имеют характерный размер < 3 мкм (рис. 3.40, б) [12].

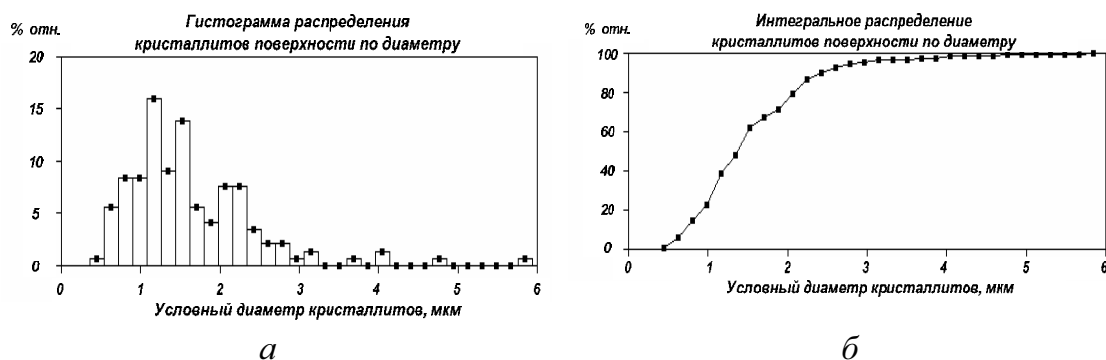
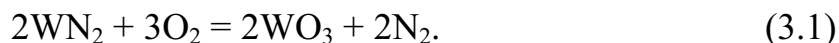


Рис. 3.40. Распределение фрагментов рельефа по размерам

### 3.3. Синтез нитрида алюминия в присутствии нанопорошка вольфрама

Для вольфрама известны следующие нитриды:  $WN_2$ ,  $W_2N$  и  $W_2N_3$ .  $WN_2$  образуется при нагревании ( $2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) металлического вольфрама в азоте. Его черно-коричневые кристаллы имеют кубическую гранецентрированную решетку и плотность  $5\text{ г/см}^3$ . В вакууме  $WN_2$  устойчив до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , но растворяется с выделением  $NH_3$  и окисляется кислородом воздуха:



Нагретый порошок вольфрама ( $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ) или  $WO_3$  ( $825\text{--}875\text{ }^\circ\text{C}$ ) взаимодействует с  $NH_3$  с образованием коричневого  $W_2N$ . Существование  $W_2N_3$  не имеет надежных доказательств [12].

Изучение процесса азотирования вольфрама показало, что нитриды образуются при использовании высокодисперсных порошков вольфрама с предварительным восстановлением оксидов на поверхности частиц водородом для последующего взаимодействия порошкообразного вольфрама с аммиаком. При  $400\text{ }^\circ\text{C}$  образуется нитрид состава  $W_2N$ . Необходимо отметить, что нитриды вольфрама относятся к нестехиометрическим соединениям-включениям с непрочными химическими связями. При нагревании в воздухе нитриды окисляются, гидролизуются и распадаются, устойчивы при нагревании в воздухе до  $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, нитриды вольфрама могут образовываться при горении в воздухе, но могут не сохраняться в конечных продуктах.

### 3.3.1. Характеристики исходного нанопорошка вольфрама

НП вольфрама получали с помощью электрического взрыва вольфрамового проводника при следующих условиях и параметрах [12]:

- зарядное напряжение емкостного накопителя энергии ( $U_0$ ) – 13,7 кВ;
- емкость накопителя энергии (С) – 2,25 мкФ;
- индуктивность разрядного контура установки (L) – 0,04 мкГ;
- длина взрываемого проводника (l) – 60 мм;
- диаметр взрываемого проводника (d) – 0,3 мм;
- удельная энергия, введенная в проводник ( $E/E_s$ ) – 0,45;
- удельная энергия дуговой стадии разряда ( $E_a/E_s$ ) – 0,78;
- среда – аргон;
- давление среды –  $1,5 \cdot 10^5$  Па.

Вольфрамовые проводники обладают низкой электропроводностью в сравнении с другими электротехническими металлами. Поэтому при электрическом взрыве происходит пробой продуктов электрического взрыва и зажигается электрическая дуга. На стадии взрыва проводника не удается передать ему значительную электрическую энергию. Основная часть энергии тратится на горение электрической дуги, но, как правило, на дуговой стадии происходит дополнительное диспергирование образовавшихся частиц.

НП вольфрама (рис. 3.41) состоит из сферических частиц диаметром 100 нм, имеются отдельные агломераты, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ)  $\sim 3,2$  м<sup>2</sup>/г.

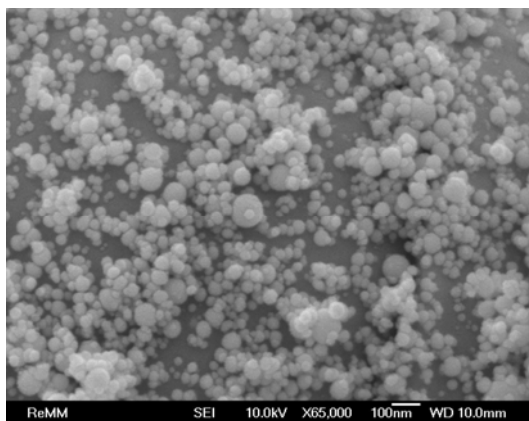


Рис. 3.41. Микрофотография НП вольфрама

Основной фазой НП вольфрама, согласно РФА, является  $\alpha$ -W, а во фракции мелких частиц присутствовал  $\beta$ -W.

### 3.3.2. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама

Исследуемые смеси (табл. 3.8) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

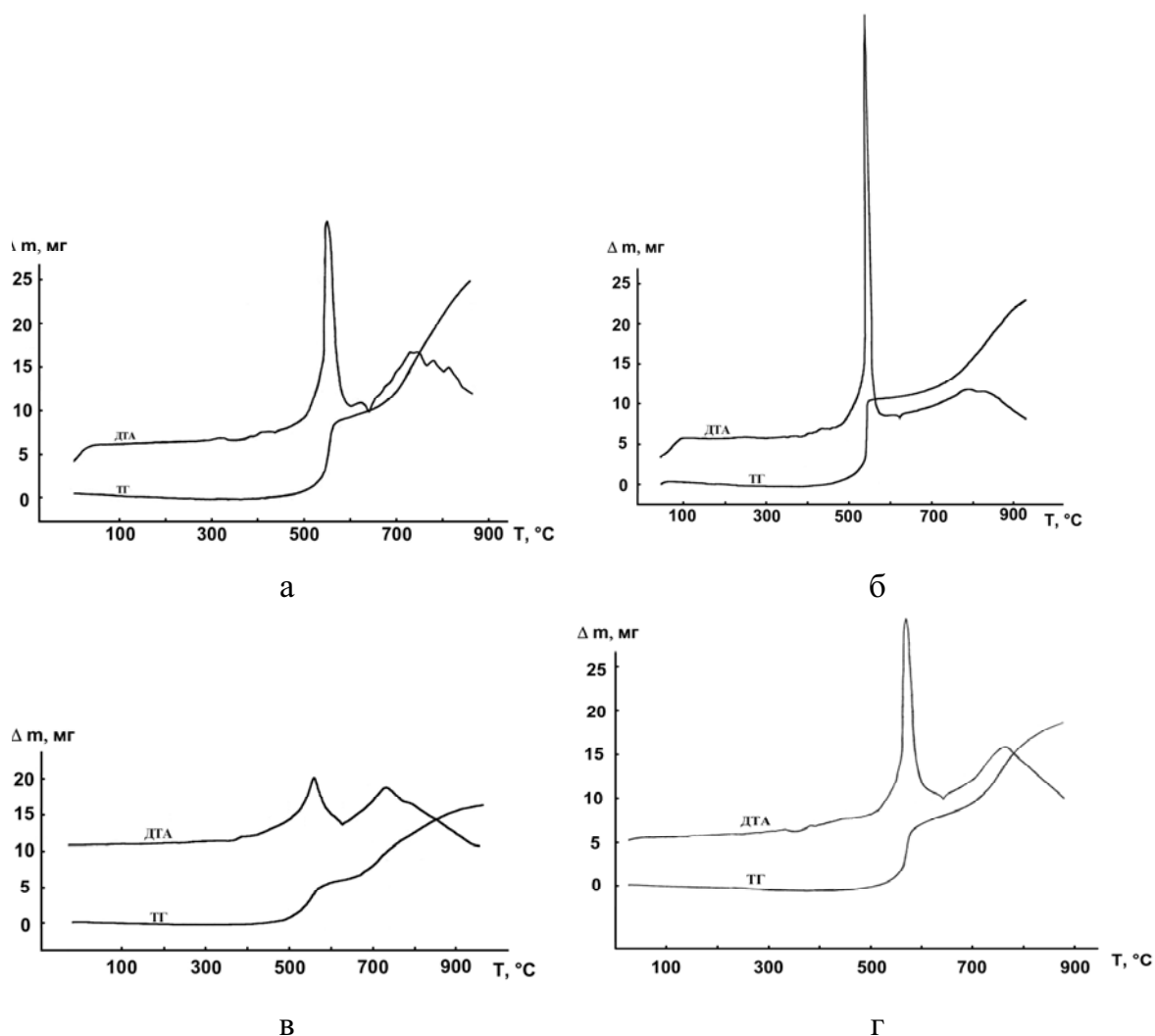


Рис. 3.42. Дериватогаммы смесей НП алюминия с НП вольфрама:  
а) образец 2; б) образец 3; в) образец 4; г) образец 1 (табл. 3.8).  
Масса навески ~ 50 мг, скорость нагрева 10 град/мин, атмосфера – воздух

Температура начала окисления ( $T_{н.о}$ ) НП алюминия составляла 400 °С, а НП вольфрама 320 °С. С ростом содержания НП вольфрама в смесях  $T_{н.о}$  не изменялась. Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 % мас. НП вольфрама, три параметра активности

из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе сначала окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

Таблица 3.8

*Состав исследуемых смесей НП алюминия и вольфрама  
и параметры их химической активности*

№ обр.	Состав образца, % мас.		$T_{н.о.}$ , °С	$\alpha$ , %	$V_{max}$ , % мас./с	$\Delta H/\Delta m$ , отн. ед.
	Al	W				
1	100,0	0,0	400	45,9	0,10	2,5
2	90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
3	83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
4	71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3
5	62,5	37,5	380	53,0	0,04	3,2
6	55,6	44,4	380	46,8	0,04	2,9
7	0,0	100,0	320	24,1	0,03	1,6

Дериватограммы для смесей НП алюминия с НП вольфрама приведены на рис. 3.42. Согласно ДТА исходных порошков и их смесей (рис. 3.42) и расчетам, параметры активности приведены в табл. 3.8 [12].

**3.3.3. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошков алюминия и вольфрама**

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 3.8) были подожжены в воздухе согласно принятой в работе методике. Процесс горения в воздухе НП вольфрама протекает медленно, с низкой степенью превращения, при невысоких температурах. Горение смесей было прервано при температуре  $> 2000$  °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 % мас. НП вольфрама, сгорал до конца [12].

**3.3.4. Характеристики спеков**

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков отделяли неразрушенные фрагменты и исследовали их характеристики с помощью СЭМ (рис. 3.43–3.48) и РФЭС (табл. 3.9).



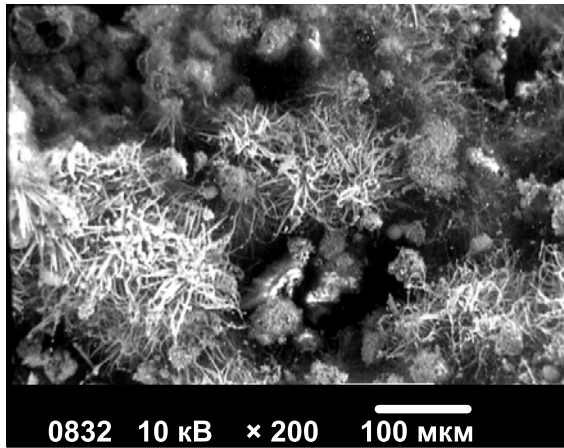
Таблица 3.9

## Результаты РФЭС вольфрамсодержащих образцов

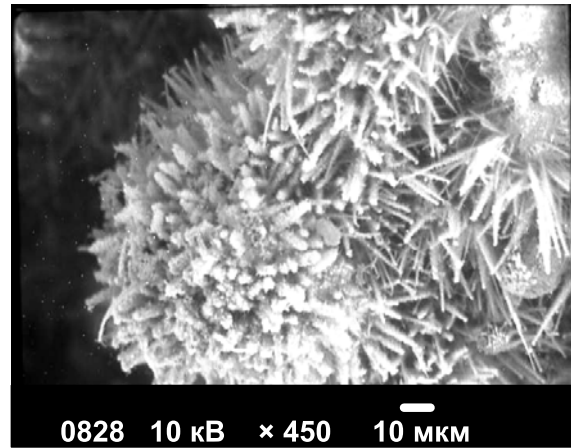
Исходный состав смеси	Форма частицы	Содержание элементов, % мас.		
		Al	W	Fe
1	2	3	4	5
Al 71,4 % мас. W 28,6 % мас. (полное горение)	площадка	94,15	4,55	1,30
	сферическая	93,97	4,45	1,58
	сферическая	95,30	3,77	0,94
	ломаная	96,04	2,62	1,34
	ломаная	95,47	3,73	0,80
Al 55,6 % мас. W 44,4 % мас.	площадка	89,37	8,70	1,93
	сферическая	74,52	25,48	0,00
	сферическая	90,83	5,46	3,71
	сферическая	70,57	26,65	2,78
	ломаная	91,86	6,40	1,75
	ломаная	91,14	8,61	0,24
Al 62,5 % мас. W 37,5 % мас.	площадка	91,39	6,71	1,90
	сферическая	94,13	5,06	0,81
	сферическая	87,57	11,13	1,31
	ломаная	93,00	6,31	0,69
	ломаная	86,31	11,44	2,19

Согласно результатам электронной микроскопии, промежуточные продукты горения смесей НП алюминия с НП вольфрама представляют собой пористые структуры, образованные спеками различной морфологии.

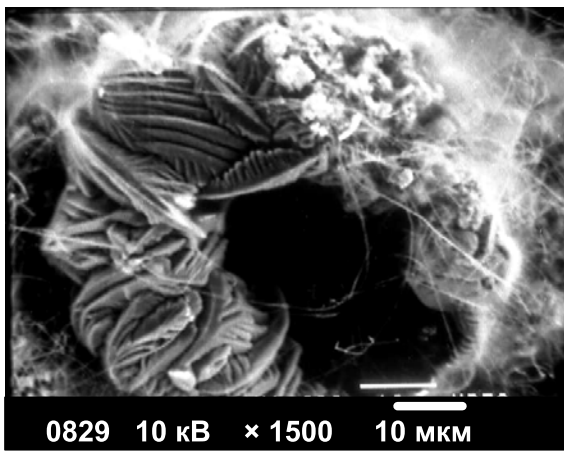
Промежуточные продукты горения НП алюминия с НП вольфрама (9,1 % мас.) состоят из различных по морфологии структур: сферические пористые образования (рис. 3.43, *г*) размером приблизительно 30 мкм, состоящие из кристаллитов до 1 мкм; пластинчатые спеки (рис. 3.43, *в*), образовавшиеся через жидкую фазу; а также сфероподобные структуры (рис. 3.43, *б*), состоящие из образованных через газовую фазу игольчатых кристаллов длиной до 50 мкм и толщиной до 5 мкм. Пространство между ними заполнено тонкими (до 0,1 мкм) игольчатыми кристаллами длиной до 30 мкм (рис. 3.43, *д*) и спеками, состоящими из микронных частиц.



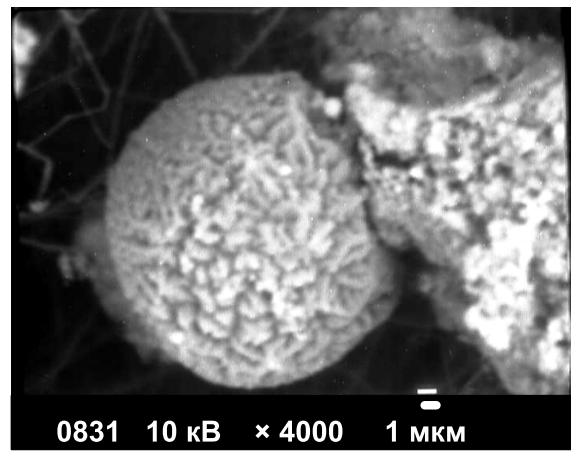
*a*



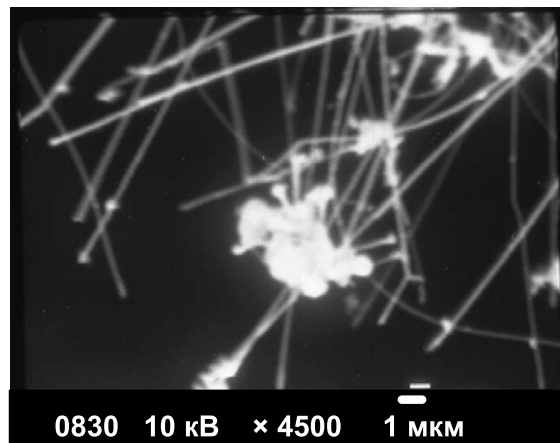
*б*



*в*



*г*

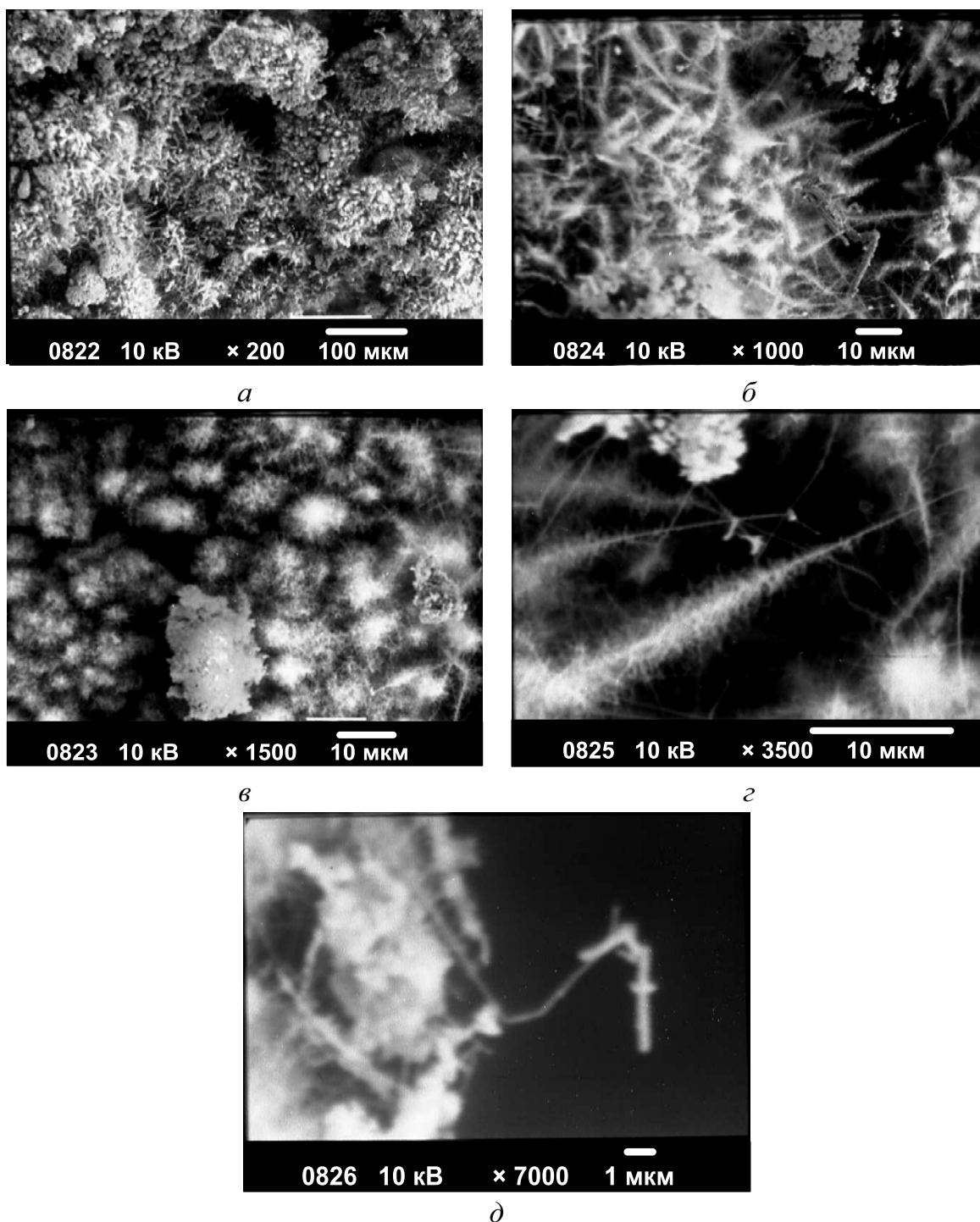


*д*

*Рис. 3.43. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (9,1 % мас.)*

Особый интерес представляют нитевидные кристаллы, состоящие из нитридов алюминия. Согласно полученным результатам, их максимальный выход наблюдается для состава, содержащего 16,7 % мас. вольфрама. Кроме того, в его составе обнаружены двухуровневые нитевидные

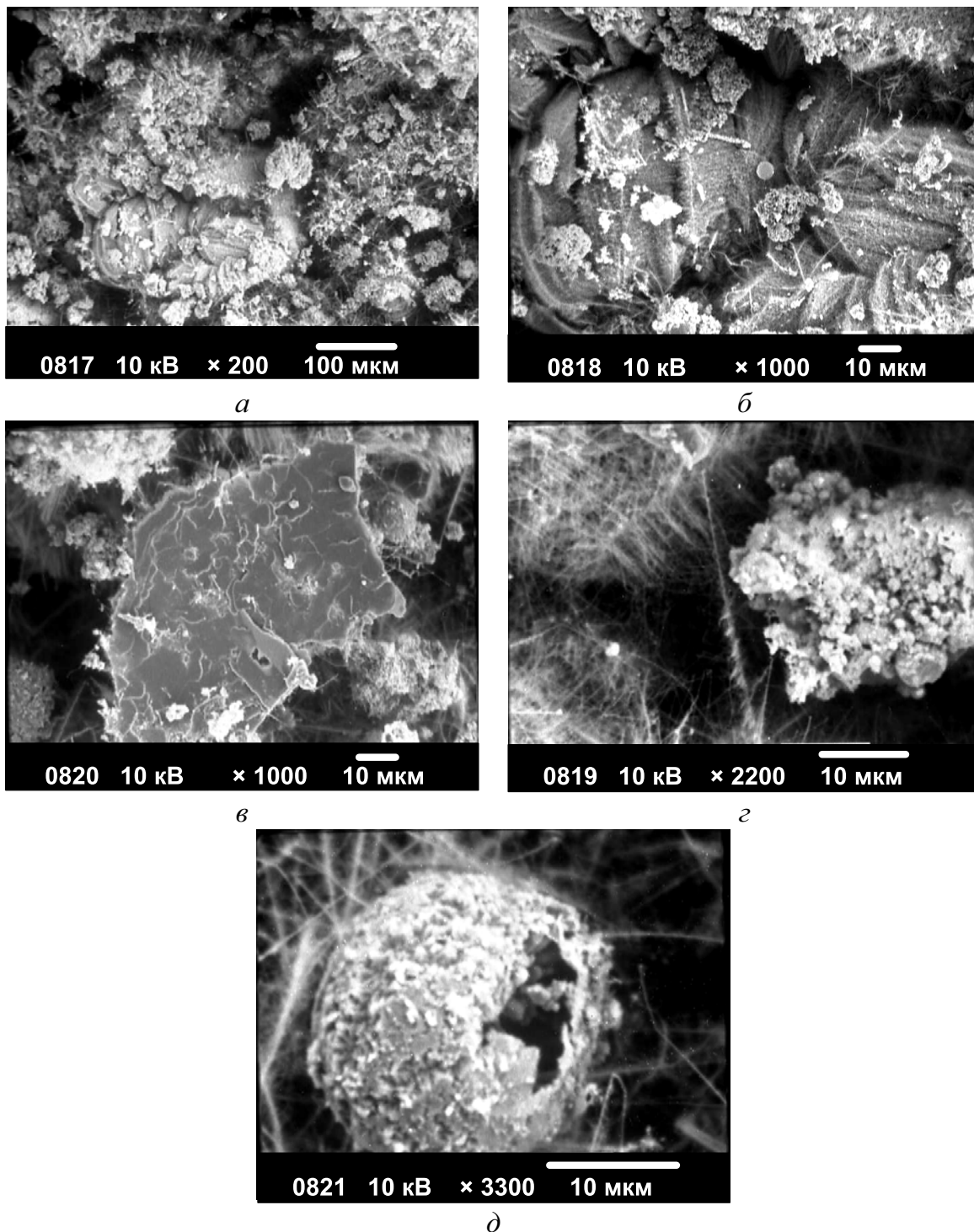
кристаллы: на кристаллы диаметром 0,1–0,5 мкм и длиной 10–30 мкм в перпендикулярном направлении были осаждены кристаллы диаметром < 0,1 и до 5 мкм в длину (рис. 3.44, а–д).



*Рис. 3.44. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (16,7 % мас.)*

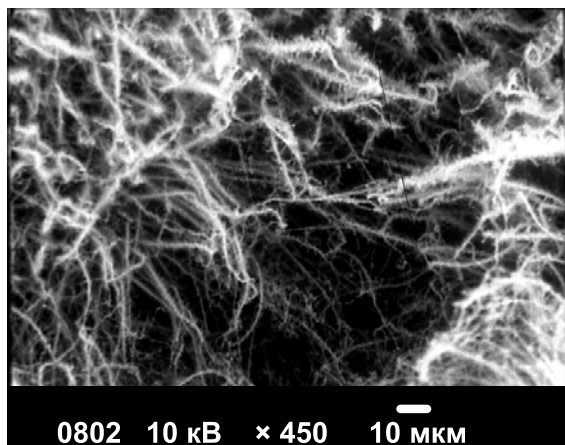
Образец промежуточных продуктов горения НП алюминия с НП вольфрама (28,6 % мас.) состоит в основном из пластинчатых структур,

образованных из жидкой фазы (рис. 3.45, *а-в*). В пространстве между ними находятся спекшиеся микронные частицы и нитевидные кристаллы (рис. 3.45, *г*), а также встречаются полые сферические частицы (рис. 3.45, *д*) размером приблизительно 15 мкм.

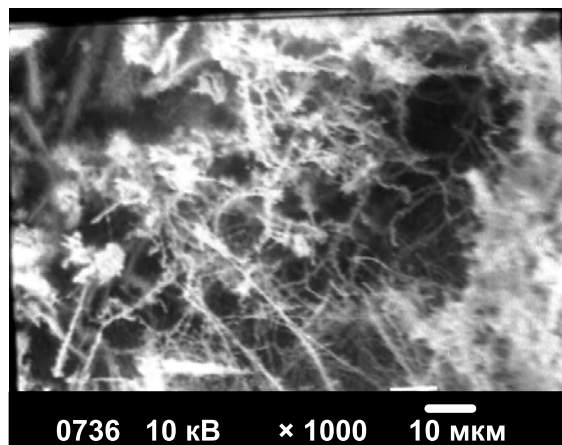


*Рис. 3.45. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (28,6 % мас.)*

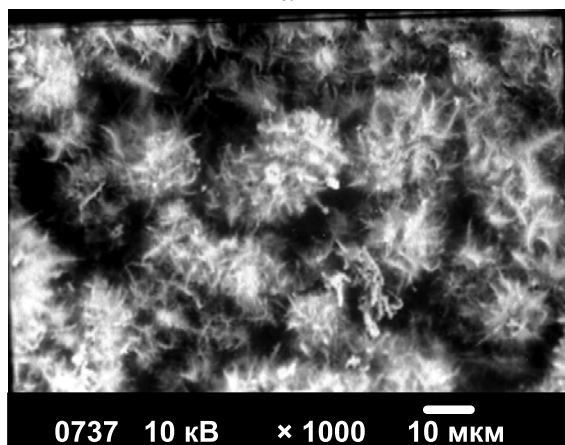
Образец того же состава, горение которого не прерывали, состоит из нитевидных кристаллов, как хаотически расположенных (рис. 3.46, *a*, *б*, *д*), длиной до 50 мкм и толщиной ~ 1 мкм, так и организованных в сфероподобные структуры (рис. 3.46, *в*, *г*, *е*), размер которых составляет 10–30 мкм.



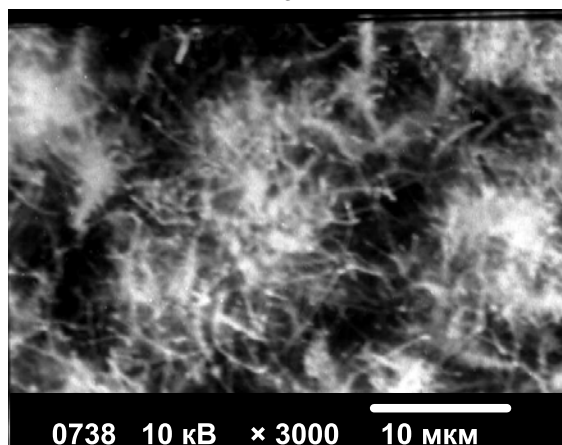
*a*



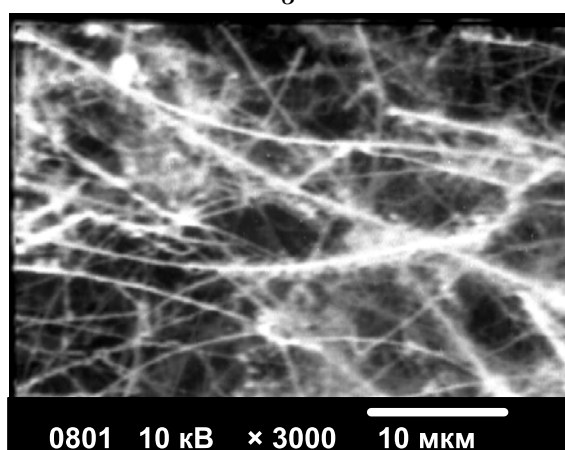
*б*



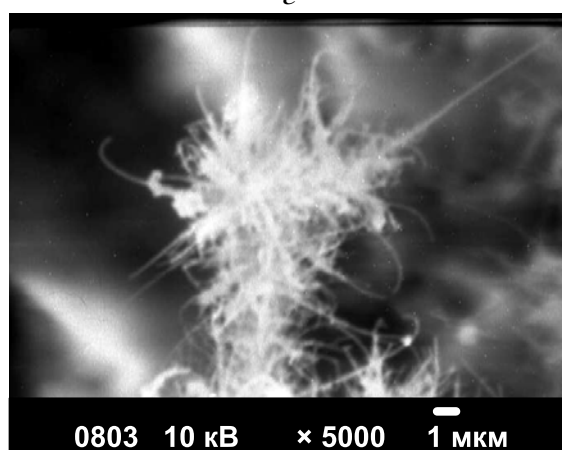
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 3.46. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия и вольфрама (28,6 % мас.)

Основу образца промежуточных продуктов горения НП алюминия с НП вольфрама (37,5 % мас.) составляют рыхлые сферические частицы (рис. 3.47, а–е), поверхность которых покрыта короткими (до 1 мкм) нитевидными кристаллами. В образце присутствуют также спеки, состоящие из микронных частиц (рис. 3.47, д), и нитевидные кристаллы (рис. 3.47, з).

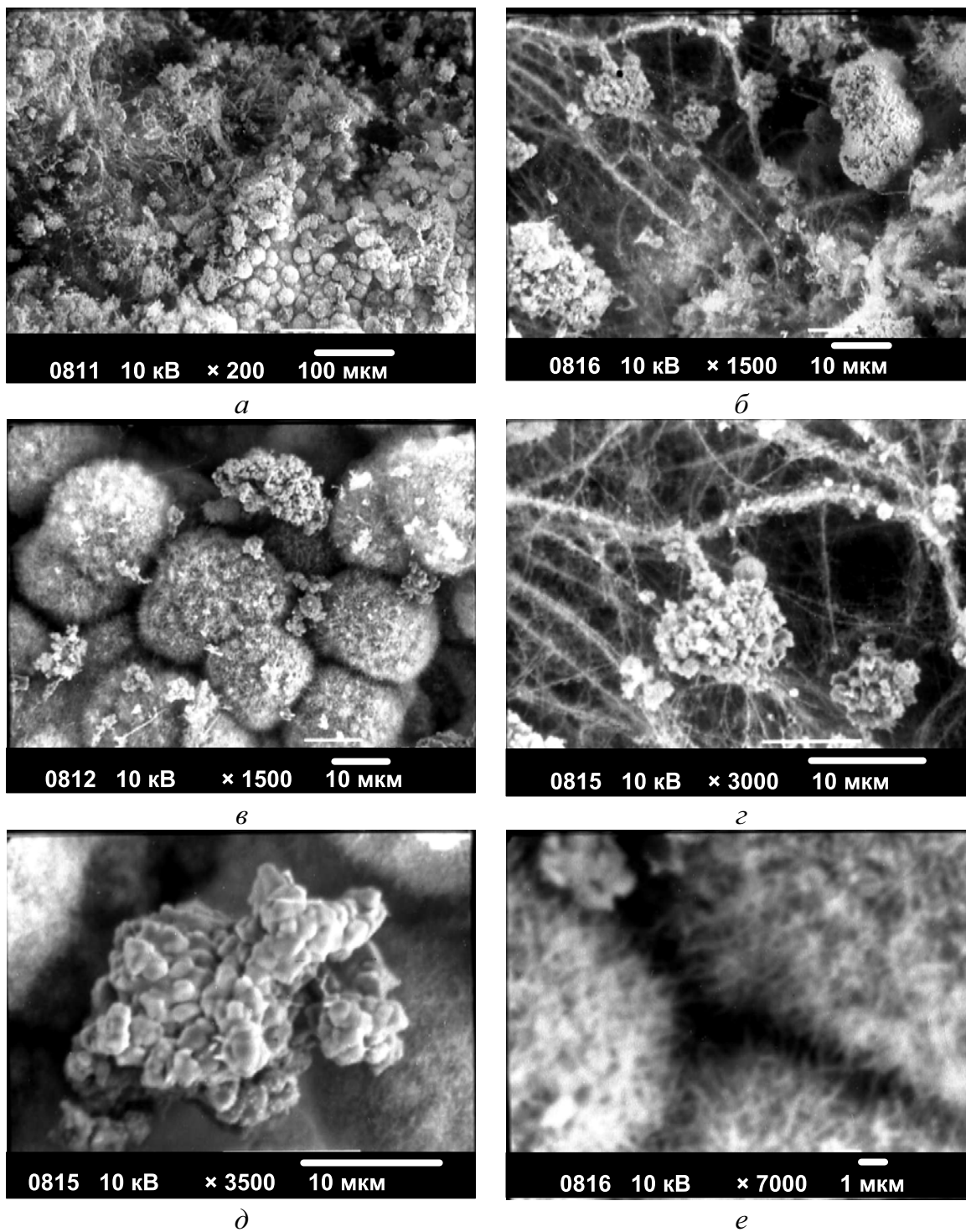
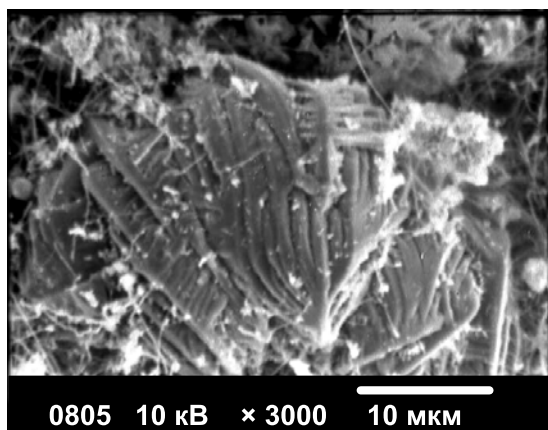
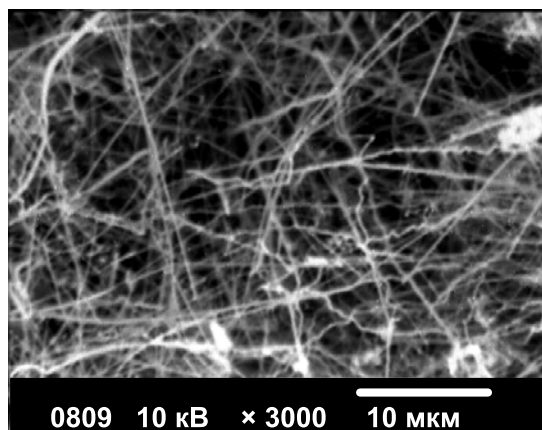


Рис. 3.47. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (37,5 % мас.)

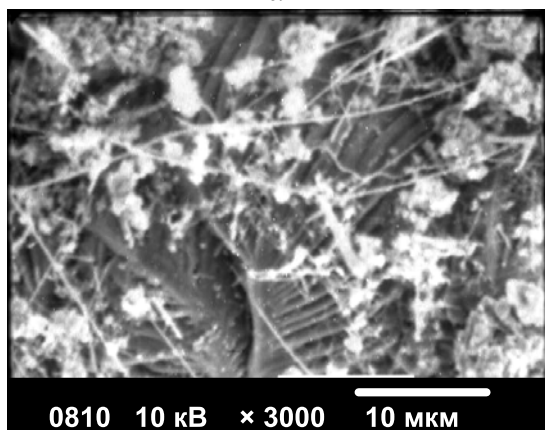
В промежуточных продуктах горения НП алюминия с НП вольфрама (44,4 % мас.) содержатся в равной степени как образованные из жидкой фазы пластинчатые структуры (рис. 3.48, *а, в*), так и игольчатые кристаллы, осажженные в результате газозавных реакций (рис. 3.48, *б, г, е*).



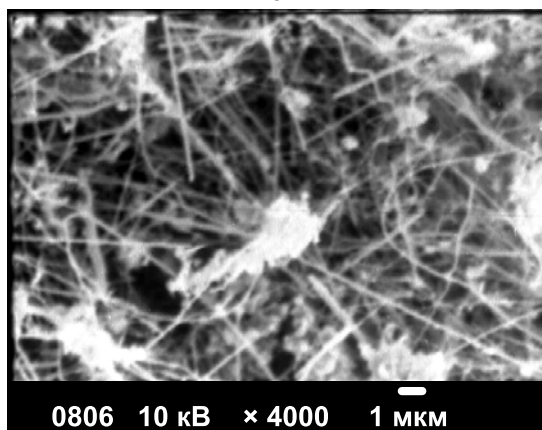
*а*



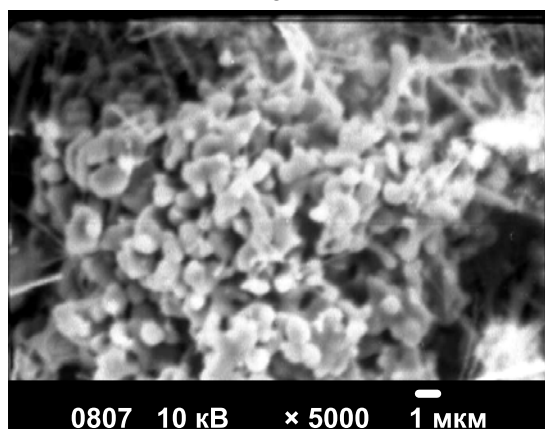
*б*



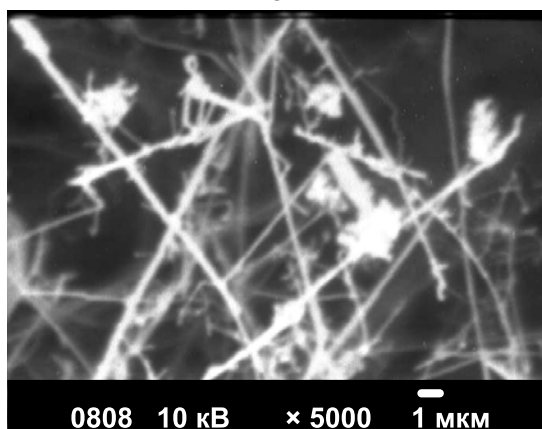
*в*



*г*



*д*



*е*

*Рис. 3.48. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (44,4 % мас.)*

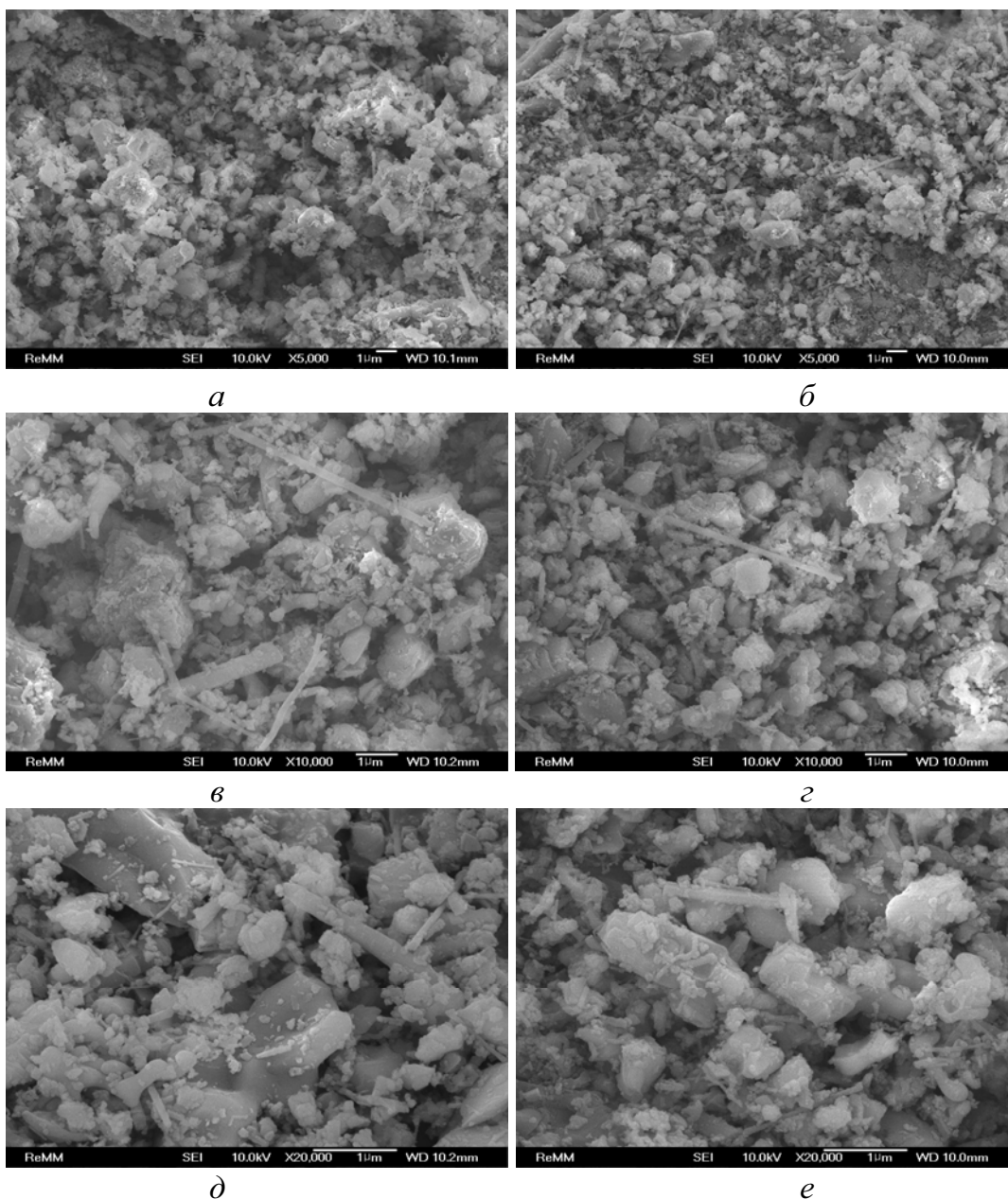
В продуктах присутствуют спеченные сферические частицы, вероятнее всего, окисленные исходные НП, как результат недостаточно высокой температуры в зоне реакции вследствие присутствия большого количества тугоплавкого металла (44,4 % мас.).

### **3.3.5. Характеристики дезагрегированных продуктов**

Полученные продукты представляли собой легкоразрушаемые спеки, которые были дезагрегированы в ступе и исследованы с помощью СЭМ (рис. 3.49–3.55) [12].

При полном сгорании смеси НП алюминия с НП вольфрама (28,6 % мас.) полученные дезагрегированные продукты неоднородны по структуре: присутствуют отдельные фрагменты размером  $< 10$  мкм, построенные из кристаллитов с размером  $< 1$  мкм (рис. 3.49, *a*). Кроме того, присутствуют крупные спеченные частицы с неровными краями, на поверхности которых имеются мелкие агломераты (2–3 мкм). Из-под слоя мелких продуктов выступает ребристая поверхность крупной частицы (рис. 3.49, *b*). При большем увеличении видно, что продукты имеют высокую пористость, их объемная структура сформирована за счет спекания отдельных частиц с характерным размером  $< 2$  мкм, находящихся на начальной стадии спекания (рис. 3.49, *в*). Практически отсутствуют игольчатые кристаллы. Некоторое количество частиц микронного размера с негладкой поверхностью сохранили сфероподобную форму (рис. 3.49, *г*). Субмикронные частицы, из которых состоят продукты, имеют невыраженную огранку, отдельные игольчатые кристаллы имеют толщину от 0,3 до 0,1 мкм и длину  $< 5$  мкм. При большем увеличении (рис. 3.49, *д*, *е*) видно, что на поверхности субмикронных частиц имеются плоские кристаллиты с невыраженной огранкой. Встречаются лишь отдельные игольчатые кристаллы. Действительно, согласно РФЭС (табл. 3.9), поверхность спека обеднена вольфрамом: максимальное содержание вольфрама в поверхности составляет 4,6 % мас., в то время как в исходных смесях содержание вольфрама составляло 28,6 % мас. Согласно обзорному и поточечному РФЭС, данные анализов не различаются и находятся в пределах 2,6–4,6 %.





*Рис. 3.49. Микрофотографии продуктов сгорания смеси  
НП алюминия и вольфрама (28,6 % мас.)*

Образующиеся при горении смеси НП алюминия с НП вольфрама (9,1 % мас.) продукты представляют собой крупные частицы ( $> 30$  мкм), на поверхности которых находятся рыхлые продукты окисления в виде агломератов размером  $< 3$  мкм. На отдельных участках агломератов имеются выступы в виде направленных ребер длиной  $\sim 10$  мкм (рис. 3.50, б). На поверхности имеются игольчатые кристаллы длиной  $< 5$  мкм. В продуктах присутствуют частицы с относительно гладкой поверхностью, неправильной формы, с характерным размером  $0,5\text{--}2,0$  мкм (рис. 3.50, а). В то же время есть участки спеков, где имеются осколки игольчатых кристаллов длиной до 3 мкм и диаметром  $< 0,3$  мкм. При большем увеличении

(рис. 3.50, в, з) видно, что  $> 50\%$  частиц имеют характерный размер  $< 0,5$  мкм, причем часть из них образуют спеки размером  $< 1$  мкм. В спеке присутствуют сфероидальные частицы диаметром  $< 0,3$  мкм. Дезагрегированные продукты горения содержат частицы с гладкой поверхностью (размер  $< 1$  мкм), построенные из плоских кристаллов с невыраженной огранкой. Другой составляющей продуктов являются частицы размером  $< 0,2$  мкм. Присутствуют также игольчатые кристаллы толщиной  $< 0,1$  мкм и длиной  $< 2$  мкм (рис. 3.50, д). В продуктах также есть столбчатые структуры из плоских кристаллитов с зарождающейся огранкой (рис. 3.50, е).

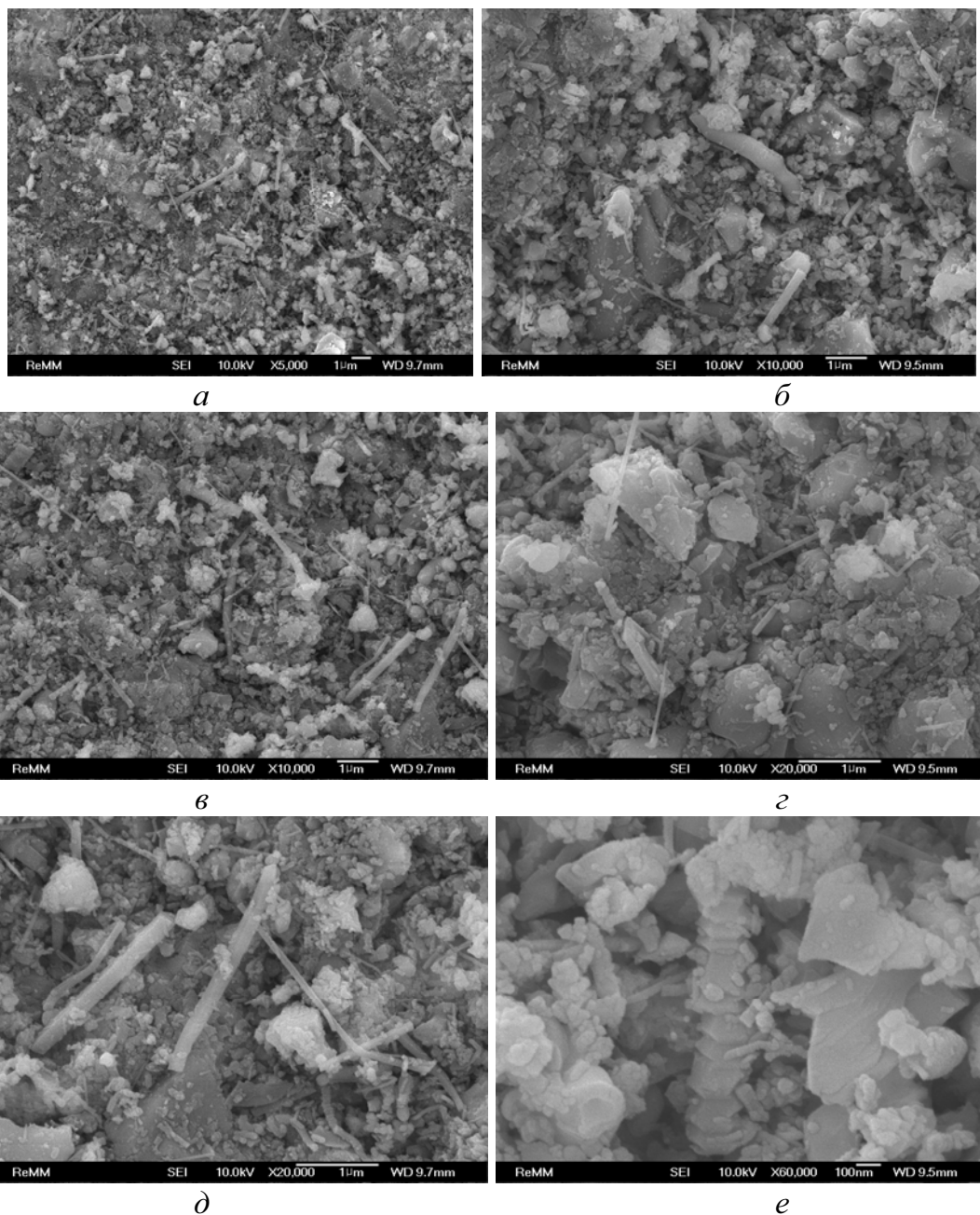
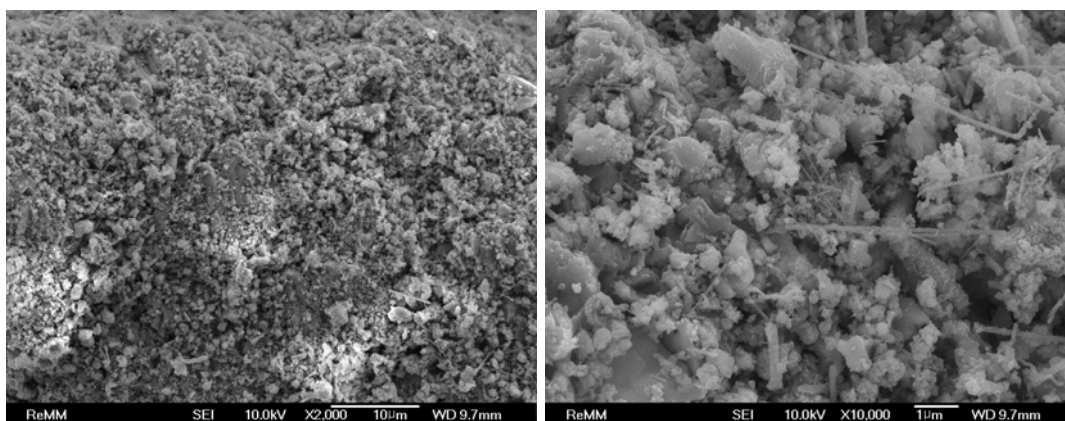


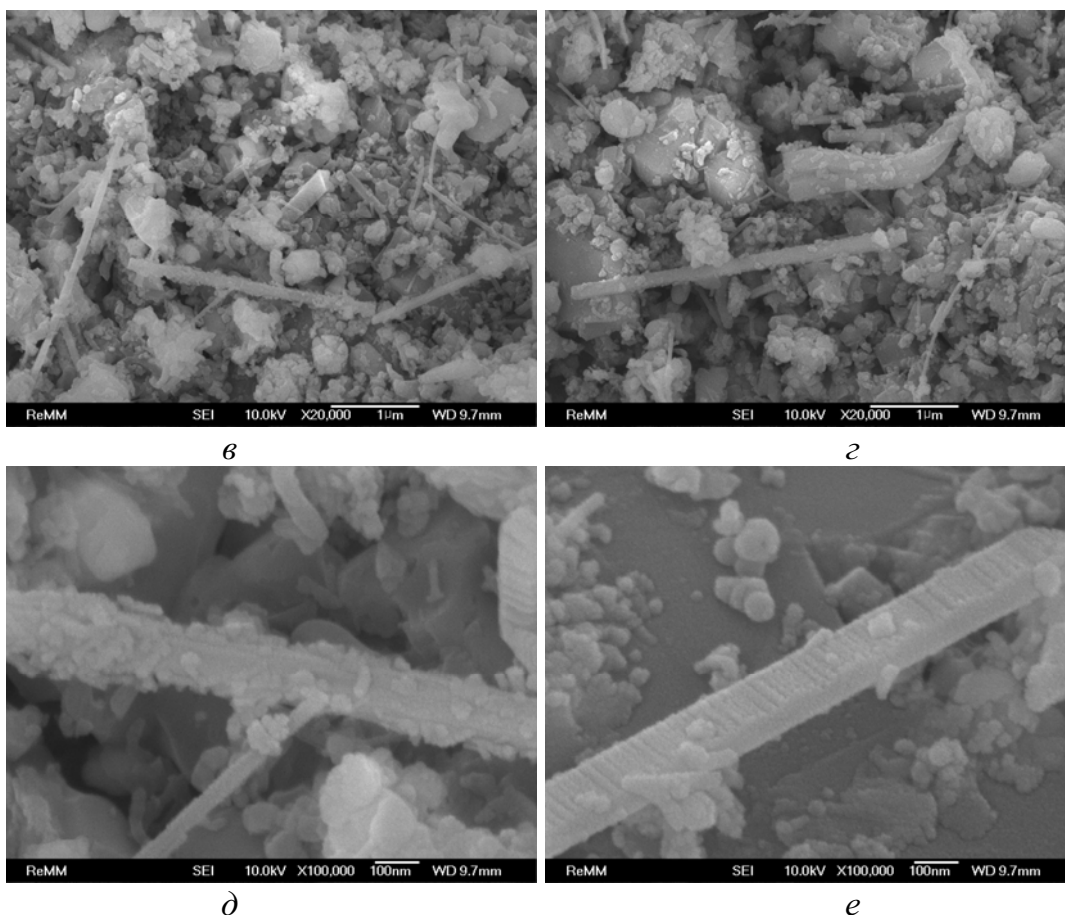
Рис. 3.50. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (9,1 % мас.)

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.) представляют собой крупные частицы с гладкой поверхностью, которые имеют трещины, ребра и мелкие поры. На поверхности крупных частиц имеются мелкие бесформенные спеки размером  $< 3$  мкм, сферические частицы диаметром 1–2 мкм, осколки игольчатых кристаллов. В значительном количестве присутствуют частицы, имеющие диаметр  $< 1$  мкм (рис. 3.51, *а*). Среди микронных агломератов и частиц имеются спеченные структуры размером  $< 0,5$  мкм, неправильной формы. В то же время имеются сфероидальные частицы диаметром 1 мкм и менее. На поверхности присутствуют игольчатые кристаллы длиной 2–3 мкм (рис. 3.51, *в*). На крупных частицах, имеющих гладкую поверхность, и между ребрами находятся спеки субмикро- и наночастиц, не имеющих огранки и определенной формы: имеются отдельные сфероиды, игольчатые кристаллы толщиной  $< 100$  нм и длиной  $< 5$  мкм (рис. 3.51, *б*). При большем увеличении (рис. 3.51, *г*) видны частицы с огранкой и с равномерно распределенными границами между кристаллитами. Длина ограненных частиц  $> 0,5$  мкм, ширина 0,2 мкм, толщина 0,1 мкм. Необходимо отметить, что представленные на снимке игольчатые кристаллы имеют негладкую поверхность, покрыты наростами нанометрового диапазона. При большем увеличении (рис. 3.51, *д*) видно, что наросты на игольчатых кристаллах представляют собой кристаллиты длиной 50–70 нм и шириной 20–30 нм. Некоторые игольчатые кристаллы имеют огранку, например, длина кристалла  $> 1,5$  мкм, толщина 100 нм, на одной из граней по всей длине имеются перпендикулярные его оси линейные углубления, чередующиеся через 10–20 нм (рис. 3.51, *е*).



*а*

*б*



*Рис. 3.51. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (16,7 % мас.)*

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (28,6 % мас.) представлены в виде мелких агломератов размером  $< 2$  мкм, фрагментов игольчатых кристаллов, нанесенных на поверхность более крупных агломератов ( $\sim 10$  мкм). Среди частиц неправильной формы присутствуют сфероподобные пористые частицы  $< 1$  мкм (рис. 3.52, б). При большем увеличении (рис. 3.52, а) видно, что в дезагрегированных продуктах имеется много обломков тонких игольчатых кристаллов толщиной  $< 0,5$  мкм и длиной до 10 мкм. Ограниченные частицы отсутствуют. Дальнейшее увеличение (рис. 3.52, в) показало, что микронного размера агломераты состоят из более мелких субмикронных частиц, разделенных между собой границами: межкристаллитными границами, шейками и сросшимися плоскими кристаллами. Под слоем мелких дезагрегированных продуктов горения выступают ребра более крупных частиц неправильной формы (1–3 мкм) (рис. 3.52, г). При более детальном рассмотрении (рис. 3.52, д) видно, что продукты горения состоят из агломератов нанометрового размерного диапазона ( $< 0,1$  мкм), обломки игольчатых кристаллов также имеют

толщину  $< 0,1$  мкм при длине  $\sim 1$  мкм. Имеются отдельные сфероподобные частицы, но ограненные частицы отсутствуют. Под слоем мелких и пористых продуктов горения наблюдаются более крупные частицы с гладкой поверхностью, имеющие характерный размер  $\sim 1$  мкм. Присутствуют и субмикронные сфероподобные частицы (рис. 3.52, e).

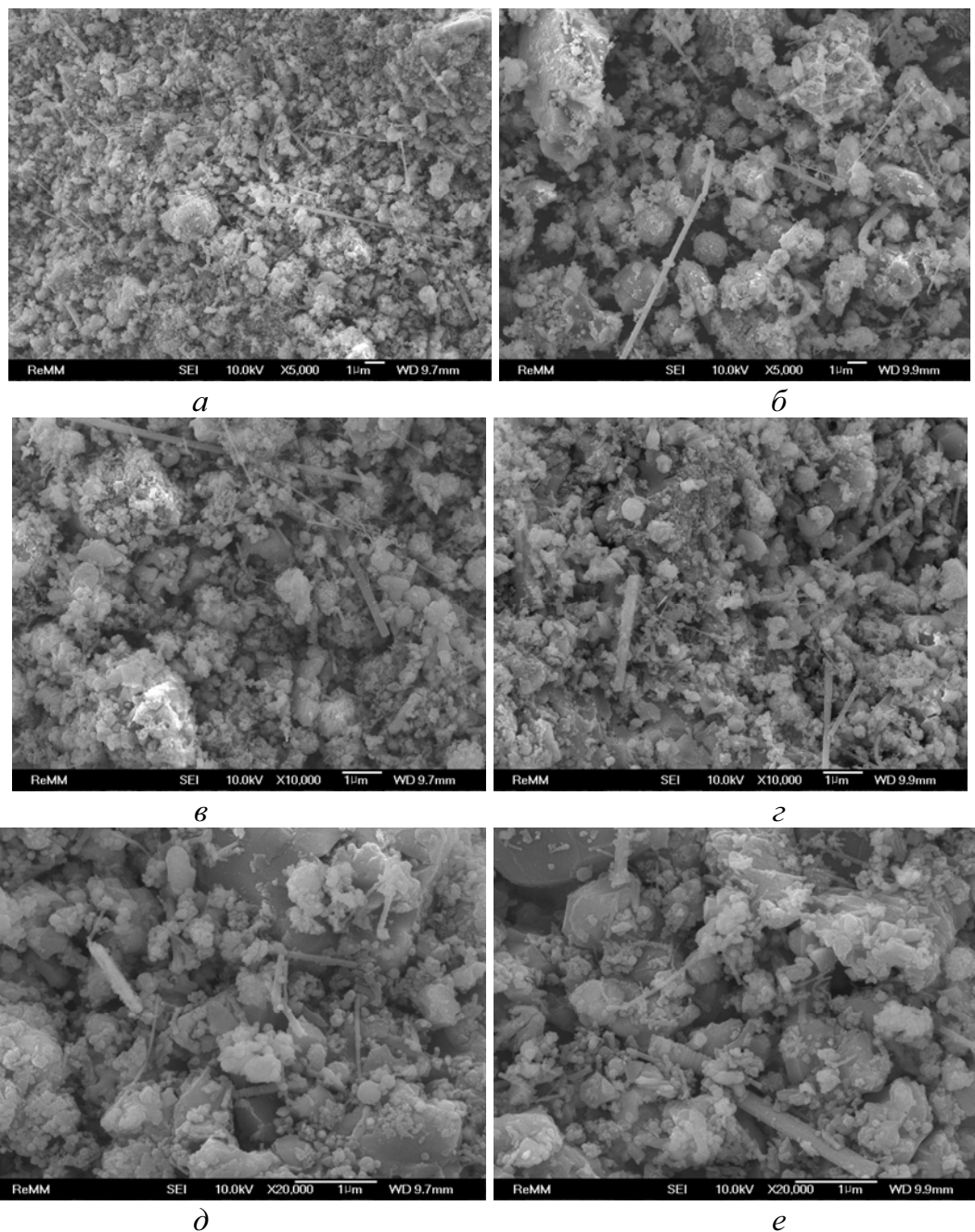
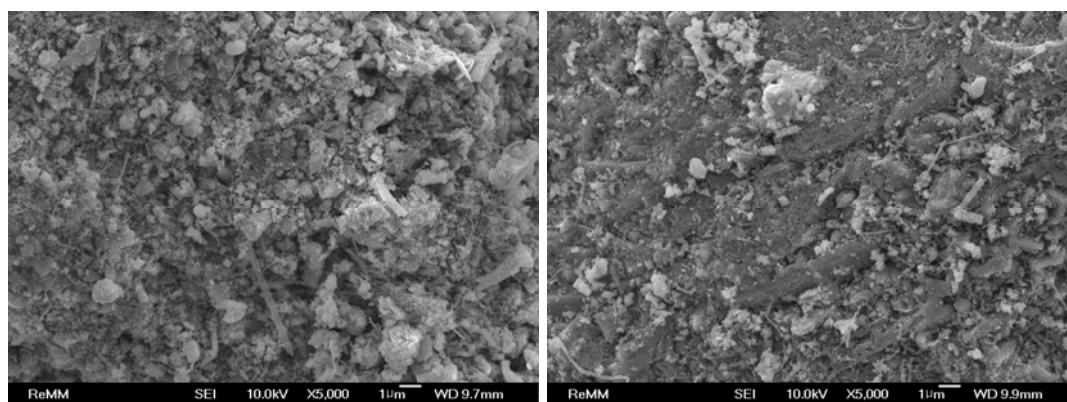


Рис. 3.52. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (28,6 % мас.)

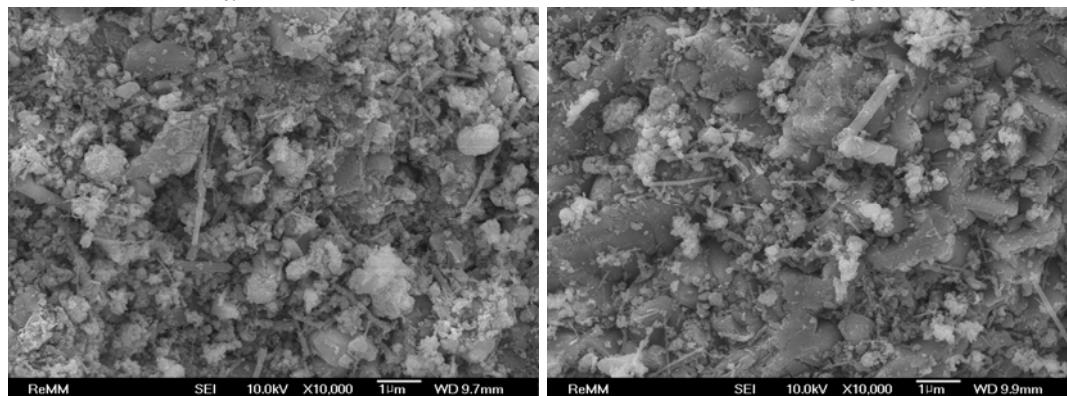
На обзорных снимках промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (37,5 % мас.) представлены пористые агломе-

раты с характерным размером  $< 3$  мкм (рис. 3.53, *а*), присутствуют осколки игольчатых кристаллов, и под слоем агломератов просматриваются плоские спеченные структуры  $\sim 10$  мкм. Имеются также спеки, на поверхности которых присутствуют дендритоподобные рисунки в виде протяженных выступов. Данные спеки имеют пористую структуру и построены из фрагментов размером 3–5 мкм, разделенных между собой промежутками с более высокой пористостью (рис. 3.53, *б*). Наряду с бесформенными агломератами в продуктах имеются ограненные частицы размером 1 мкм и менее и обломки игольчатых кристаллов диаметром  $< 0,3$  мкм и длиной  $< 5$  мкм (рис. 3.53, *а*). Продукты горения состоят из большого количества субмикронных частиц и из коротких обломков игольчатых кристаллов (рис. 3.53, *в*). В то же время образующиеся фрагменты с гладкой поверхностью микронного размера, согласно рис. 3.53, *г*, разделены между собой трещинами и порами, отдельные частицы имеют ребра и грани. При большем увеличении (рис. 3.53, *д*) видно, что спеки состоят из субмикронных и наноразмерных фрагментов. В большом количестве в продуктах присутствуют короткие осколки игольчатых и нитевидных кристаллов диаметром  $< 0,2$  мкм и длиной  $< 1$  мкм. На поверхности спека находятся частицы ( $< 1$  мкм) и их агрегаты ( $< 0,5$  мкм) с большим количеством осколков игольчатых кристаллов (рис. 3.53, *е*). На поверхности фрагментов спеков видны грани и ребра, их структура однородна и не содержит поры.



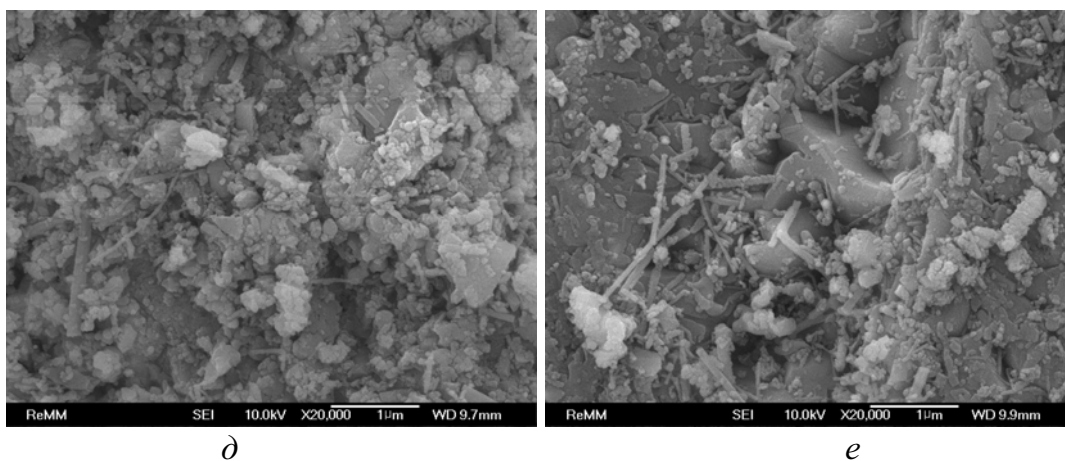
*а*

*б*



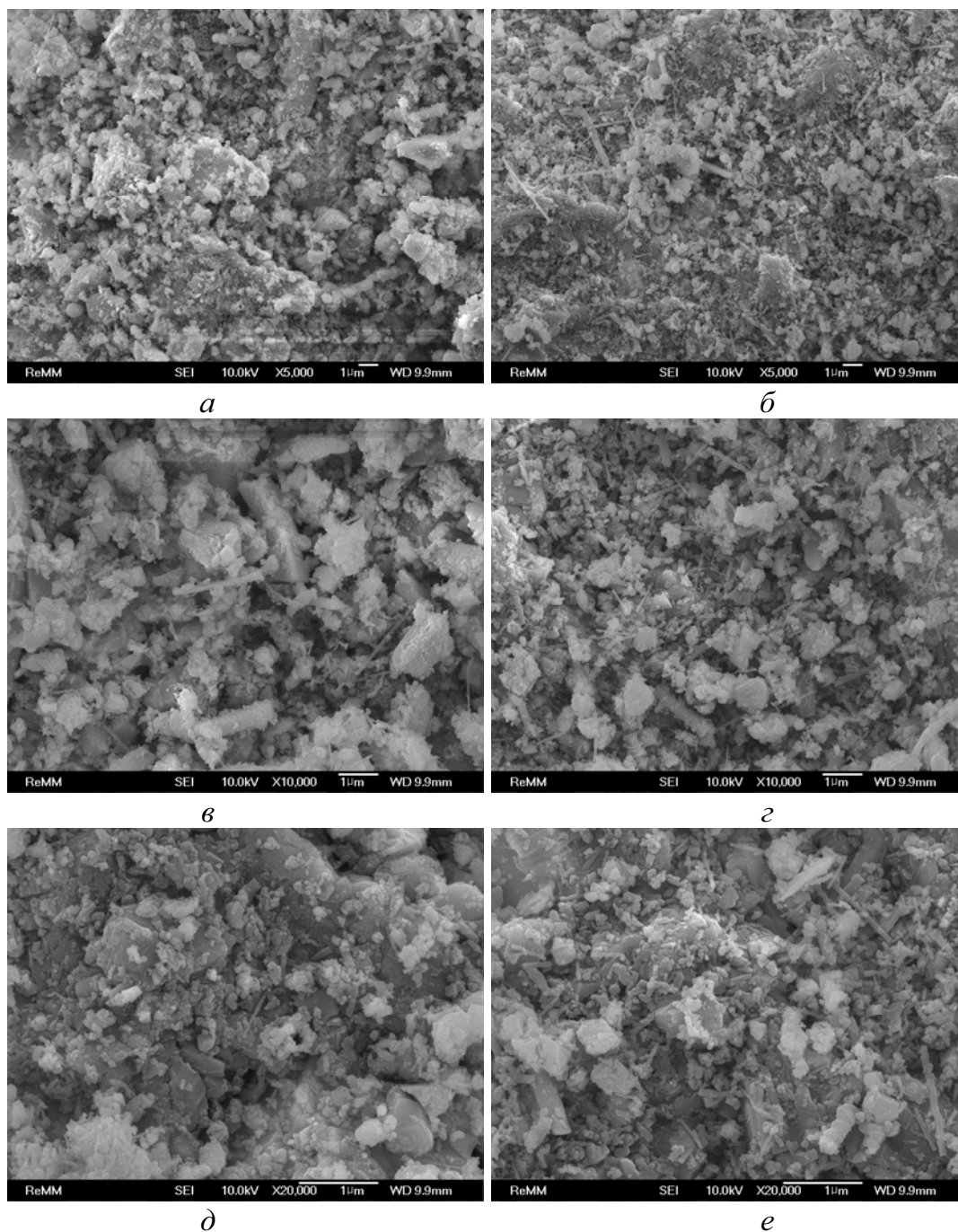
*в*

*г*



*Рис. 3.53. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (37,5 % мас.)*

В дезагрегированных промежуточных продуктах горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (44,4 % мас.) присутствуют спеки размером  $\sim 50$  мкм, которые при относительно небольшом увеличении имеют вид менее пористых структур, в сравнении с предыдущими образцами продуктов горения. Спеки состоят из отдельных бесформенных агломератов размером  $< 5$  мкм, видны поры (1–2 мкм), но отсутствуют игольчатые кристаллы. Другие спеки, кажущиеся более монолитными, состоят из фрагментов размером 5–10 мкм. В поверхности спеков имеются короткие ( $< 5$  мкм) игольчатые кристаллы. При дальнейшем их рассмотрении (рис. 3.54, а) видно, что имеются более крупные спеки до 3–5 мкм, структуры размером порядка 1 мкм и субмикронные частицы. На поверхности спеков и в поровом пространстве видны игольчатые кристаллы (рис. 3.54, б). В структуре спеков (рис. 3.54, в, г) имеются частицы с огранкой (ребра, грани, вершины) размером 1–2 мкм. В небольшом количестве присутствуют короткие ( $< 2$  мкм) игольчатые кристаллы. Наиболее крупные спеки и частицы имеют характерный размер  $< 1$  мкм. Структурные фрагменты спеков в основном являются субмикронными (рис. 3.54, д, е): под слоем пористых продуктов горения видны разделенные трещинами фрагменты с гладкой поверхностью, имеющие ребра и грани.

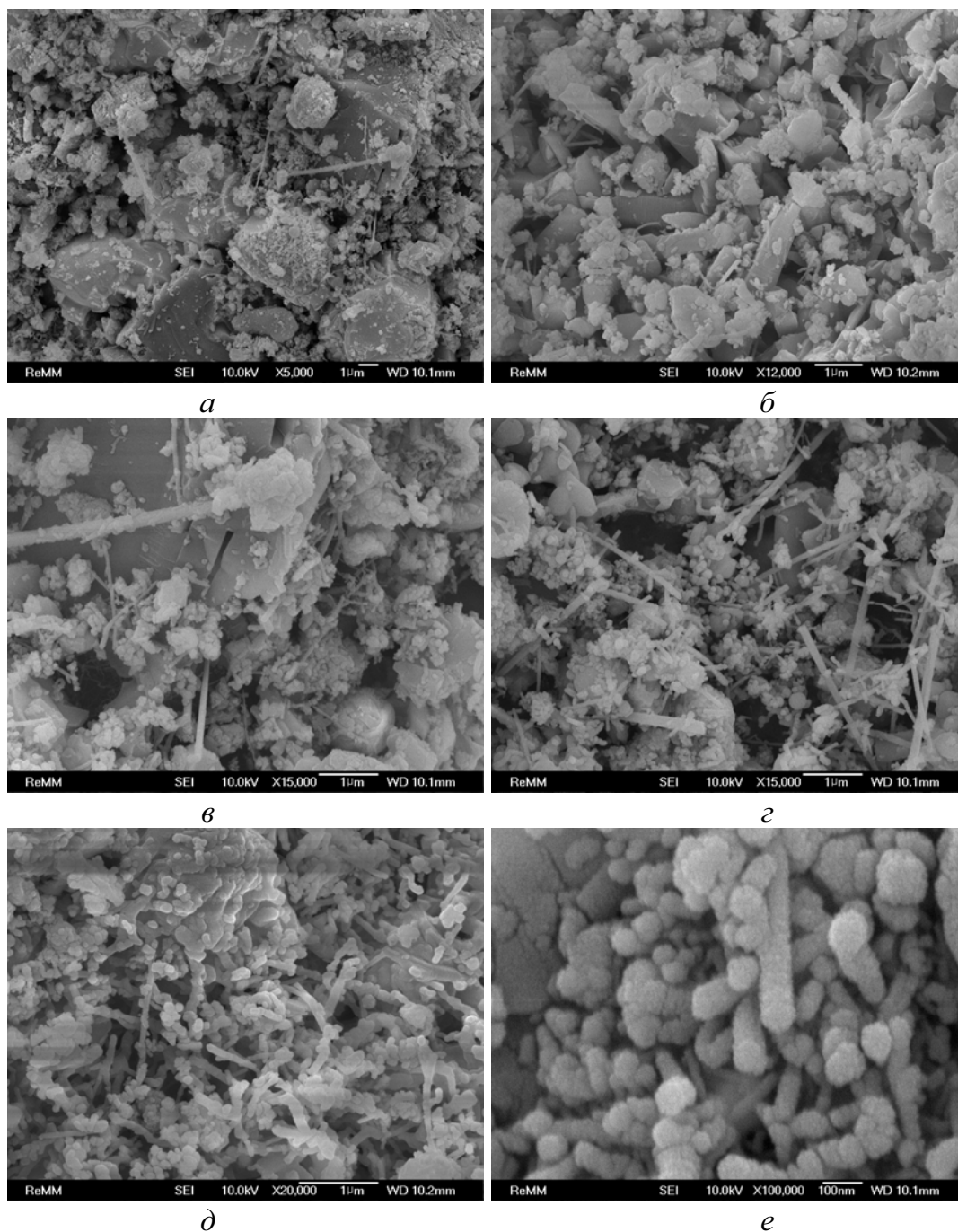


*Рис. 3.54. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (44,4 % мас.)*

Продукты горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (80 % мас.) представляют собой частицы с гладкой поверхностью, имеющие ребра и границы (рис. 3.55, а). На поверхности этих частиц и между ними расположены пористые спеки и игольчатые кристаллы в небольшом количестве. На другом участке спека между пористыми агломератами присутствуют короткие игольчатые кристаллы длиной



до 3 мкм (рис. 3.55, *з*). Наиболее крупные агломераты имеют размер до 5 мкм. При большем увеличении видно, что наряду с субмикронными частицами имеется много коротких обломков игольчатых кристаллов. Под этими продуктами горения видны частицы с гладкой поверхностью, которые имеют грани и ребра, в структуре этих частиц имеются плоские кристаллиты. Основное количество частиц являются субмикронными. На других участках спеков (рис. 3.55, *б*) наблюдается аналогичная картина: имеются короткие игольчатые кристаллы, наряду с бесформенными агломерированными субмикронными частицами имеется много частиц микронного размера, у которых появляется огранка – ребра, грани, но кристаллы высокой симметрии отсутствуют. В продуктах горения обнаруживаются непористые частицы размером  $> 5$  мкм, с гладкой поверхностью и пористые субмикронные агломераты частиц (рис. 3.55, *в*). В поровом пространстве расположены короткие игольчатые кристаллы, в основном длиной  $< 1$  мкм. Следует отметить, что на микрофотографиях видны игольчатые кристаллы толщиной  $\sim 0,25$  мкм и длиной  $> 3$  мкм, на поверхности которых имеются нанометровые наросты. Также присутствуют кристаллы в виде острых игл, исходящие из агломератов ( $\sim 1$  мкм), толщиной 0,1 мкм и длиной 1,5 мкм. В продуктах горения присутствует также много сферических частиц, в основном диаметром 0,1 мкм, много коротких игольчатых кристаллов длиной  $< 3$  мкм и толщиной  $< 0,2$  мкм (рис. 3.55, *з*). Имеются также агломераты и частицы с гладкой поверхностью размером  $\sim 1$  мкм. В структуре больших спеков имеются агломераты размером 3–4 мкм, построенные из спеченных субмикронных фрагментов, часть из которых можно отнести к наноразмерным. По форме это вытянутые короткие частицы до 1 мкм. Особый интерес представляет спек из наноразмерных частиц вытянутой цилиндрической формы (рис. 3.55, *д*). Часть частиц спечены в плоские агломераты. Необходимо отметить, что поверхность вытянутых кристаллов имеет выступы и отростки нанометрового размера. Имеется ряд вытянутых структур из спеченных наноразмерных частиц, что позволяет понять механизм образования вытянутых кристаллов (рис. 3.55, *е*) через стадию спекания наночастиц.



*Рис. 3.55. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия и вольфрама (80 % мас.)*

### **3.3.6. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама**

Согласно методу БЭТ (табл. 3.10), площадь удельной поверхности продуктов горения составляла 1,9–3,3 м<sup>2</sup>/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц < 1 мкм [12].

Таблица 3.10

*Площадь удельной поверхности и пористость (объем и размер пор) дезагрегированных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП вольфрама*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	W	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{п}$ , мм <sup>3</sup> /г	$\bar{a}_{п}$ , нм
1	71,4 (полное горение)	28,6	3,26	16,63	20,40
2	90,9	9,1	2,87	11,14	15,51
3	83,3	16,7	3,26	11,71	14,35
4	71,4	28,6	2,57	10,89	16,97
5	62,5	37,5	2,35	10,18	17,34
6	55,6	44,4	2,50	10,97	17,57
7	20,0	80,0	1,91	8,04	16,83

НП вольфрама сгорает в воздухе медленно при относительно низкой температуре. В продуктах сгорания присутствуют фазы  $WO_3$ ,  $WO_2$  и несгоревшего W. Добавление НП алюминия приводит к увеличению скорости горения, к повышению температуры и к более полному окислению вольфрама. Одновременно вольфрам является катализатором горения алюминия.

Измерение распределения частиц по условному диаметру осуществлялось с использованием прибора Mastersizer (Япония) (рис. 3.56). Добавление НП вольфрама (9,1 % мас.) приводит к возможности инициирования самоподдерживающегося двухстадийного режима горения смеси. В дезагрегированных промежуточных продуктах горения максимум диаметра частиц приходится на 0,125 мкм, причем доля частиц, соответствующих максимуму в распределении по диаметру, составляет 22 %. Доля частиц с условным диаметром < 1 мкм равна 92 %. Распределение частиц по условному диаметру бимодально: мода крупной фракции перекрывается с основной модой. Увеличение содержания НП вольфрама в смеси (16,7 % мас.) привело к относительному усилению и к лучшему разрешению моды более крупных частиц. Основному максимуму в функции распределения соответствуют интенсивность 18 %, диаметр частиц 0,122 мкм, а для сопутствующего максимума – 16,5 % и 0,137 мкм, соответственно. Доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 96 %. При содержании НП вольфрама 28,6 % мас. промежуточные продукты горения имеют максимальную дисперсность: обнаруживаются частицы с условным диаметром 0,012 мкм, характеризующиеся одномодальным распределением. Максимум характеризуется интенсивностью 15 % и соответ-

вует частицам с условным диаметром 0,070 мкм. Доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 90 %. При полном сгорании смеси этого состава продукты имеют более низкую дисперсность: при одномодальном распределении частиц максимуму в 18,2 % соответствует диаметр 0,130 мкм. Доля частиц диаметром < 1 мкм составляет около 100 %. С увеличением содержания НП вольфрама до 37,5 % мас. дисперсность промежуточных продуктов горения снизилась: максимум в распределении (21 %) соответствует диаметру частиц 0,125 мкм. Вновь появилась вторая мода. Доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 95 %. Для смеси, содержащей 44,4 % мас. НП вольфрама, промежуточные продукты характеризуются низкой дисперсностью: максимум приходится на диаметр частиц, равный 40 мкм. Продукты горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (80 % мас.) характеризуются более высокой дисперсностью в сравнении с предыдущим образцом. Максимум в распределении частиц (21 %) приходится на диаметр частиц 0,125 мкм. Распределение частиц по диаметру бимодально. Доля частиц диаметром < 1 мкм составляет 95 %.



*а*



*б*



б



в



д



Рис. 3.56. Дисперсность дезагрегированных промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и вольфрама:  
 а) образец 1; б) образец 3; в) образец 4; г) образец 5;  
 д) образец 6; е) образец 30 (табл. 3.10)

### 3.3.7. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама

Согласно результатам РФА (рис. 3.57), как при полном сгорании смеси НП алюминия и вольфрама, так и при остановке горения основной фазой, за исключением образца с исходным содержанием вольфрама, равным 9,1 % мас., без учета коэффициента рассеяния, основной фазой является альфа-вольфрам ( $\alpha$ -W). С ростом содержания вольфрама относительные интенсивности рефлексов снижаются. В продуктах присутствуют фазы нитрида алюминия (AlN), оксинитрида алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), альфа-оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), вольфрамата алюминия ( $(\text{Al}_2\text{WO}_4)_3$ ) и остаточных металлов ( $\text{Al}^0$  и  $\text{W}^0$ ). По мере увеличения содержания алюминия в исходных смесях доля несгоревшего его остатка растет. Следует отметить, что в промежуточных продуктах горения практически отсутствуют фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительной средой, являющейся следствием присутствия НП алюминия ( $\text{Al}^0$ ). Лишь в продуктах исходной смеси, содержащей 20 % мас. алюминия, обнаружены следы оксида вольфрама ( $\text{WO}_3$ ). Таким образом, путем изменения соотношения вольфрам-алюминий происходит регулирование состава шихт при неполном сгорании, причем шихты не содержат оксидов вольфрама. Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды [12].

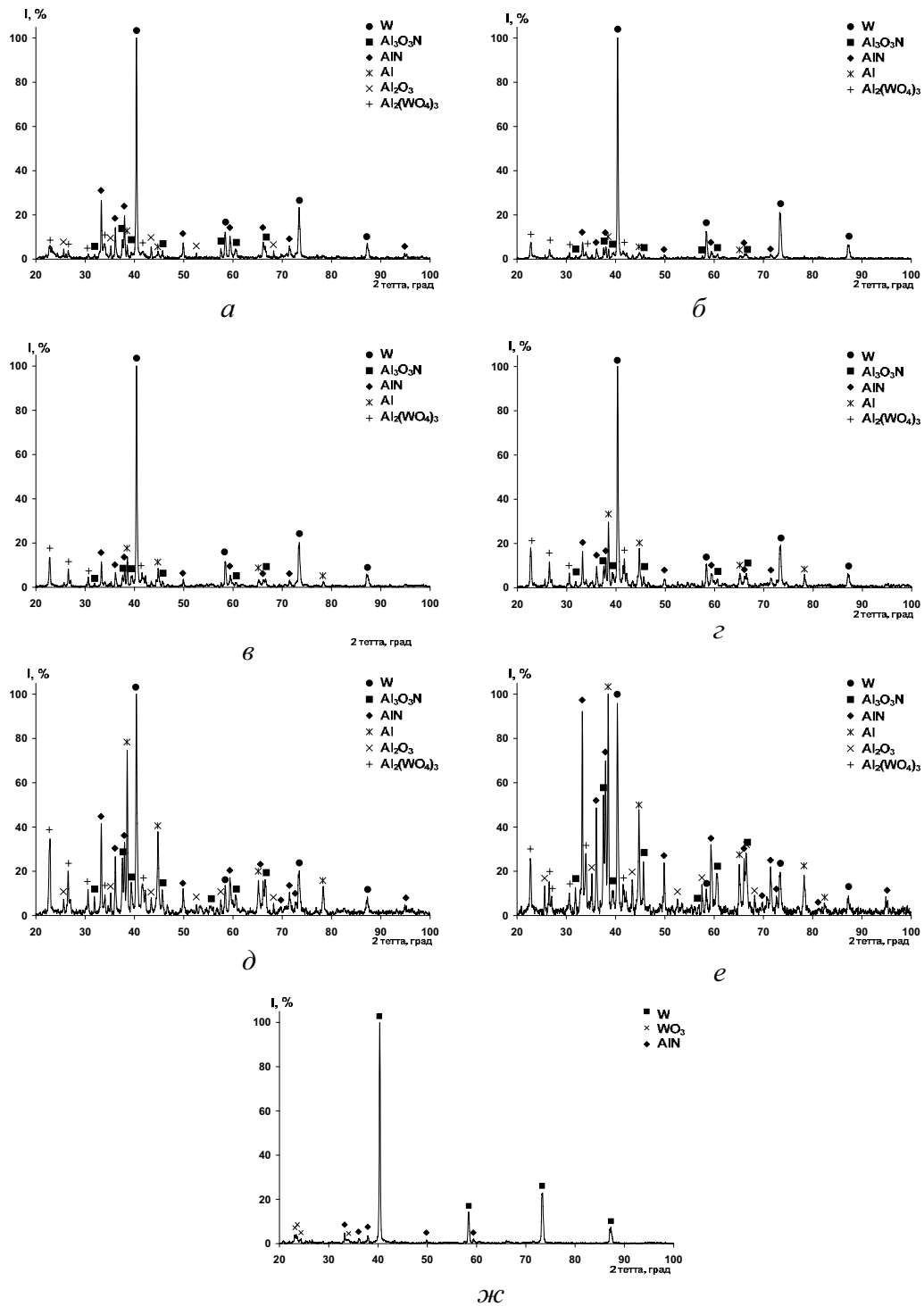


Рис. 3.57. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия и вольфрама:  
 а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3; г) образец 4;  
 д) образец 5; е) образец 6; ж) образец 30 (табл. 3.10)

Для расчета отношений  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП вольфрама (рис. 3.58). Добавление НП вольфрама к НП алюминия приводит к практически монотонному росту отношений  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , лишь для смеси, содержащей 44,4 % мас. НП вольфрама, наблюдалось уменьшение отношения  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  до 2,3 раза. Необходимо отметить, что для продуктов полного сгорания смеси, содержащей 28,6 % мас. НП вольфрама, характерен значительный рост отношения  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  с 2,6 до 5 раз, при практически неизменном отношении  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ : 4,3 и 4,4 раза, соответственно.

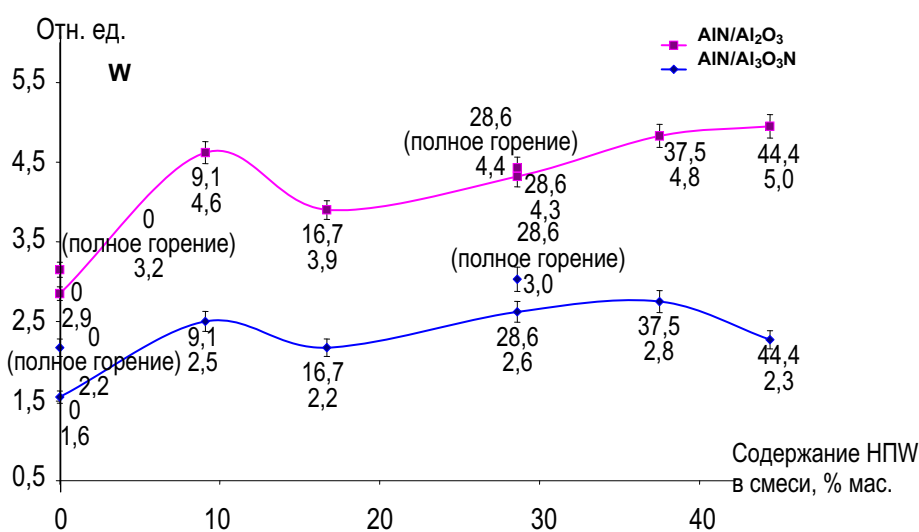


Рис. 3.58. Зависимости соотношений нитрид алюминия / оксид алюминия и нитрид алюминия / оксинитрид алюминия в продуктах горения от исходного состава смесей

### 3.3.8. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой

Для исследования характеристик получаемых нитридсодержащих керамических образцов изучали устойчивость к воде и к растворам щелочей прекурсоров для их получения на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.) [12].

Состав исходного образца представлен на рис. 3.59. Вода может взаимодействовать с дезагрегированными продуктами горения по обменному механизму, например, с нитридом алюминия. В то же время вода (протоны) может окислять металлы, переходя в водород [12].



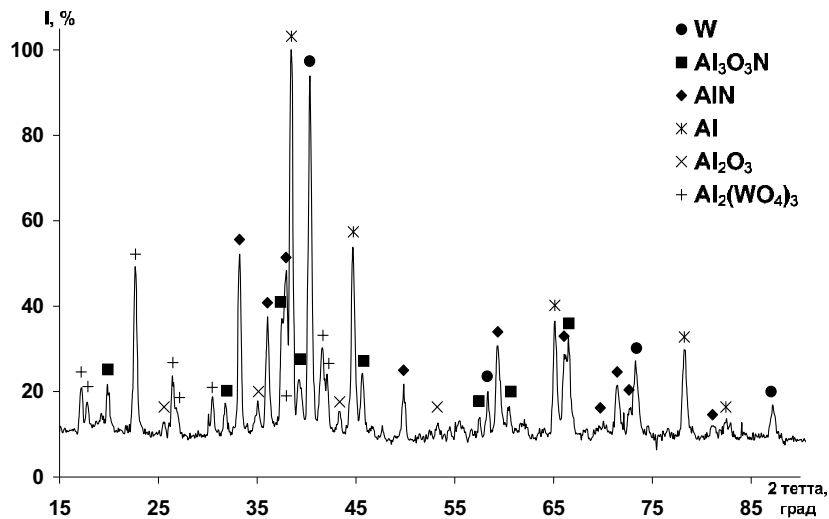


Рис. 3.59. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.), горение в стальном тигле

Промежуточные продукты горения состоят из следующих фаз: оксинитрид алюминия, нитрид алюминия, оксид алюминия, вольфрамат алюминия и остаточные металлы, которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде. После взаимодействия с водой образовался осадок, рентгенограмма которого представлена на рис. 3.60.

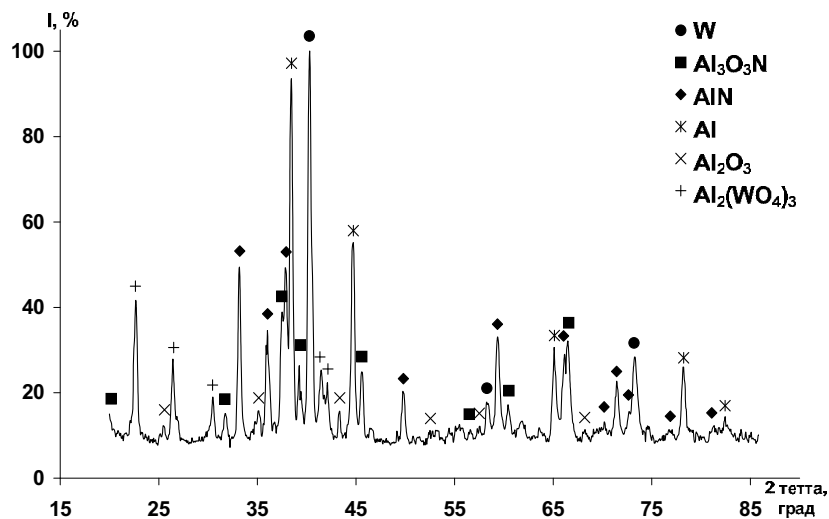


Рис. 3.60. Продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой образца, полученного при горении в стальном тигле смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.)

Продукты взаимодействия с водой были получены при взаимодействии образца с дистиллированной водой в течение 48 ч. Наблюдалось выделение газообразного аммиака и образование взвеси

белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 3.60). Необходимо отметить, что фазовый состав осадка, оставшегося после взаимодействия с водой, практически не изменился по отношению к фазовому составу исходного образца. Единственным заметным изменением стало усиление рефлексов вольфрама за счет вымывания алюминия и его соединений. Повышенная устойчивость нитридсодержащих продуктов объясняется капсулированием одних фаз другими, более устойчивыми к воде. Для дальнейшего исследования было изучено взаимодействие продуктов горения с водным раствором щелочи (NaOH, 2 н).

### 3.3.9. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью

Оставшийся после взаимодействия с водой осадок (рис. 3.60) был смешан с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и исследован с помощью РФА (рис. 3.61).

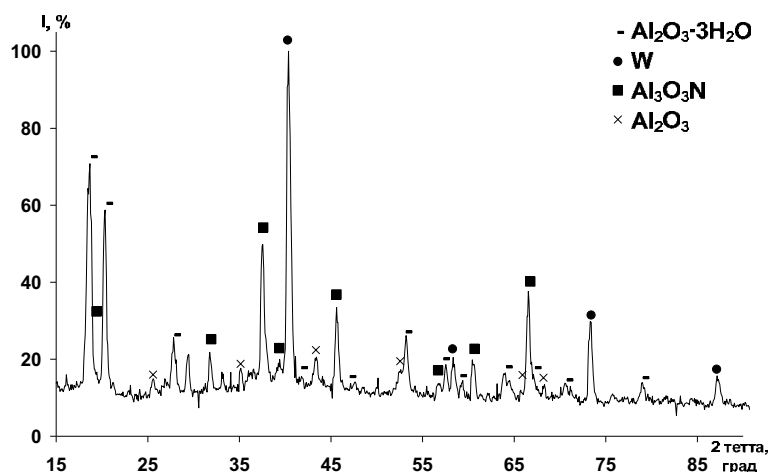


Рис. 3.61. Продукты взаимодействия в растворе щелочи осадка, обработанного водой (исходная смесь НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.))

После обработки щелочью основной фазой по-прежнему остался вольфрам. В остальном фазовый состав претерпел существенные изменения: практически полностью провзаимодействовали и отделились фазы алюминия и нитрида алюминия, в то время как оксинитрид алюминия почти не растворился. Как и в случае хром- и молибденсодержащих образцов, в качестве примеси сохранилась фаза альфа-оксида алюминия и появилась фаза  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  как результат неполного отделения от осадка суспензии с продуктами взаимодействия с водой алюминия и его соединений.

Таким образом, полученные из промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.) КМ устойчивы к воздействию воды, в то время как под воздействием щелочей не растворяются фазы металлического вольфрама, оксинитрида алюминия ( $Al_3O_3N$ ) и оксида алюминия.

### 3.3.10. Получение спеченных образцов и их характеристики

Для получения спеченных цилиндрических образцов были использованы дезагрегированные промежуточные продукты горения смеси (16,7 % мас. НП вольфрама), для которой наблюдались наиболее высокие значения параметров активности (табл. 3.8) и в продуктах горения которой были обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы (рис. 3.44). Также для дезагрегированных продуктов горения данной смеси характерно наиболее высокое значение площади удельной поверхности. Для сравнения характеристик получаемых материалов был приготовлен второй образец из продуктов сжигания исходной смеси того же состава (16,7 % мас. НП вольфрама) без прерывания горения. Третий спеченный образец был получен из промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 16,7 % мас. грубодисперсного порошка вольфрама.

После шлифовки и полировки была измерена микротвердость образцов. Точки измерения были выбраны произвольно. Результаты пяти измерений для первого образца представлены в табл. 3.11 [12].

Таблица 3.11

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.)*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	1187,6	11875,9	1361,3 ± 198,2	13612,7 ± 1981,9
2	1483,5	14834,6		
3	1543,4	15433,9		
4	1483,5	14834,6		
5	1108,4	11084,4		

Согласно результатам измерений, микротвердость первого образца составила 13,6 ГПа, ошибка измерения ± 14,5 %. Данное значение микротвердости является наибольшим по сравнению с образцами на основе продуктов горения смесей, содержащих НП молибдена и порошок хрома.

В табл. 3.12 представлены результаты определения микротвердости второго образца, для которого было проведено четыре измерения.

Таблица 3.12

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из продуктов сгорания в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.), горение в стальном тигле*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	246,9	2469,4	312,9 ± 60,3	3129,1 ± 603,1
2	277,1	2771,1		
3	356,7	3567,4		
4	370,9	3708,7		

Согласно полученным результатам, образец, приготовленный из продуктов полного сгорания, характеризуется довольно низкой микротвердостью (3,1 ГПа), ошибка измерения составляет ± 19 %. Такое значительное различие величин микротвердости между рассмотренными образцами объясняется наличием в продуктах полного сгорания оксидов металлов и, прежде всего, оксида вольфрама.

Таким образом, фазы, полученные при доокислении промежуточных продуктов горения, ухудшают качество получаемых спеченных материалов.

Результаты определения микротвердости третьего образца, для которого также были проведены четыре измерения, представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком вольфрама (16,7 % мас.)*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	650,8	6507,8	693,4 ± 118,6	6933,7 ± 1185,8
2	765,4	7654,2		
3	810,4	8104,3		
4	546,8	5468,4		

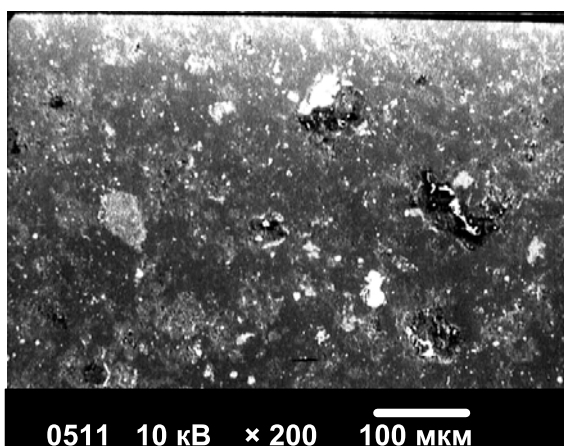
Согласно проведенным измерениям, образец, в состав которого входил грубодисперсный порошок вольфрама, характеризуется невысокой микротвердостью (6,9 ГПа), ошибка измерения составляет ± 17 %. Полученные данные объясняются тем, что грубодисперсный порошок вольфрама при горении характеризуется низкой степенью превращения, поэтому в продуктах содержится большое количество остаточного металла, что уменьшает твердость получаемых спеченных материалов.

Высокое содержание металла обусловило наибольшую среди исследуемых образцов кажущуюся плотность –  $3,8 \text{ г/см}^3$ . Для образцов, полученных из продуктов полного и неполного горения, кажущаяся плотность оказалась приблизительно одинаковой –  $2,9$  и  $3,0 \text{ г/см}^3$ , соответственно. Все три образца неэлектропроводны – электрическое сопротивление  $> 10^4 \text{ Ом}$ .

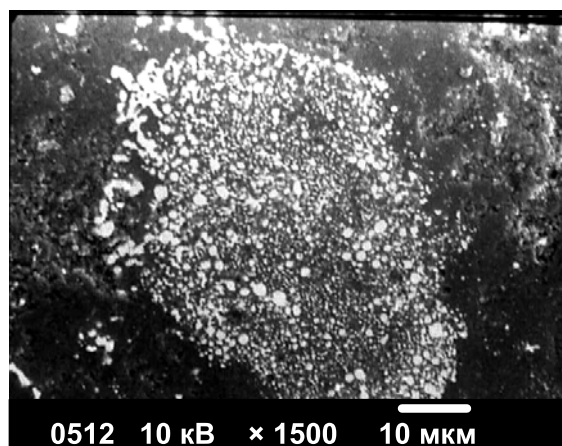
При спекании в вакууме прекурсоров такого же состава кажущаяся плотность для образцов, полученных из продуктов полного и неполного горения, вновь оказалась приблизительно одинаковой –  $2,33$  и  $2,26 \text{ г/см}^3$ , в то время как образец, содержащий грубодисперсный порошок вольфрама, характеризовался наименьшей кажущейся плотностью –  $2,12 \text{ г/см}^3$ . Данные образцы также являются неэлектропроводными (электрическое сопротивление  $> 10^4 \text{ Ом}$ ).

### **3.3.11. Структура поверхности спеченных образцов**

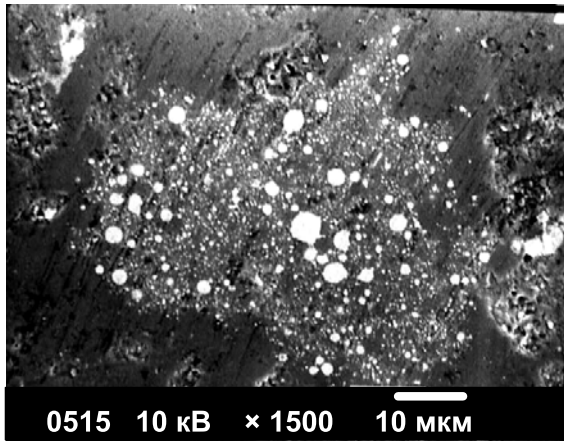
Для исследования характеристик были приготовлены с помощью ГП три спеченных материала из следующих прекурсоров: первый – на основе промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с грубодисперсным порошком вольфрама (рис. 3.62); второй – на основе конечных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (рис. 3.63); третий – на основе промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (рис. 3.64) (содержание добавки вольфрама во всех смесях было одинаково –  $16,7 \text{ \% мас.}$ ). После соответствующей подготовки и травления в  $2 \text{ н}$  растворе соляной кислоты был проведен элементный анализ поверхности материалов [12].



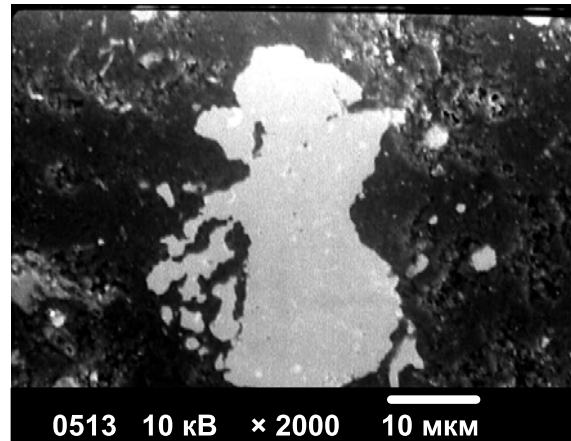
*a*



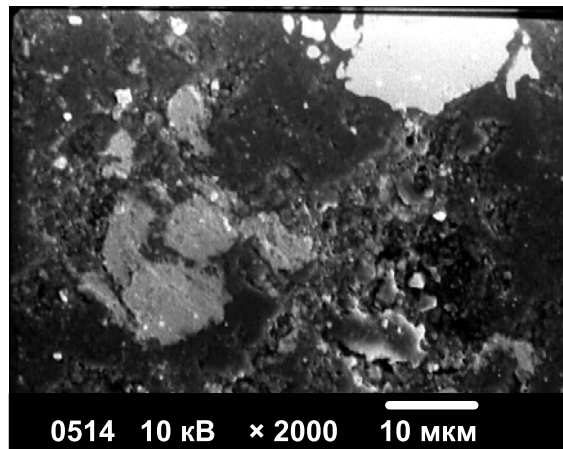
*б*



б

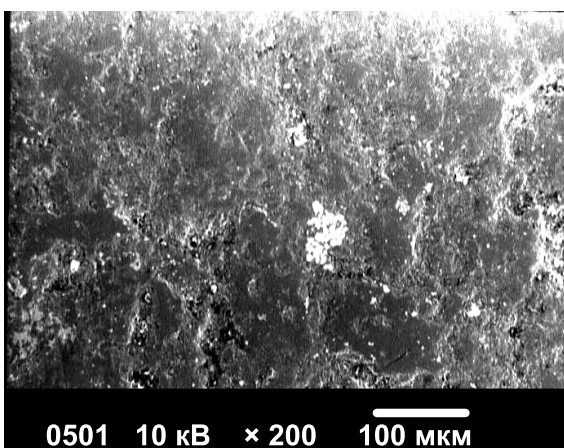


з

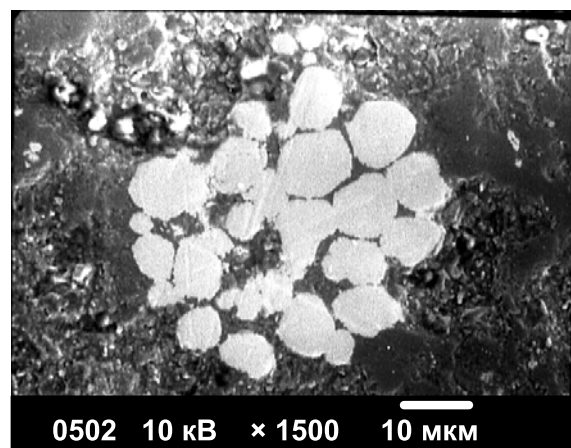


д

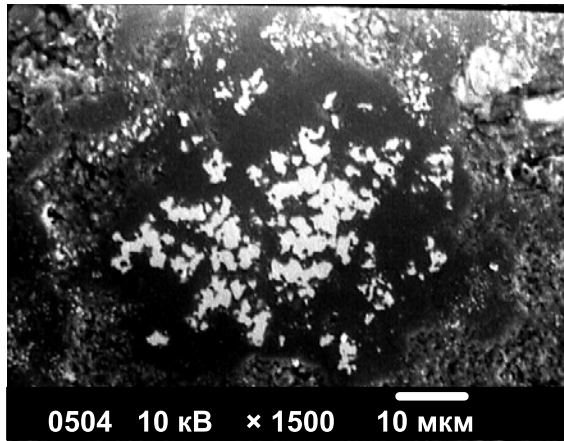
*Рис. 3.62. Микрофотографии поверхности спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с грубодисперсным порошком вольфрама (16,7 % мас.)*



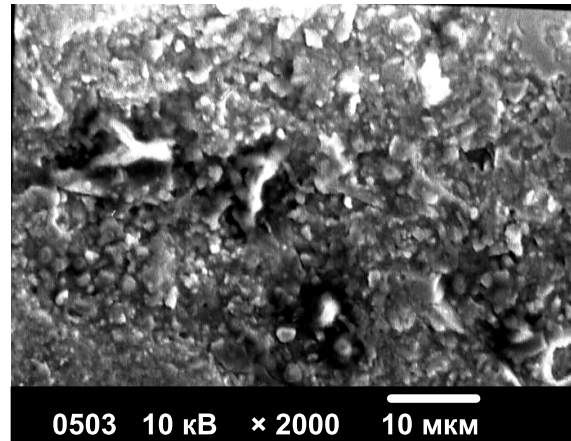
а



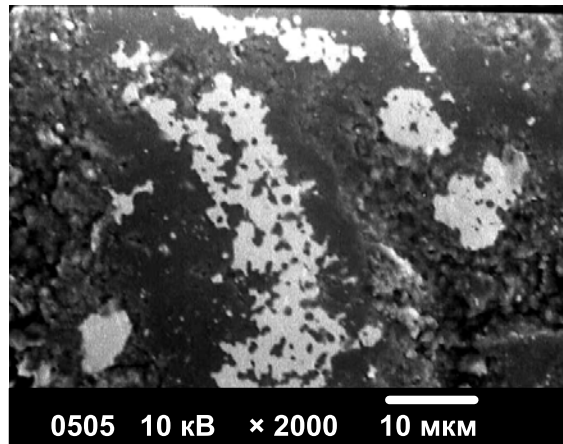
б



в

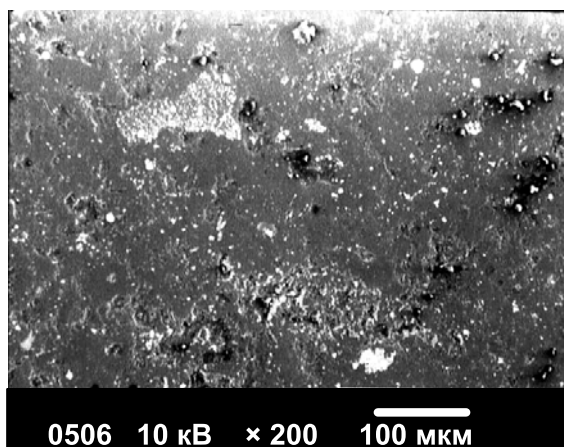


г

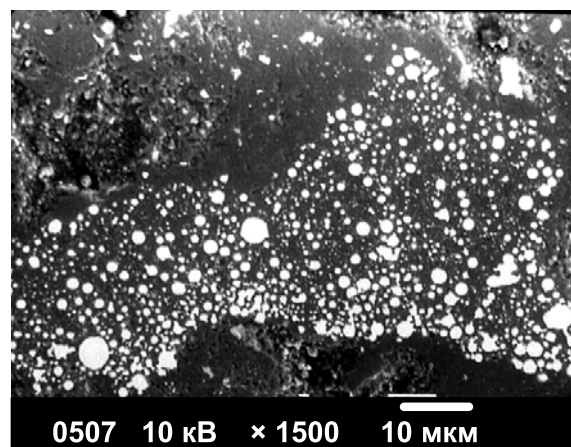


д

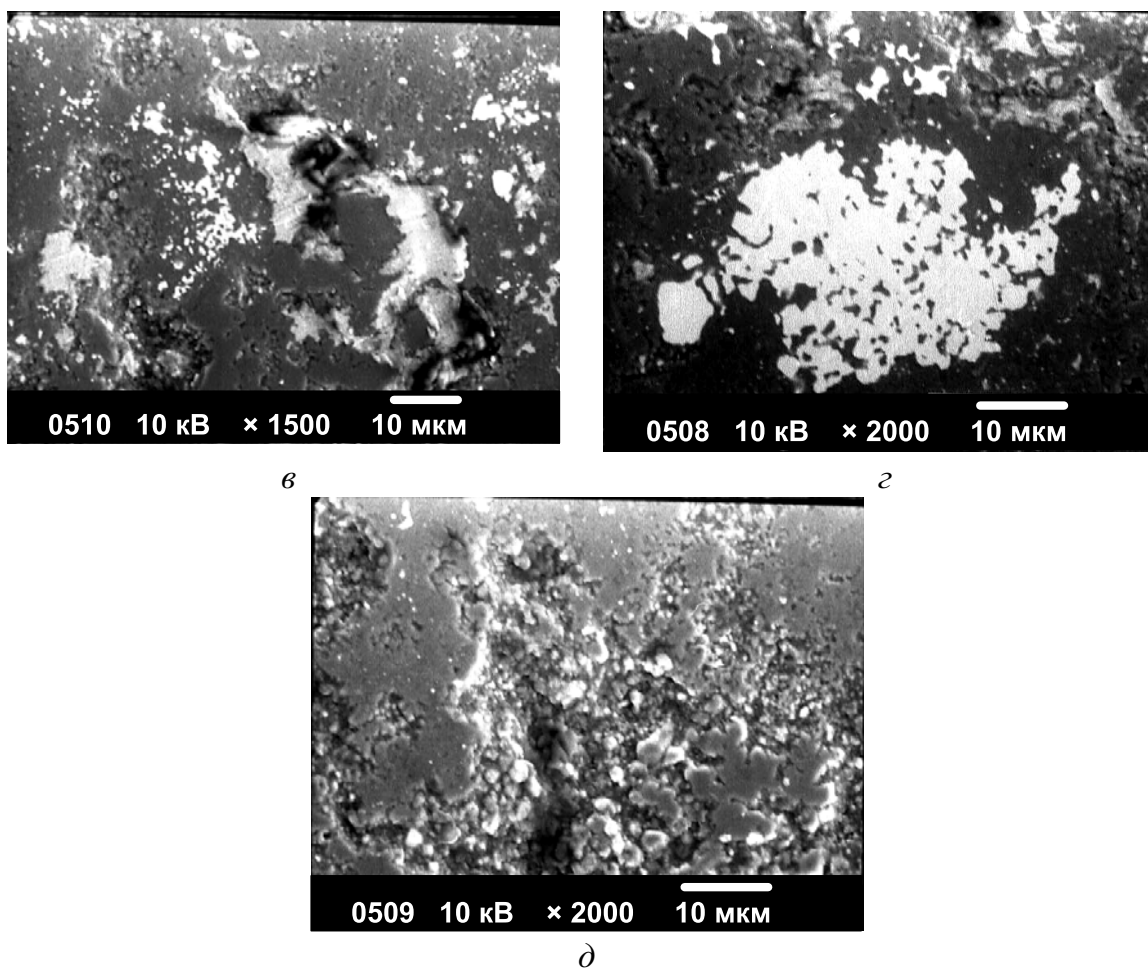
*Рис. 3.63. Микрофотографии поверхности спеченного образца на основе продуктов сгорания смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.)*



а



б



*Рис. 3.64. Микрофотографии поверхности спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.)*

Как уже отмечалось, на поверхности вольфрамсодержащих крупных частиц присутствуют продукты горения НП алюминия, которые экранируют поверхность крупных частиц. В результате при содержании в исходных смесях НП вольфрама 16,7 % мас. в поверхности его содержание не превышает 4 % мас. (табл. 3.14–3.16).

Таблица 3.14

*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком вольфрама (16,7 % мас.)*

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.				
	Al	W	Cl	Fe	Ni
Площадка	87,08	3,77	7,15	0,16	1,84
Кристаллит 1	28,68	66,88	3,02	0,00	1,42
Кристаллит 2	91,66	0,00	7,05	0,34	0,94
Кристаллит 3	87,91	2,58	6,17	1,53	1,82



Таблица 3.15

*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из продуктов сгорания в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.).*

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.				
	Al	W	Cl	Fe	Ni
Площадка	79,08	3,96	12,18	0,51	4,28
Кристаллит 1	63,15	31,09	3,81	0,64	1,31
Кристаллит 2	83,73	2,98	11,71	0,43	1,15
Кристаллит 3	63,52	2,88	30,76	0,00	2,84
Кристаллит 4	10,43	75,21	10,57	0,48	3,31

Таблица 3.16

*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.).*

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.				
	Al	W	Cl	Fe	Ni
Площадка	83,89	3,80	8,89	0,19	3,23
Кристаллит 1	84,90	3,31	8,12	0,00	3,67
Кристаллит 2	63,37	34,36	0,00	0,94	1,33
Кристаллит 3	98,51	0,01	0,01	0,00	1,47

Для всех образцов характерны фрагменты поверхности, содержащие до 67 % мас. (табл. 3.14), до 75 % мас. (табл. 3.15) и до 34 % мас. (табл. 3.16) вольфрама. Согласно РФА исходных шихт – продуктов горения, – основной продукт для первого образца составлял металлический вольфрам. В составе шихты второго образца также преобладал металлический вольфрам, в сравнимом количестве присутствовал нитрид алюминия. В то же время в составе третьего образца шихты основной рефлекс на рентгенограмме принадлежал алюминию и его соединениям – нитриду и оксинитриду – и лишь затем вольфраму.

Согласно результатам СЭМ (рис. 3.62–3.64), вид поверхностей спеченных материалов внешне схож: имеются поры и твердые включения,

более однородна поверхность материала, полученного на основе продуктов полного горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (рис. 3.63).

В поверхности спеченных образцов присутствуют сферические включения (рис. 3.62, 3.64), вероятно, их формирование связано с наличием несгоревшего алюминия в исходных шихтах. На поверхности спеченного образца, полученного на основе продуктов сгорания смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.), присутствуют частично ограниченные сфероидальные включения диаметром 3–15 мкм. Сходство в микроструктуре поверхности спеченных материалов не отражает их прочностные характеристики: наиболее твердым оказался материал на основе промежуточных продуктов горения смеси НП вольфрама с НП алюминия, микротвердость которого составила 13,6 ГПа (табл. 3.11).

### ***3.3.12. Рельеф поверхности и распределение фрагментов его структуры по размерам***

Исходная смесь НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.) после горения с прерыванием, содержащая следующие фазы (в порядке убывания): алюминий, нитрид алюминия, оксинитрид алюминия и затем вольфрам, была использована в качестве шихты для приготовления спеченного материала в условиях ГП в среде азота. Необходимо отметить, что микротвердость материала составила 13,6 ГПа (табл. 3.11), т. е. больше, чем максимальное значение микротвердости нитрида алюминия (12 ГПа). Подготовленная поверхность материала была исследована с помощью туннельного микроскопа STM-2000 (рис. 3.65). В сравнении с молибденсодержащим материалом, изучаемый материал характеризуется более мелкими по размерам фрагментами: максимум соответствует кристаллитам с размером 1,2 мкм, причем имеется существенная доля субмикронных фрагментов (рис. 3.66, *a*). Для основного числа фрагментов их размер не превышает 3 мкм. Полученные результаты показывают, что структура спеченного материала является мелкокристаллитной, сам материал – композиционным [12].

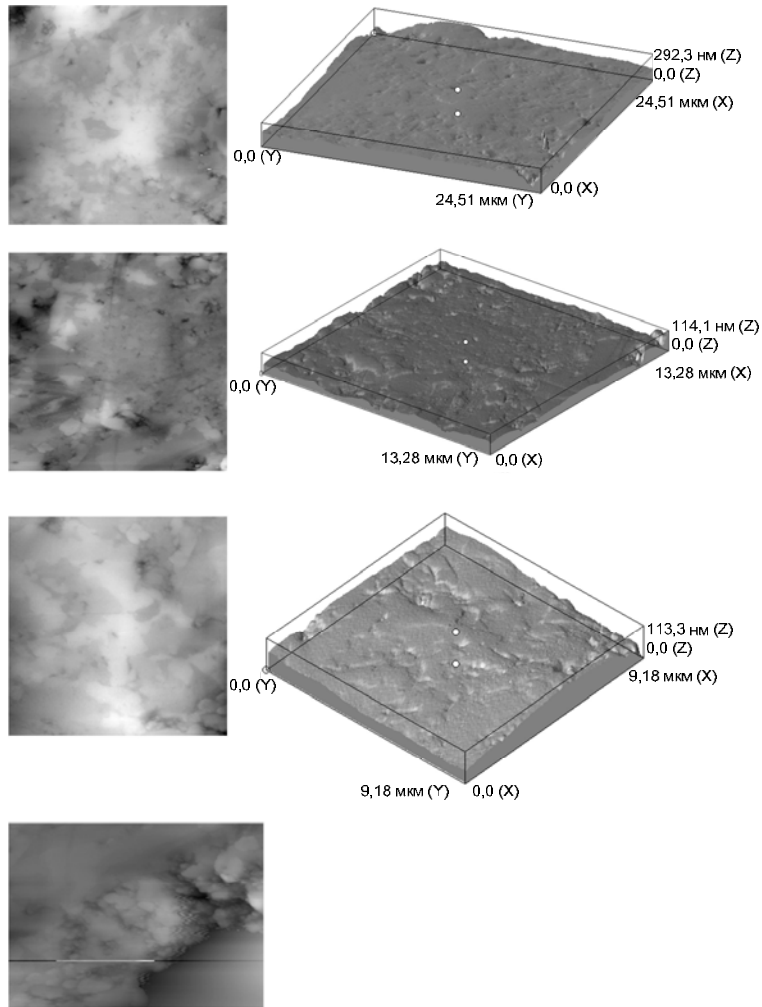


Рис. 3.65. Изображения поверхности спеченного образца, полученного ГП промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама (16,7 % мас.)

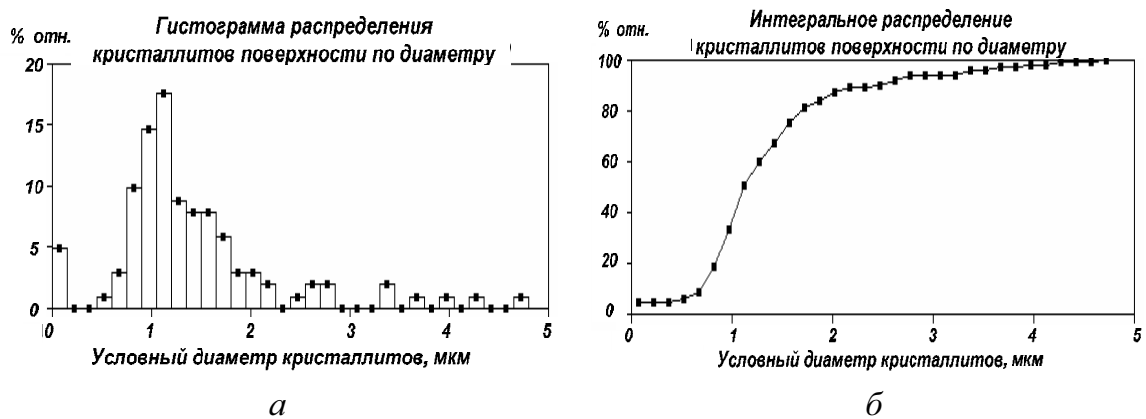


Рис. 3.66. Распределение фрагментов рельефа по размерам

### 3.4. Синтез нитрида алюминия в присутствии порошка хрома

В работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в инертной среде. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Порошок представляет собой округлые неограниченные частицы неправильной формы. Насыпная плотность 2,25 г/см<sup>3</sup>. Площадь удельной поверхности составляет ~ 0,03 м<sup>2</sup>/г. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99,4 % [12].

Порошок хрома марки ПХ1С, в сравнении с НП, характеризуется низкой активностью: температура начала окисления достигает 450 °С и сам процесс окисления протекает с низкой скоростью. Параметры химической активности порошка хрома (рис. 3.67):

- температура начала окисления смесей ( $T_{н.о}$ ) – 450 °С;
- степень окисленности ( $\alpha$ ) – 28,9 %;
- максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ ) – 0,008 % мас./с;
- удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ ) отсутствует.

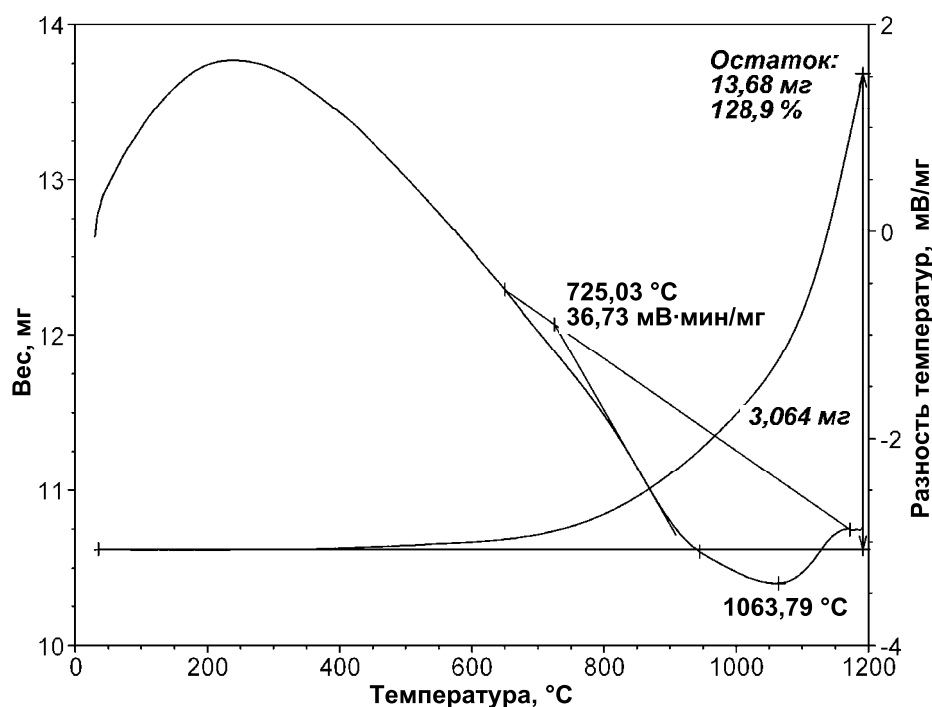


Рис. 3.67. Термограмма исходного порошка хрома (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 град/мин, масса навески 10,6 мг)

### 3.4.1. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Исследуемые смеси (табл. 3.17) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

Таблица 3.17

Состав исследуемых смесей НП алюминия с порошком хрома и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, % мас.		T <sub>н.о.</sub> , °C	α, %	V <sub>max</sub> , % мас./с	ΔH, Дж/г
	Al	Cr				
7	100,0	0,0	450	63,8	0,130	4995
25	90,9	9,1	544	62,8	0,090	3073
26	83,3	16,7	521	59,9	0,090	3027
27	71,4	28,6	556	51,4	0,050	2696
28	62,5	37,5	542	52,1	0,040	3279
29	55,6	44,4	556	51,0	0,040	3465
32	20,0	80,0	450	32,9	0,003	1192
8	0,0	100,0	450	28,9	0,008	—

Типичная термограмма для смесей приведена на рис. 3.68. Добавка порошка хрома снижает параметры химической активности НП алюминия [12].

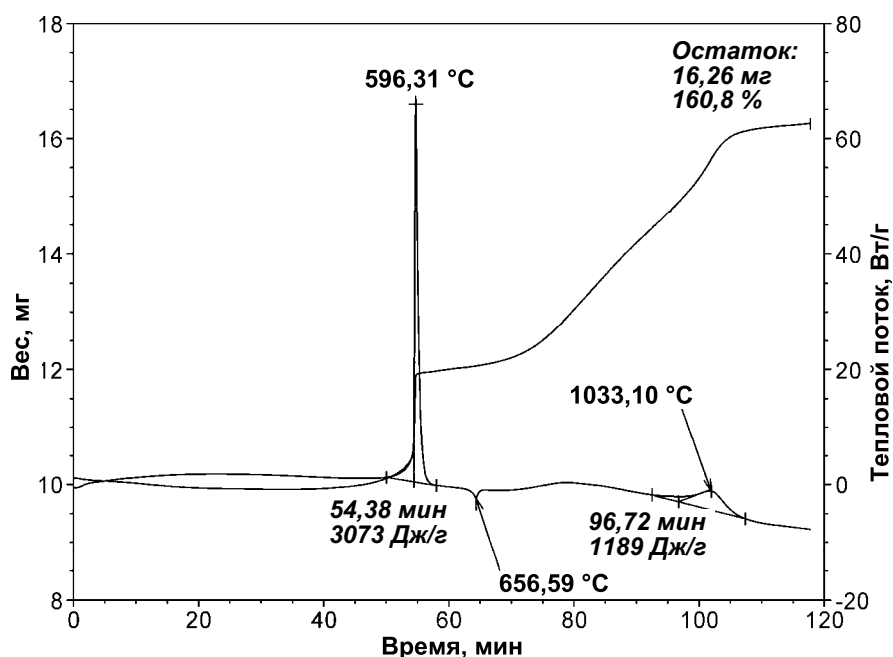


Рис. 3.68. Термограмма смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.) (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 град/мин, масса навески 10 мг)

Согласно термическому анализу исходных порошков и их смесей (рис. 3.69, а–з) и расчетам, параметры активности приведены в табл. 3.17.

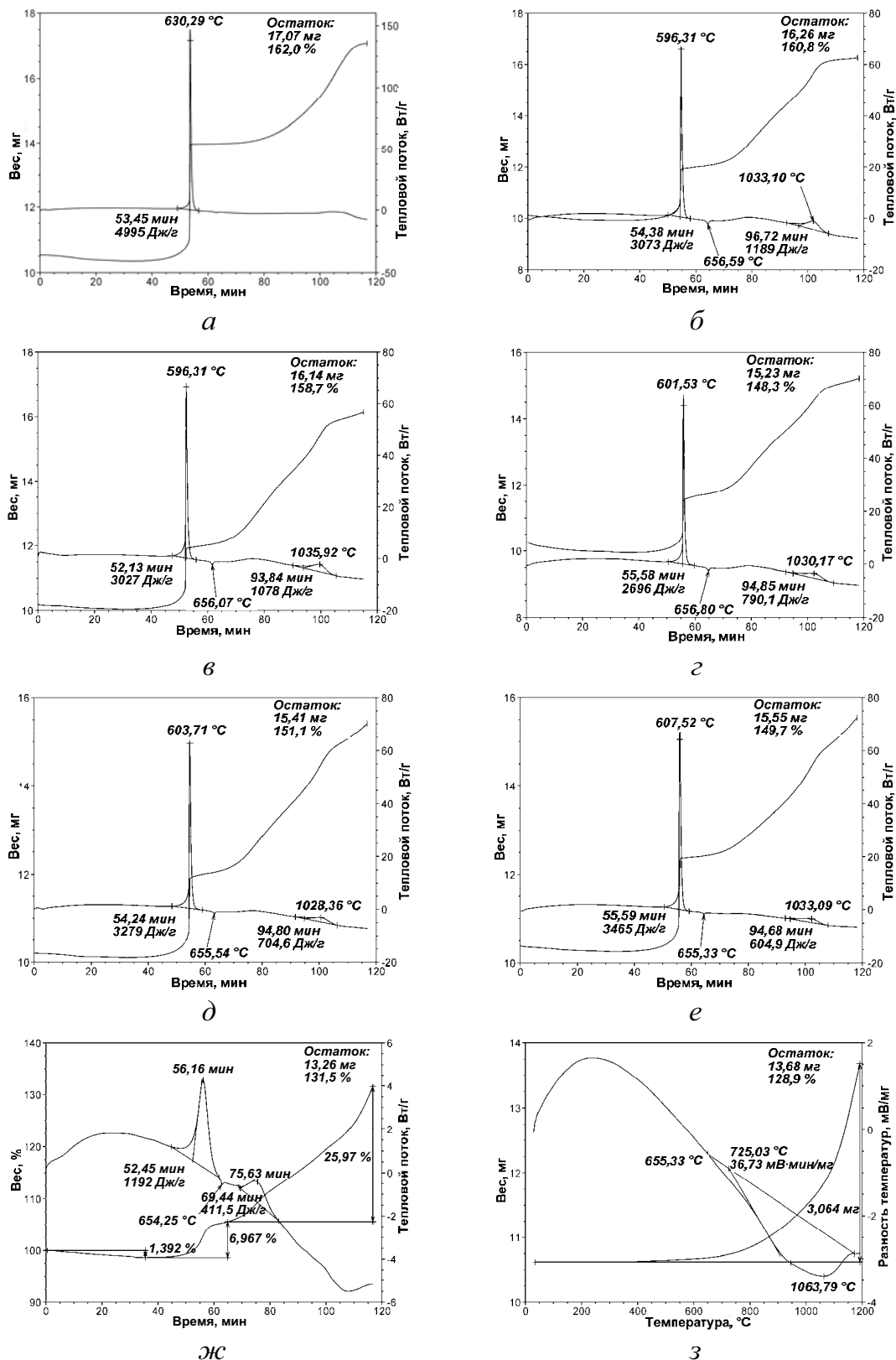


Рис. 3.69. Термограммы смесей НП алюминия с порошком хрома: а) образец 7; б) образец 25; в) образец 26; г) образец 27; д) образец 28; е) образец 29; ж) образец 32; з) образец 8 (табл. 3.17)

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления смесей, несмотря на равные  $T_{н.о}$  (450 °С) НП алюминия и порошка хрома. С увеличением количества добавки порошка хрома степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей понижаются. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия, и проходит через минимум.

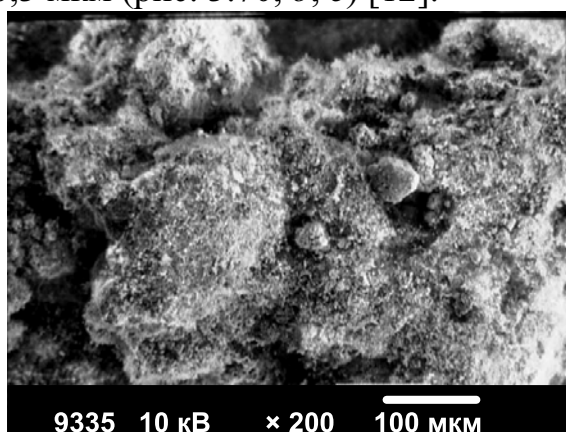
### **3.4.2. Продукты синтеза сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома**

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 3.17) были подожжены в воздухе согласно принятой в работе методике (глава 2). Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали. Горение смесей было прервано при температуре выше 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 % мас. хрома, сгорал до конца [12].

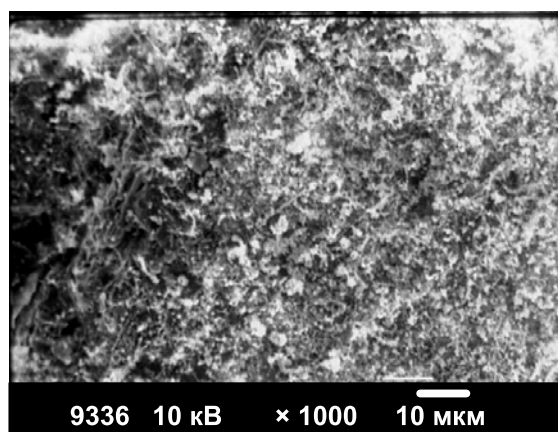
### **3.4.3. Характеристики спеков**

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков были отобраны неразрушенные фрагменты и исследованы их характеристики с помощью СЭМ (рис. 3.70–3.75) и РФЭС [12].

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома представляют собой спеки округлой формы, размером от единиц до сотен микрометров (рис. 3.70, *а*). Сами спеки состоят из фрагментов (кристаллов) размером  $< 5$  мкм (рис. 3.70, *б*). Отдельные области спеков заполнены нитевидными кристаллами длиной несколько десятков микрометров (рис. 3.70, *г*). Толщина нитевидных кристаллов не превышала 0,5 мкм. Наиболее характерны кристаллы толщиной 0,2–0,3 мкм (рис. 3.70, *д*, *е*) [12].



*а*



*б*

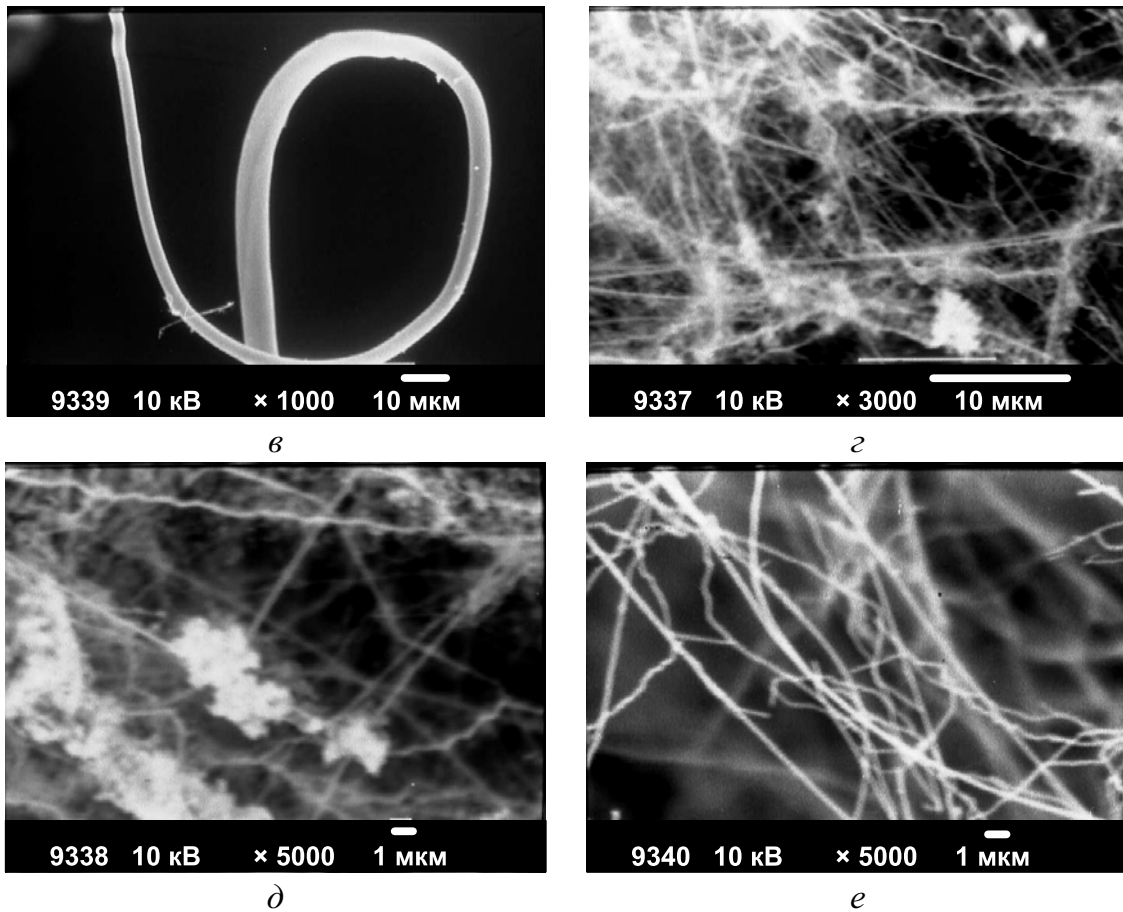
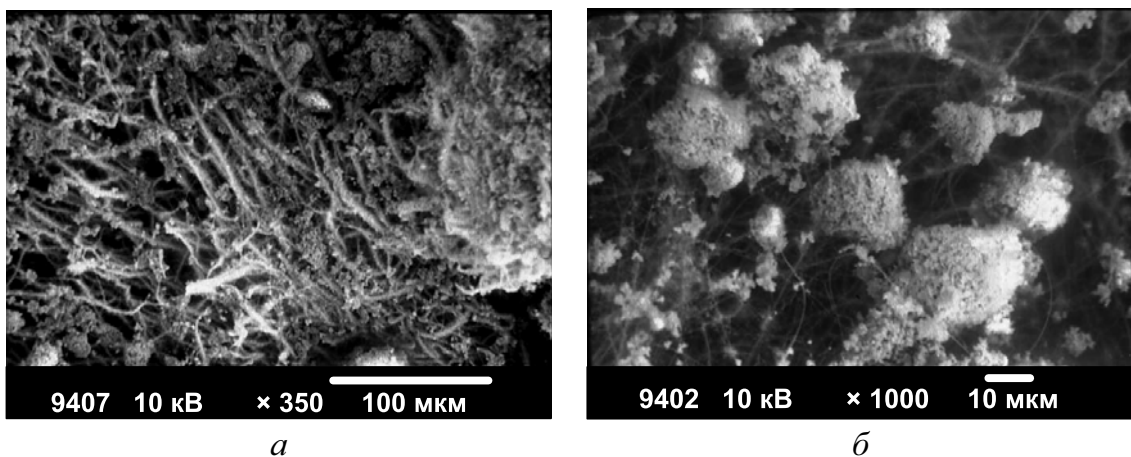
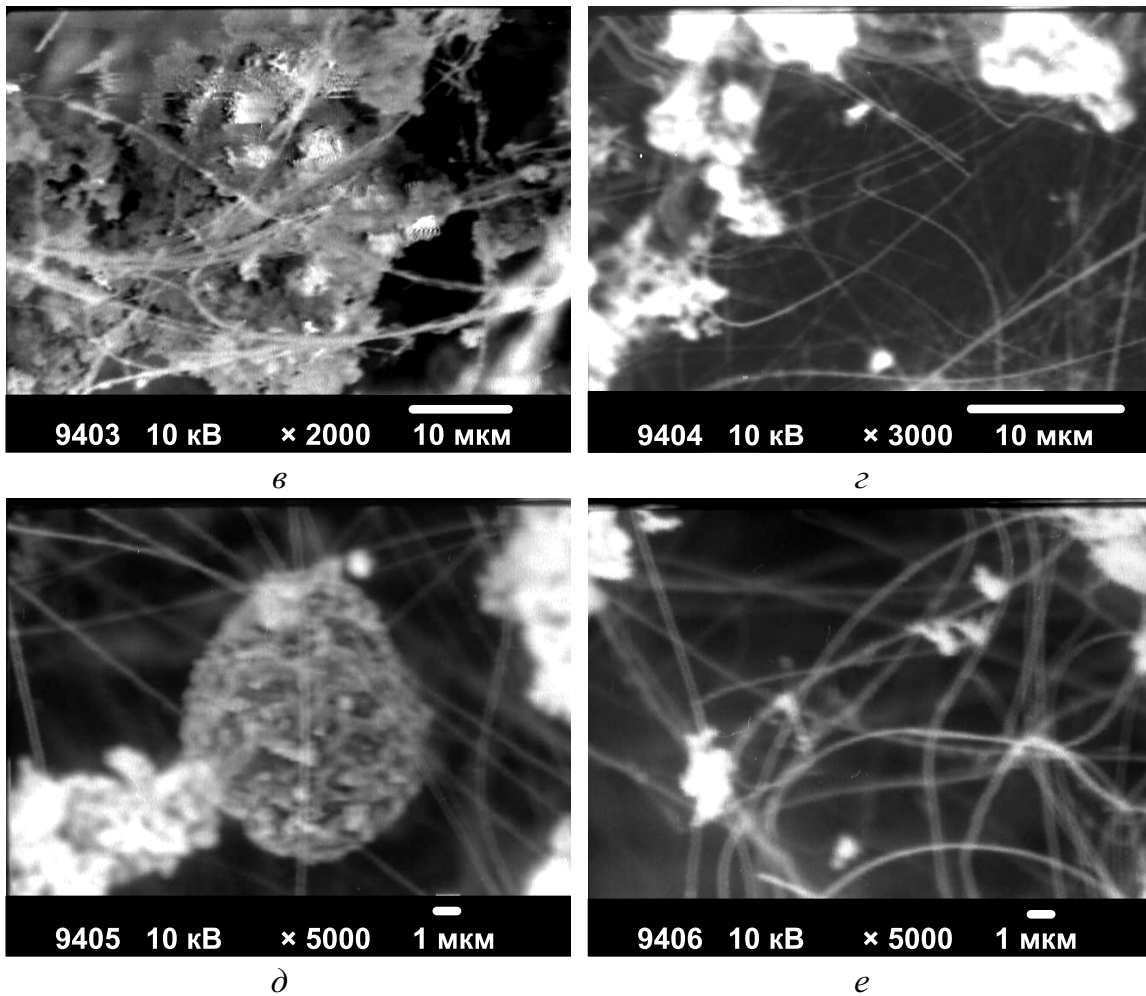


Рис. 3.70. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.)

Увеличение содержания хрома в смеси (16,7 % мас.) привело к появлению более коротких и более крупных нитевидных кристаллов (рис. 3.71, а): толщиной несколько десятков и длиной несколько сотен микрометров. В отличие от предыдущих спеков, в структуре рассматриваемых спеков наблюдались паутинообразные нитевидные кристаллы, выросшие из одной точки (рис. 3.71, е). Их толщина была меньше, чем для предыдущего образца спека, и составляла 0,1–0,2 мкм.







*Рис. 3.71. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)*

Рост содержания порошка хрома привел к заметному изменению морфологических характеристик кристаллитов спека (рис. 3.72, *a*): спеки стали более однородными по пористости. Видны пористые структуры, в основе которых положены сфероиды (2–4 мкм), состоящие из игольчатых кристаллов, пространство между которыми заполнено нитевидными кристаллами (рис. 3.72, *б–г*).

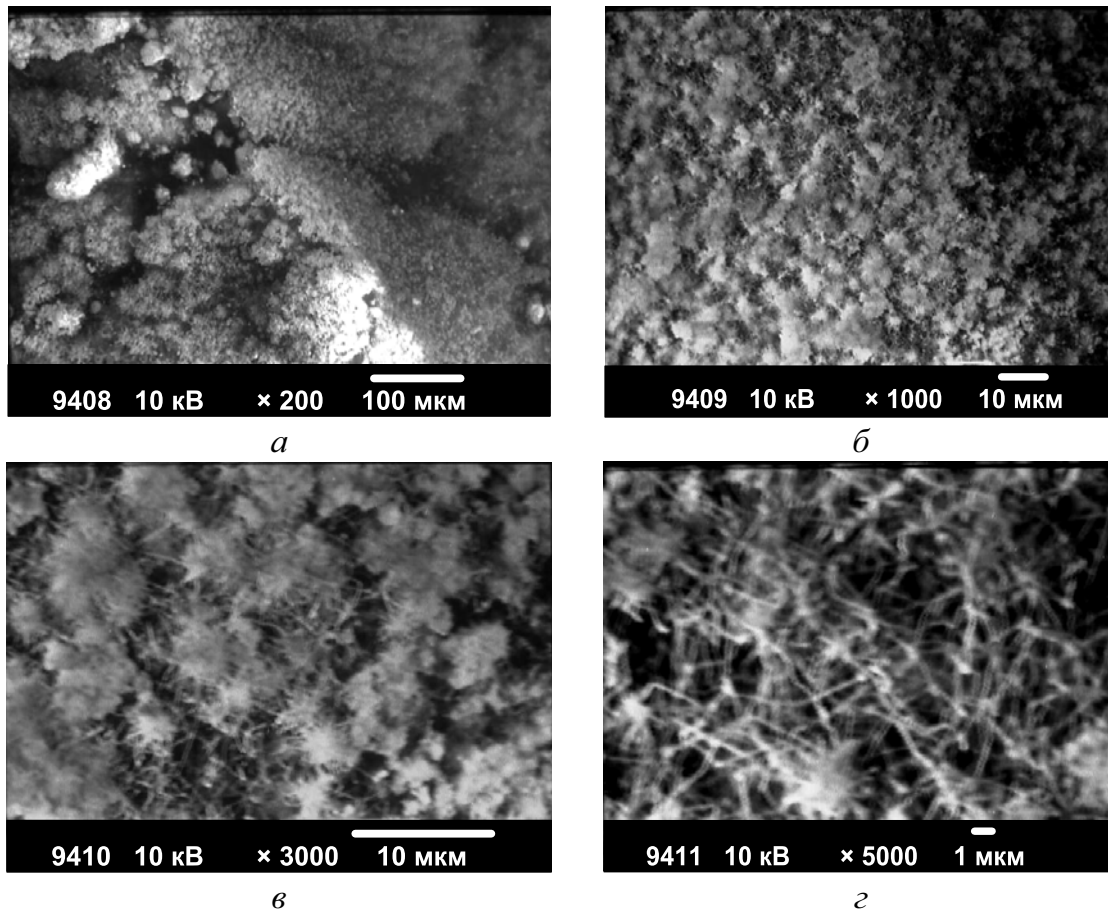
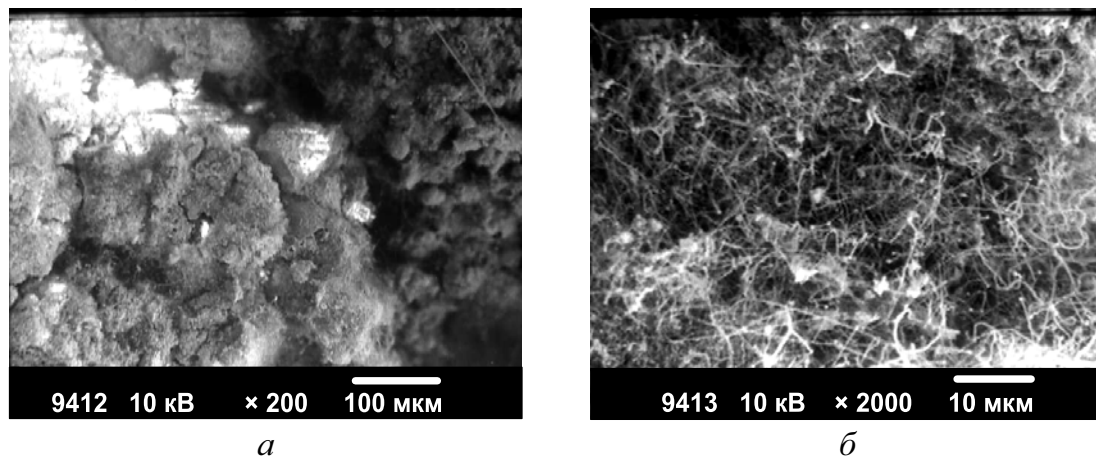
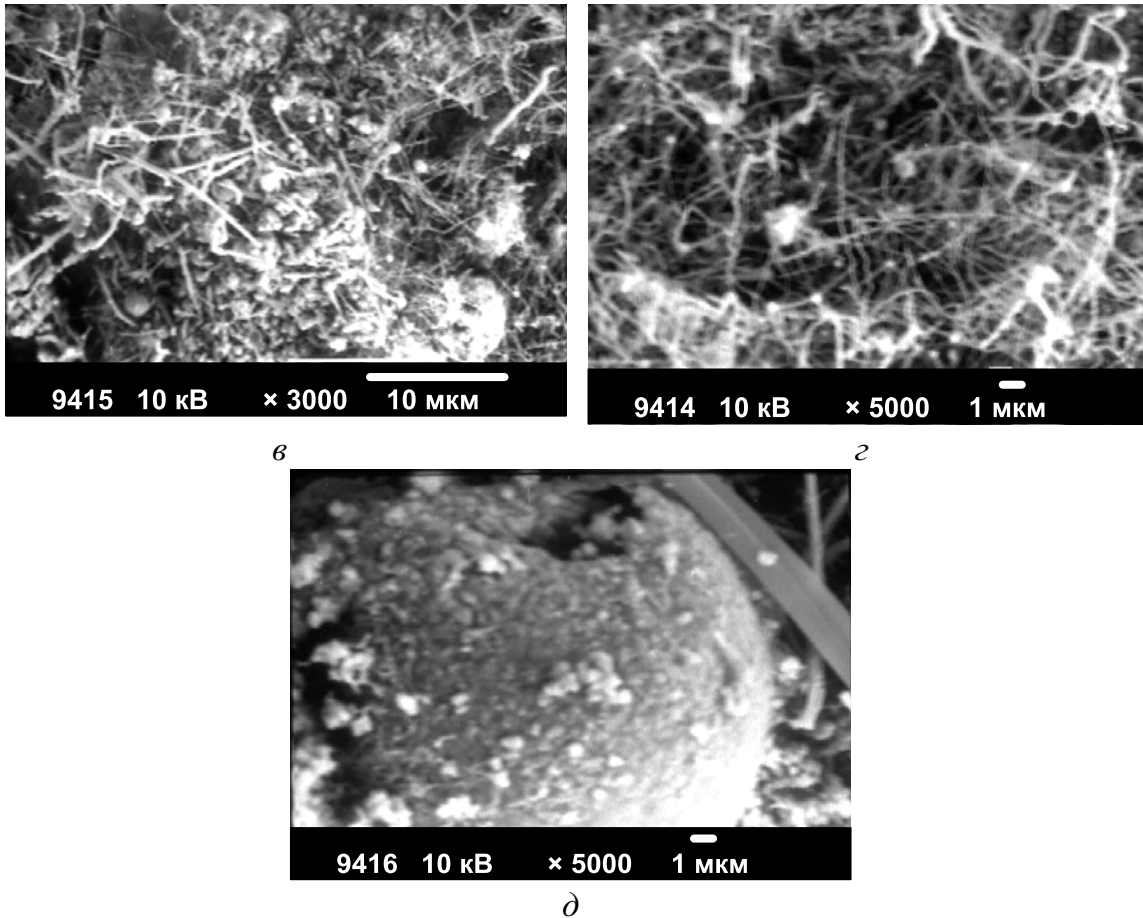


Рис. 3.72. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.)

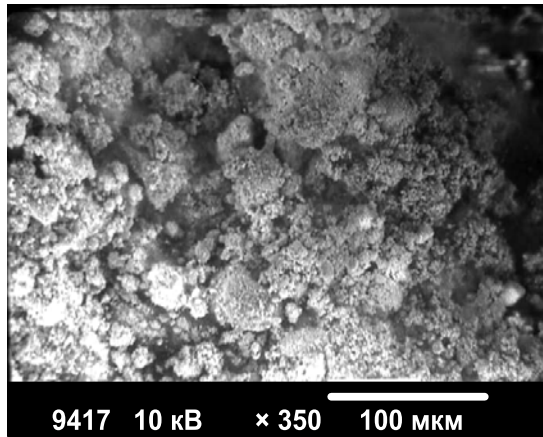
Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5 % мас.) представляют собой спеки, отличающиеся их разделением на фрагменты размером 20–100 мкм (рис. 3.73, а). Внутри спеков пространство заполнено короткими вытянутыми кристаллами, ориентированными хаотически (рис. 3.73, б–г). Нитевидные кристаллы в основном изогнуты, их длина составляла 2–10 мкм, толщина < 0,5 мкм.



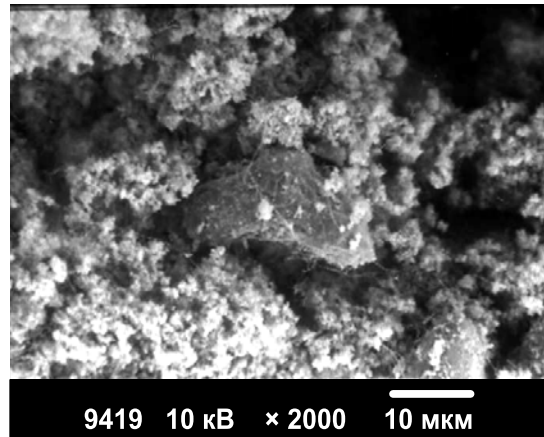


*Рис. 3.73. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5 % мас.)*

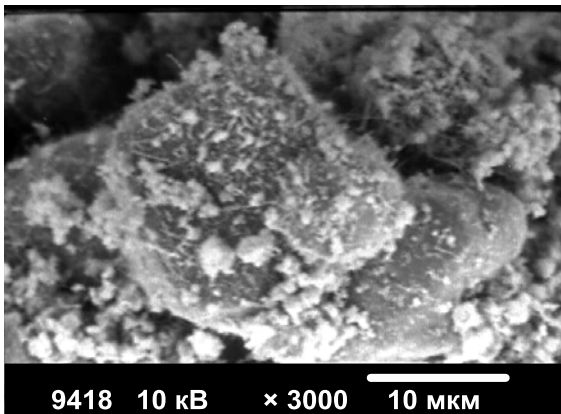
Общий вид спеков, полученных при горении смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4 % мас.), представлен фрагментами размером < 100 мкм (рис. 3.74, а). В то же время в составе продуктов обнаружены крупные частицы неправильной формы размером 10–30 мкм (рис. 3.74, б, в), которые представляют собой окисленные частицы хрома. Необходимо отметить, что в структуре спеков мало нитевидных кристаллов (рис. 3.74, г). Нитевидные кристаллы имеют хаотическую направленность, не прямые.



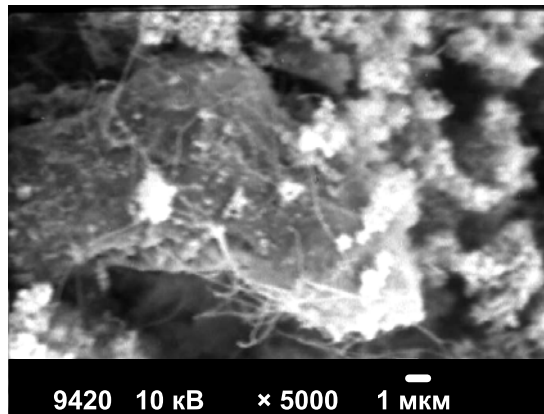
*a*



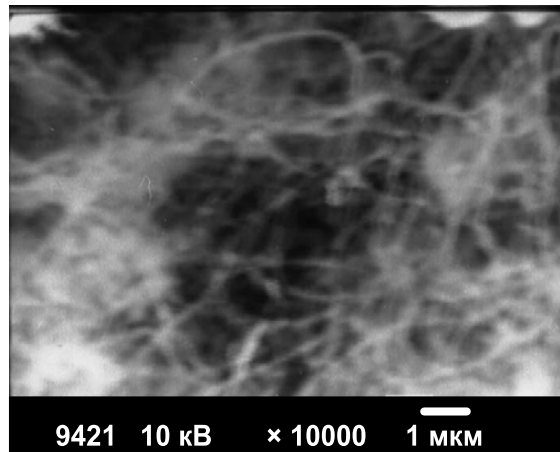
*б*



*в*



*г*

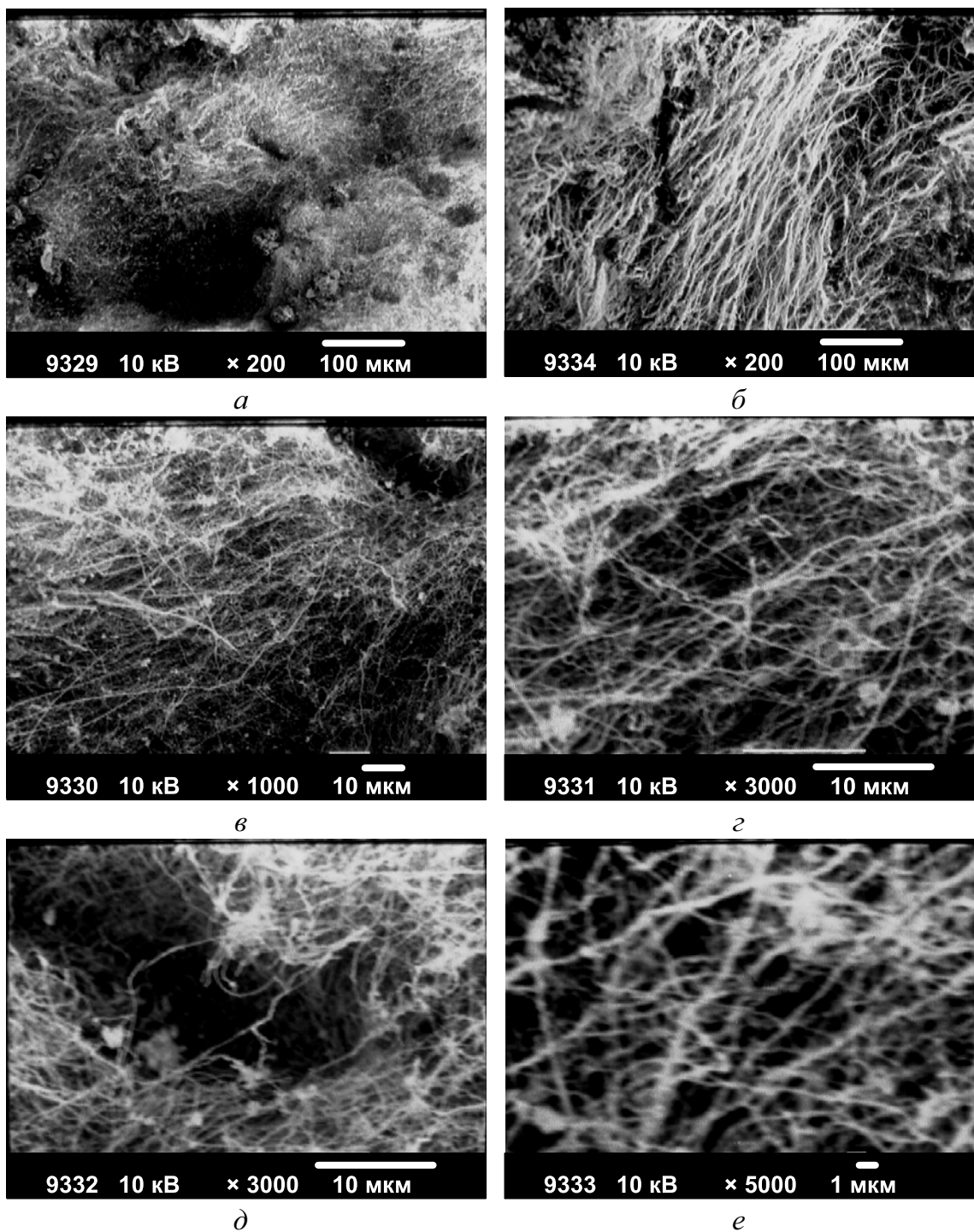


*д*

*Рис. 3.74. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4 % мас.)*

Конечные продукты горения контрольного образца, содержащего 28,6 % мас. порошка хрома, в отличие от образцов промежуточных продуктов горения, представляют собой спеки, состоящие в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1–1,0 мкм и длиной > 40 мкм.

Образовавшиеся кристаллы имели определенную направленность в пространстве (рис. 3.75, б).



*Рис. 3.75. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.)*

В табл. 3.18 представлены результаты РФЭС образцов промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома. Легкие элементы (кислород, азот, углерод) не анализировались.

Таблица 3.18

*Элементный состав поверхности спека промежуточных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома*

№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Элементный состав поверхности спеков, % мас.		
	Al	Cr	Al	Cr	Fe
24	71,4 (полное горение)	28,6	70,66	29,34	0,00
25	90,9	9,1	94,88	4,56	0,56
26	83,3	16,7	78,10	21,90	0,00
27	71,4	28,6	73,47	26,53	0,00
28	62,5	37,5	69,13	30,55	0,31
29	55,6	44,4	41,00	59,00	0,00

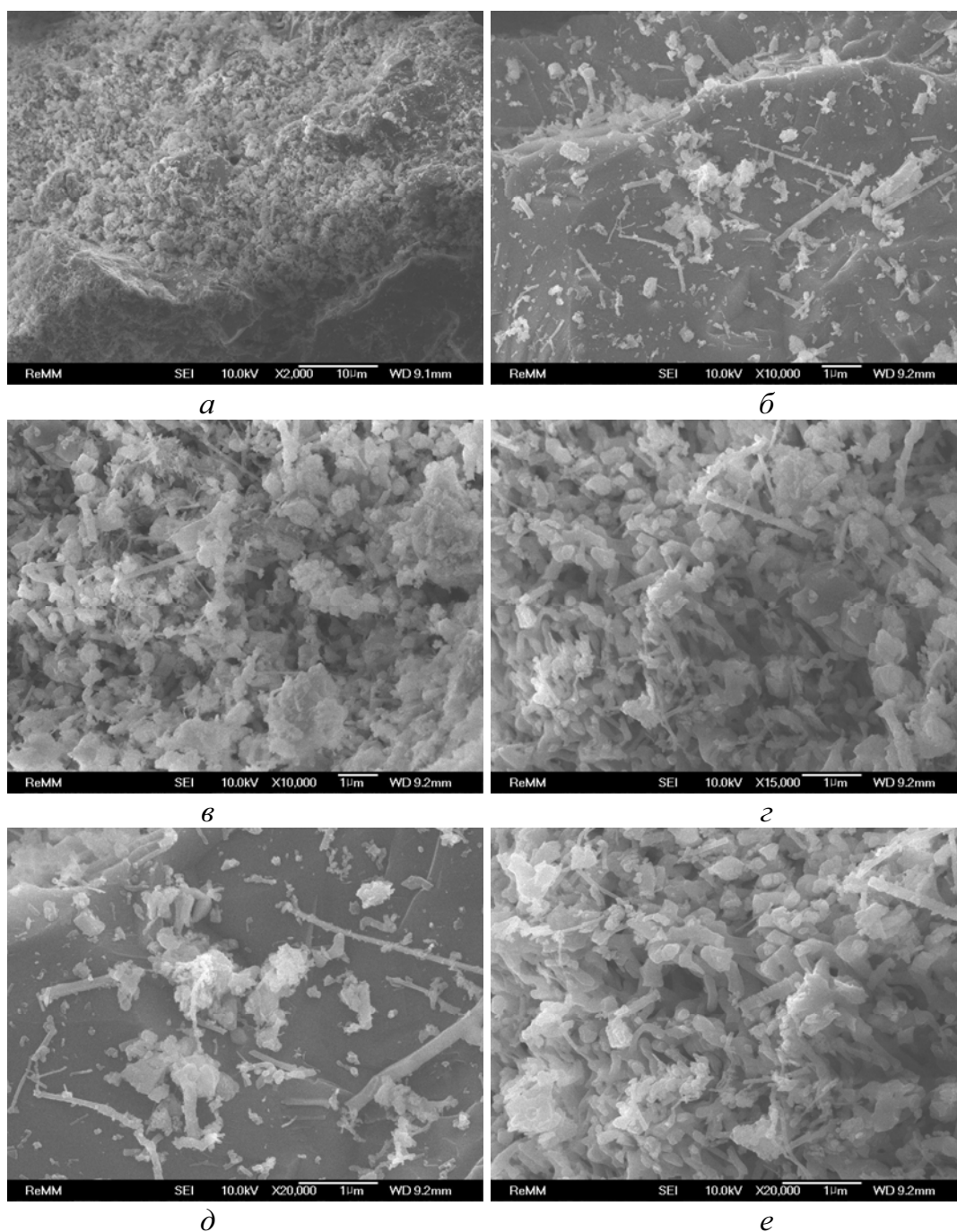
Согласно результатам РФЭС, с увеличением содержания добавки порошка хрома в исходной смеси ее содержание в спеках имеет тенденцию к росту в поверхностных и приповерхностных слоях (табл. 3.18). Необходимо отметить, что для ряда образцов (25, 28) в поверхности обнаруживается примесь железа, которая концентрируется благодаря летучести оксидов железа при высоких температурах.

#### **3.4.4. Характеристики дезагрегированных продуктов**

Полученные продукты представляли собой легкоразрушаемые спекы, которые были дезагрегированы растиранием в ступе и исследованы с помощью СЭМ (рис. 3.76–3.82) [12].

Состав дезагрегированных продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.) в воздухе представлен крупными спеченными частицами с гладкой поверхностью и рыхлыми агломератами с небольшим количеством измельченных игольчатых кристаллов (рис. 3.76, а). Крупные спеченные частицы имеют гладкую поверхность с выступами, ребрами и порами. Отдельные кристаллиты имеют слоистую структуру (рис. 3.76, б, д). При большем увеличении видно, что спекы размером < 3 мкм состоят из спеченных более мелких фрагментов, часть из которых объединена в различного типа структуры: цепочечные и построенные из плоских кристаллитов. У частиц с гладкой поверхностью имеется огранка, но кристаллы правильной формы отсутствуют. Имеются тонкие и короткие нитевидные кристаллы (рис. 3.76, в).

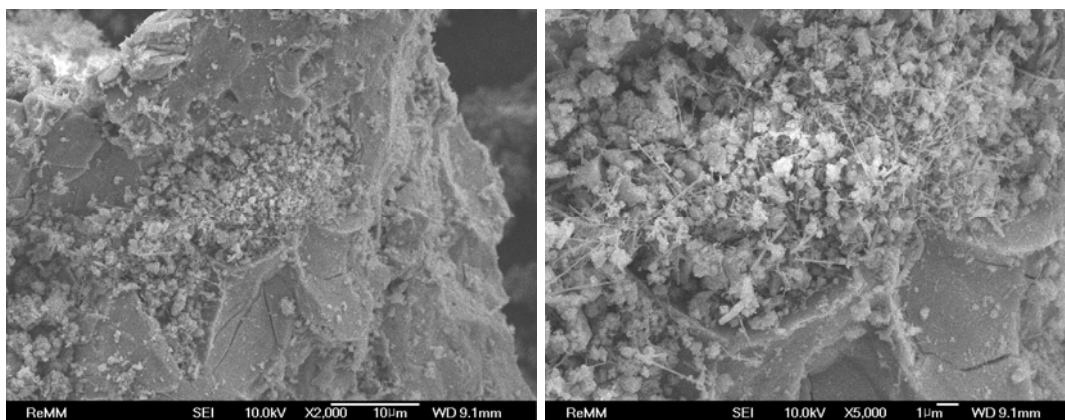
Среди субмикронных частиц отдельные кристаллиты ( $\sim 0,3$  мкм) имеют огранку. Осколки нитевидных кристаллов имеют негладкую поверхность с выступами (рис. 3.76, *з, е*).



*Рис. 3.76. Микрофотографии продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.)*

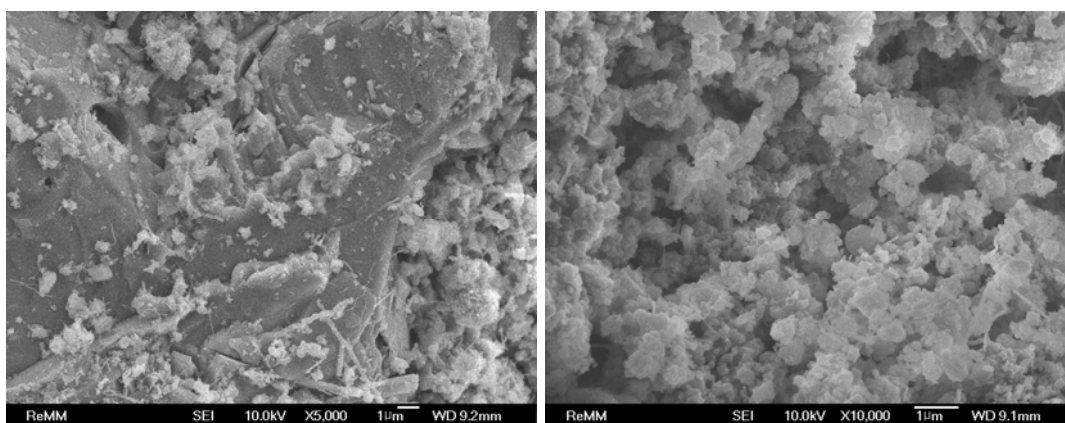
Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.) (минимальная величина добавки порошка хрома в серии экспериментов) представляют собой субмикронные агломераты

частиц и кристаллиты в основном неправильной формы, отдельные агломераты имеют размер  $< 3$  мкм. В то же время присутствуют сферические структуры диаметром  $< 5$  мкм. На поверхности имеются отдельные очень тонкие нитевидные кристаллы (рис. 3.77, *a*). Круглые спеченные частицы имеют трещины и разделены на блоки. На поверхности имеются ребра, выступы и мелкие поры, но четкой огранки кристаллическая структура не имеет, поверхность частиц напоминает скол. На поверхности крупной частицы имеются мелкие ( $< 1$  мкм) агломераты и короткие игольчатые кристаллы (3–4 мкм) (рис. 3.77, *б, в*). Мелкие агломераты объединены в пористые однородные структуры, характерные размеры агломератов не превышают 3 мкм (рис. 3.77, *г*). При большем увеличении (рис. 3.77, *е*) видно, что микронного размера агломераты состоят из субмикронного размера плоских кристаллитов, а крупные вытянутой формы частицы с гладкой поверхностью представляют собой однородные спеченные неправильной формы фрагменты.



*a*

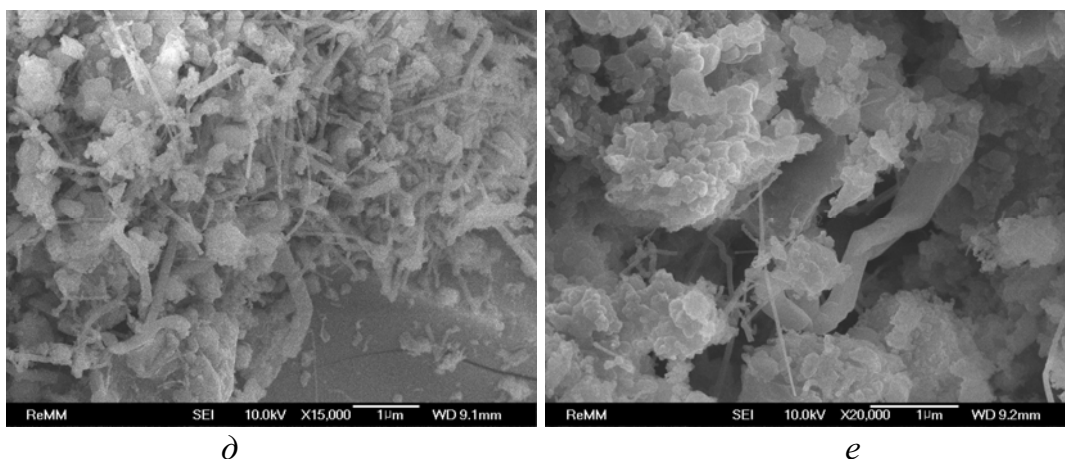
*б*



*в*

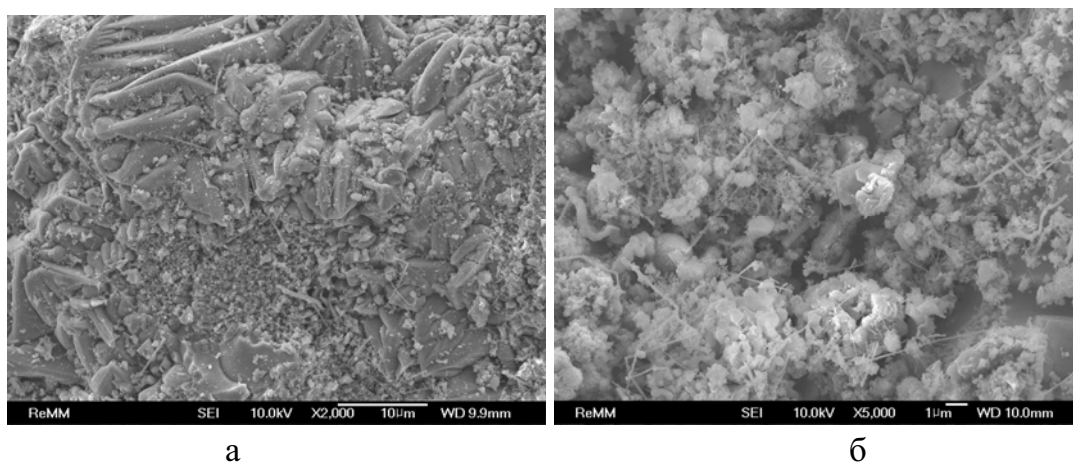
*г*

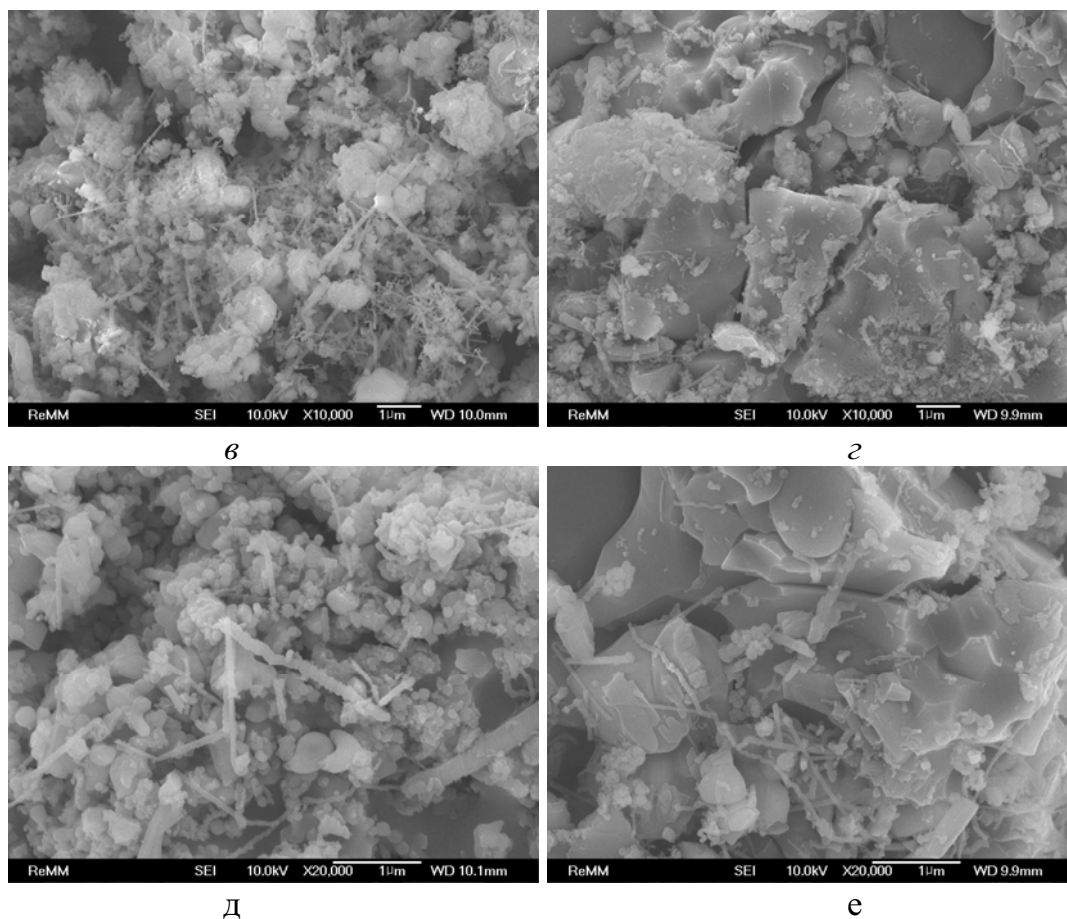




*Рис. 3.77. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 % мас.)*

В промежуточных продуктах горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) присутствуют сферические частицы диаметром  $< 3$  мкм, имеются также игольчатые кристаллы толщиной 0,1 мкм и длиной до 5 мкм. В продуктах присутствуют ограненные плоские кристаллы и в то же время имеются агломераты, построенные из фрагментов  $< 200$  нм (рис. 3.78, б, в, д). Крупные спеки, построенные из кристаллитов с гладкой поверхностью, характеризуются высокой трещиноватостью, в то же время отдельные кристаллиты имеют ярко выраженную незавершенную огранку и, вероятно, способны дезагрегироваться (рис. 3.78, а). Доказательством трещиноватости агломератов, построенных из частиц с гладкой поверхностью, являются микрофотографии (рис. 3.78, г, е), на которых видно, что агломерат разделен на отдельные фрагменты с характерным размером 3–5 мкм.





*Рис. 3.78. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)*

При увеличении содержания порошка хрома (28,6 % мас.) в смеси с НП алюминия промежуточные продукты горения стали более неоднородными: наряду с агломератами неправильной формы и размером  $< 2$  мкм имеются спеченные плоские фрагменты порядка 10 мкм. В заметном количестве присутствуют тонкие игольчатые кристаллы длиной  $< 10$  мкм (рис. 3.79, а). Поверхность крупных частиц имеет вид соединенных воронкообразных углублений диаметром 2–3 мкм (рис. 3.79, б). При большем увеличении (рис. 3.79, в) видны пористые агломераты с характерными размерами  $< 1$  мкм. Присутствуют игольчатые кристаллы длиной до 5 мкм различной толщины. При большем увеличении (рис. 3.79, г) видно, что имеются нитевидные кристаллы с гладкой поверхностью диаметром  $< 300$  нм и кристаллы с негладкой поверхностью диаметром 100–200 нм. В продуктах также присутствуют игольчатые кристаллы, построенные из плоских кристаллитов, диаметр структуры составляет 0,25 мкм, а длина  $\sim 4$  мкм. Расстояние между кристаллитами  $< 100$  нм. Согласно результатам СЭМ (рис. 3.79, д), промежуточные продукты состоят из пористых агломератов, построенных

из частиц размером  $< 100$  нм, игольчатых кристаллов различной толщины: от 50 нм до 0,5 мкм. Присутствуют очень тонкие изогнутые нитевидные кристаллы  $< 20$  нм в диаметре (рис. 3.79, e).

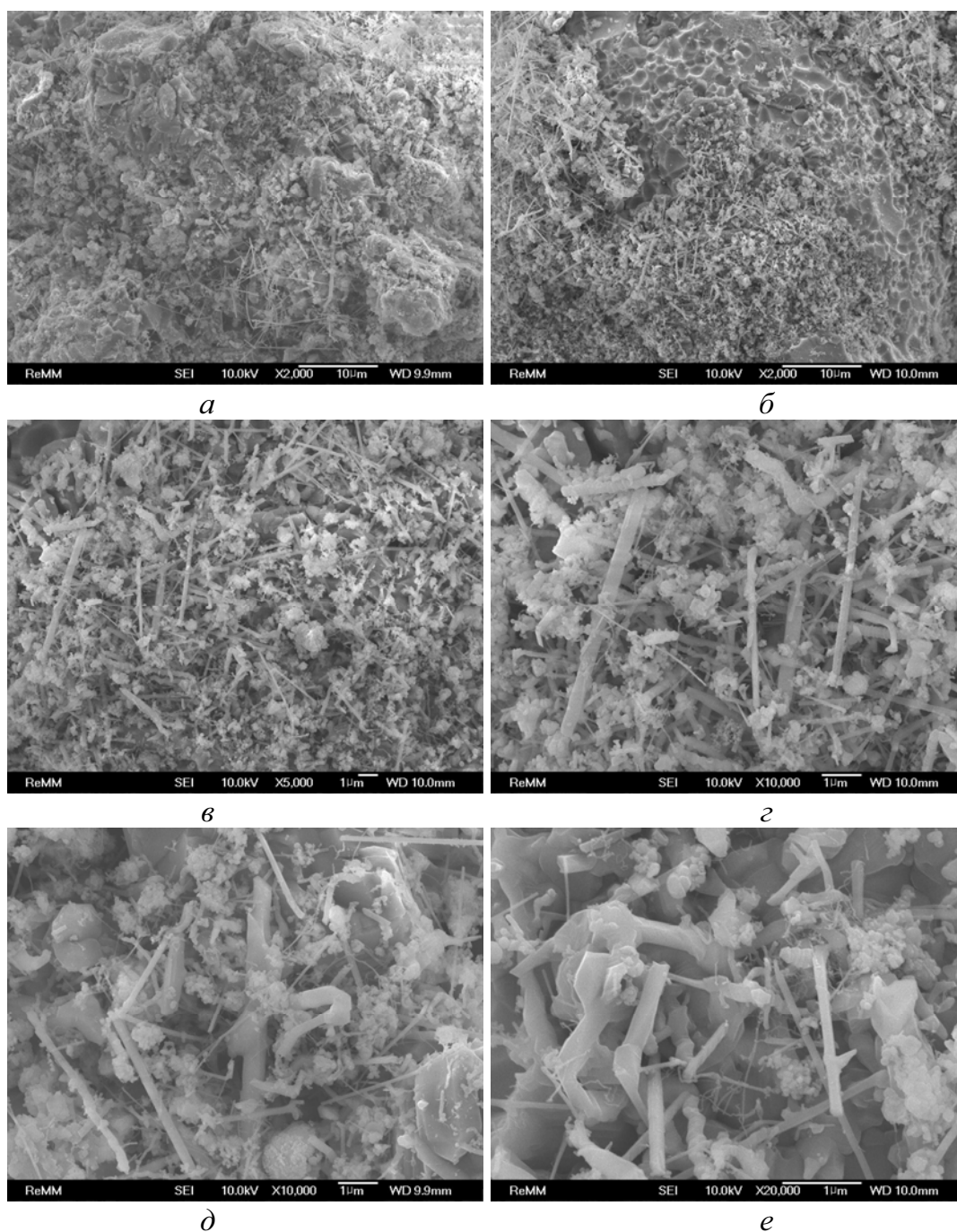
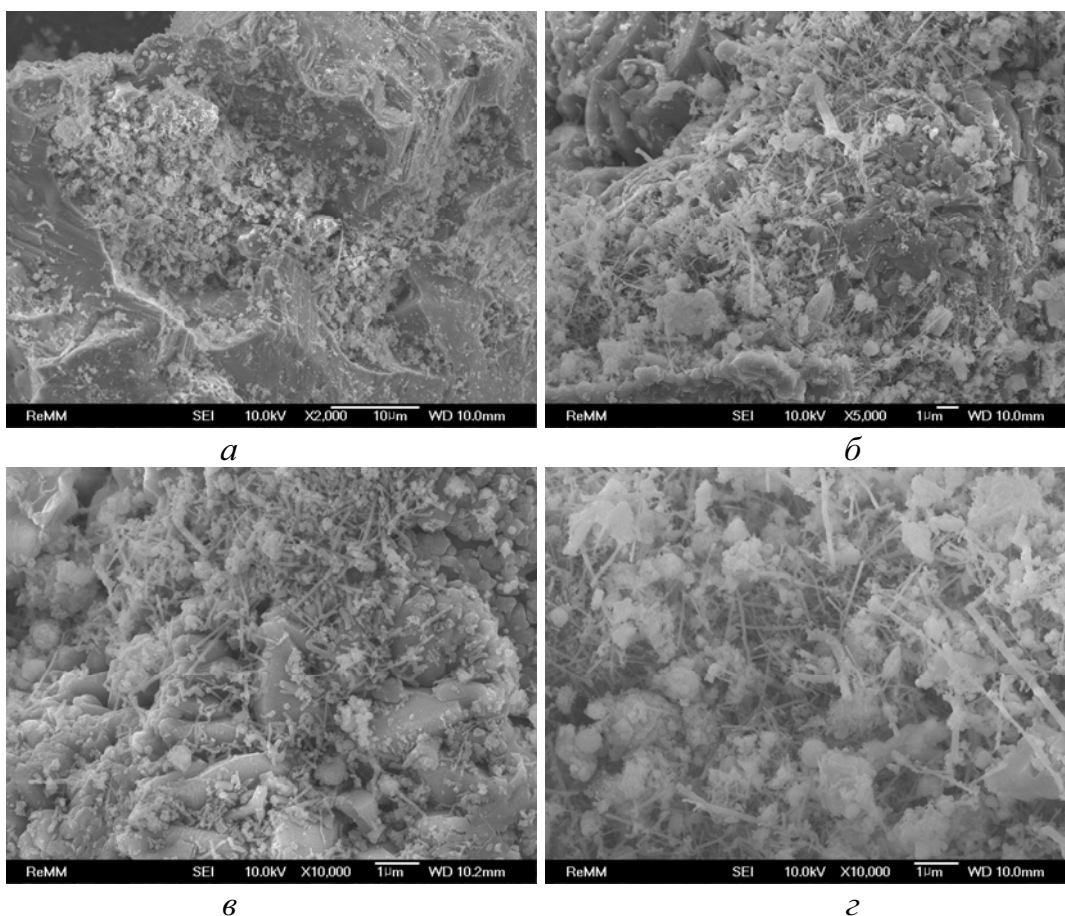
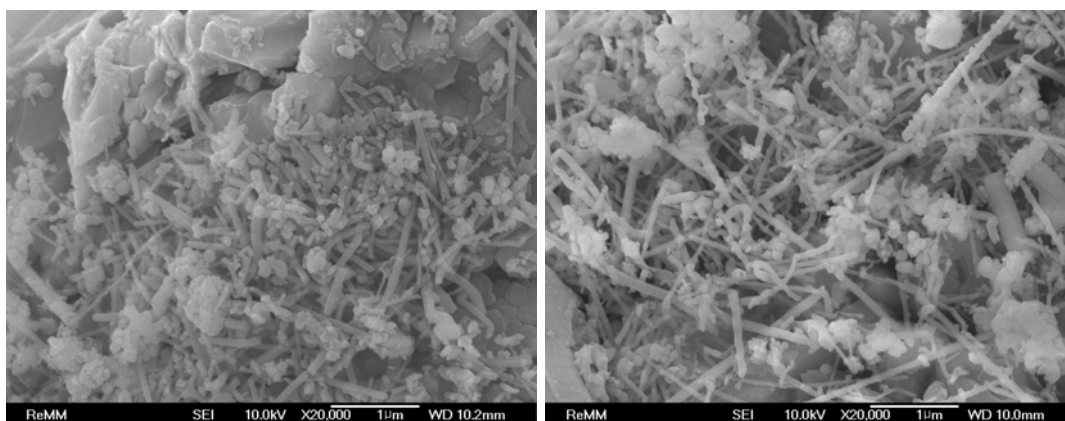


Рис. 3.79. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (28,6 % мас.)

Промежуточные продукты горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5 % мас.), как и предыдущие образцы, состоят из двух фракций частиц. Первая фракция представлена крупными агло-

мератами с гладкой поверхностью, мелкими порами, выступающими ребрами, гранями и углами, с рельефом, похожим на скол (рис. 3.80, *а*), а в некоторых случаях рельеф образован дендритоподобными спеченными структурами (рис. 3.80, *б*). Вторая фракция состоит из мелких частиц (до 3 мкм). Это пористые структуры и игольчатые кристаллы. При большем увеличении (рис. 3.80, *д*, *е*) видно, что игольчатые кристаллы имеют различную структуру: они могут быть гладкими, либо на их поверхности могут образовываться наноразмерные наросты. Обе структуры имеют диаметр ~ 100 нм и длину до 5 мкм. В небольшом количестве видны более короткие и тонкие изогнутые нитевидные кристаллы, в структуре которых можно выделить отдельные наноразмерные фрагменты. Пористые спеки, в свою очередь, при более детальном рассмотрении, состоят из сферических и сфероподобных частиц нанометрового диапазона. Под слоем мелкой фракции частиц выступают грани крупных (2–4 мкм) окристаллизованных частиц, имеющих углубления в виде рисок поперек оси кристалла размером 20 нм по всей его длине (рис. 3.80, *в*).



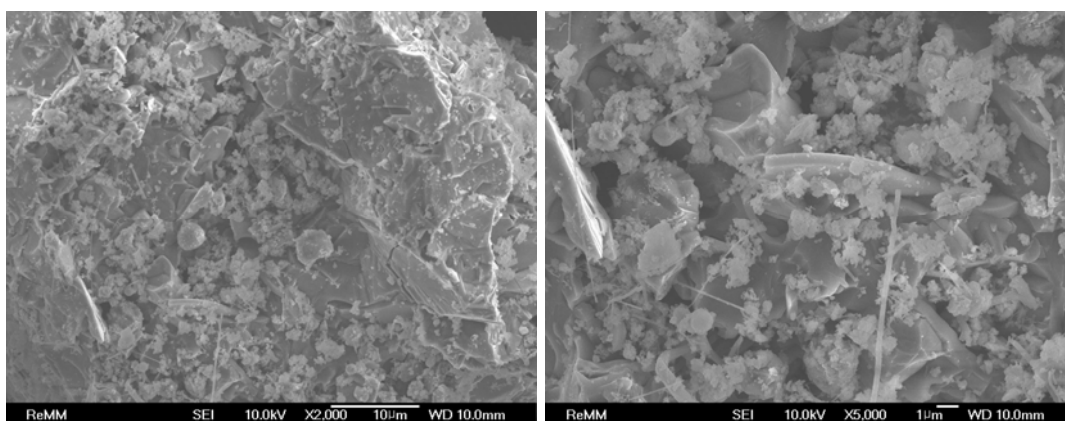


д

е

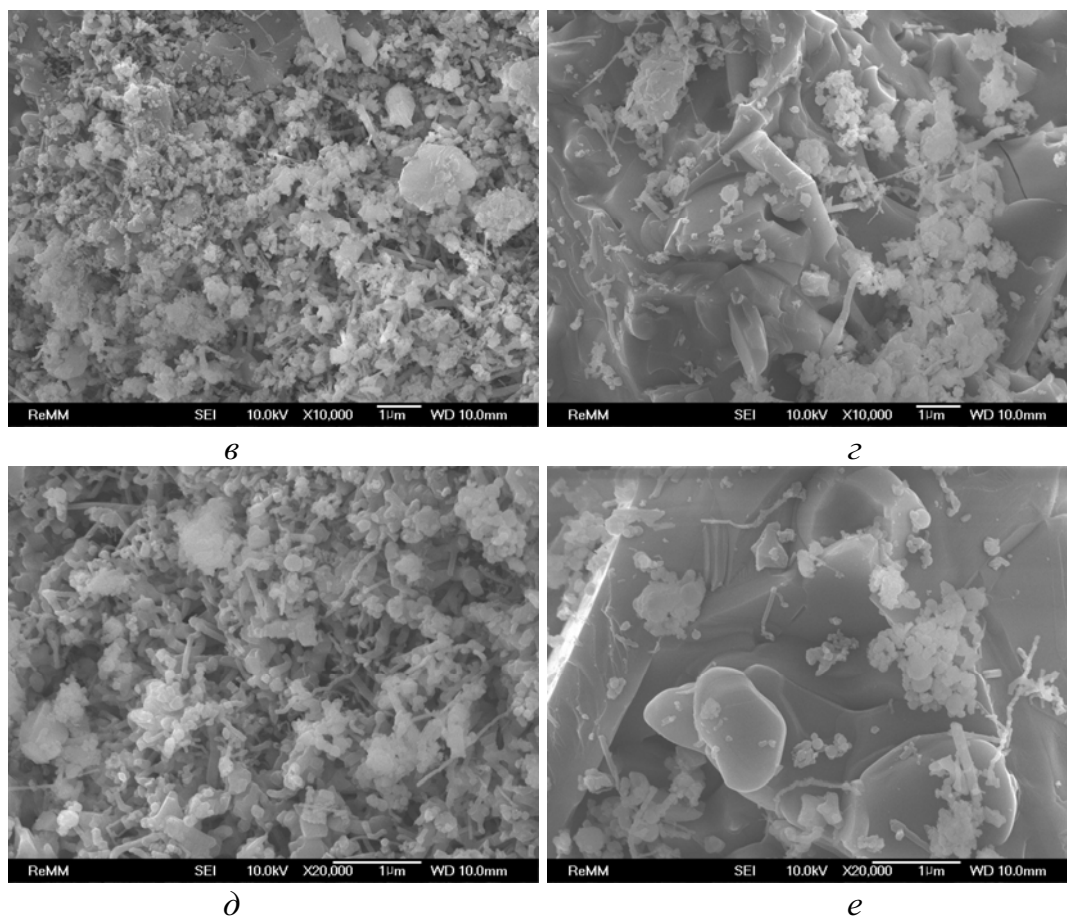
*Рис. 3.80. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (37,5 % мас.)*

Образец дезагрегированных промежуточных продуктов горения смеси, содержащей 44,4 % мас. порошка хрома, отличается от предыдущих образцов тем, что в нем в меньшей степени представлена мелкая фракция (игольчатые кристаллы, спеки и частицы субмикронного и микронного размеров) (рис. 3.81, *а*). Основу продуктов горения составляют крупные агломераты с гладкой поверхностью (рис. 3.81, *б*). Агломераты состоят из кристаллитов с ярко выраженной огранкой (рис. 3.81, *в*). В отдельных случаях из кристаллитов начинают формироваться кристаллы вытянутой формы (рис. 3.81, *б, е*). Мелкая фракция продуктов горения представлена субмикронными агломератами и обломками игольчатых кристаллов длиной < 1 мкм (рис. 3.81, *в*). Спеки состоят из сфероподобных частиц диаметром 100–200 нм (рис. 3.81, *д*), частицы практически не имеют огранки.



а

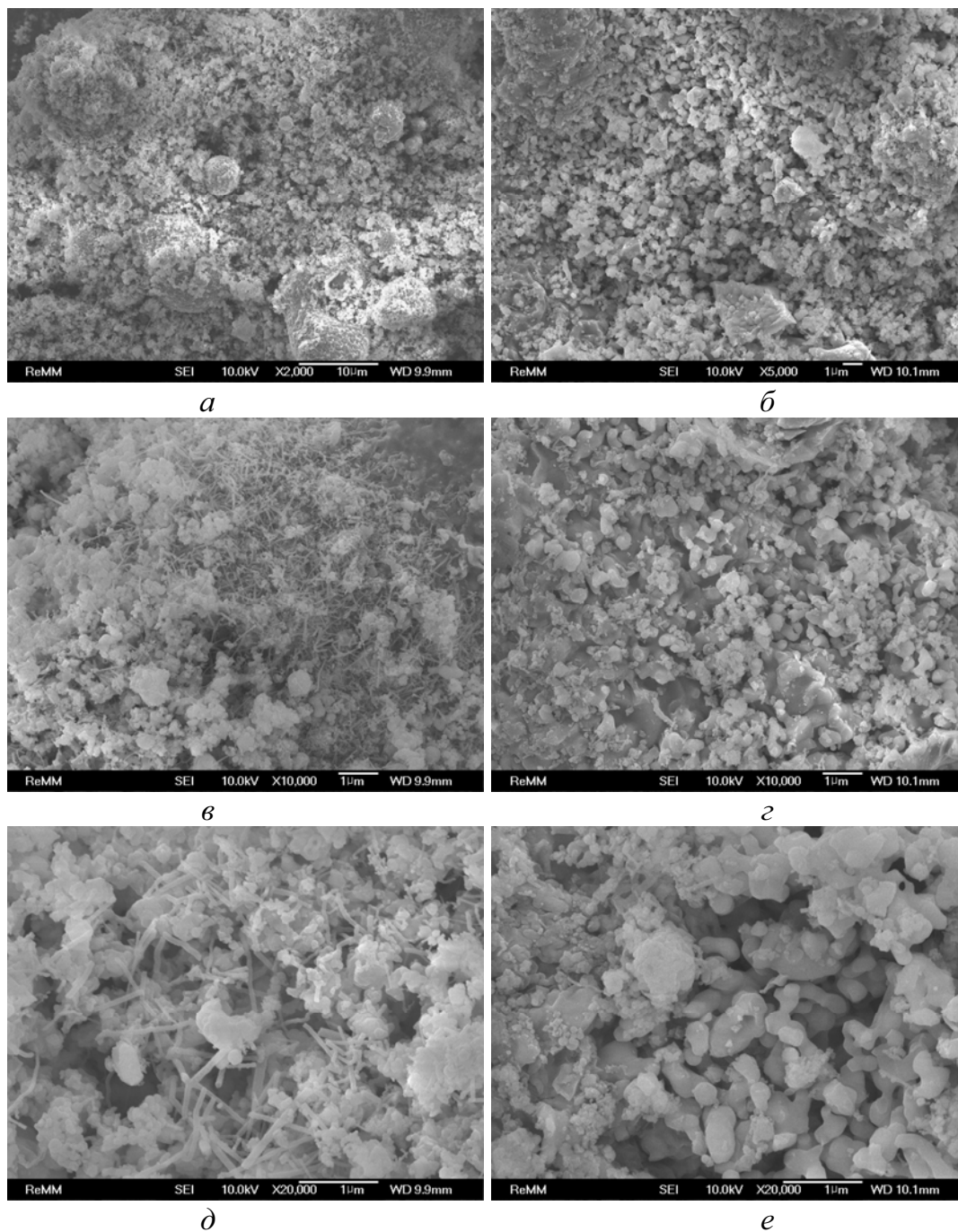
б



*Рис. 3.81. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (44,4 % мас.)*

При горении смеси НП алюминия с порошком хрома (80 % мас.) образуются агломераты, которые ранее не встречались для других смесей: крупные частицы с характерным размером 10 мкм покрыты пористым слоем продуктов, состоящих из агломератов размером  $< 5$  мкм (рис. 3.82, а). Среди продуктов присутствуют сферические спеки и частицы диаметром  $< 8$  мкм. Микронная и субмикронная фракция продуктов горения представлена в виде сфероподобных агломератов и частиц (рис. 3.82, б). В поровом пространстве между агломератами имеются игольчатые кристаллы длиной  $< 1$  мкм и толщиной  $< 100$  нм (рис. 3.82, в). В продуктах горения также присутствуют агломераты с гладкой поверхностью, на которой имеются сфероподобные структуры и частицы диаметром  $< 0,3$  мкм (рис. 3.82, з). При большем увеличении видно, что игольчатые кристаллы имеют гладкую поверхность и толщину  $< 100$  нм (рис. 3.82, д). В то же время заметно, что частицы диаметром  $< 0,2$  мкм в различной степени спечены: часть частиц имеют точечные контакты, другие имеют форму гантели, некоторые из них

приняли форму эллипса (рис. 3.82, *е*), что происходило в условиях недостаточно высоких температур.



*Рис. 3.82. Микрофотографии промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (80 % мас.)*

### 3.4.5. Дисперсный состав дезагрегированных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно результатам измерений по методу БЭТ (табл. 3.19), площадь удельной поверхности продуктов горения составляла 1,7–3,5 м<sup>2</sup>/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц < 1 мкм [12].

Таблица 3.19

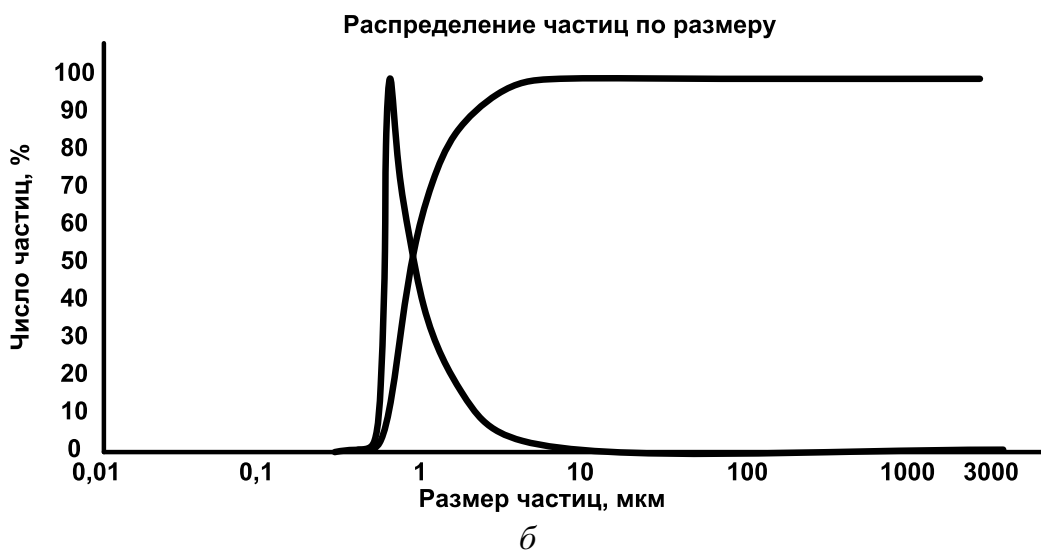
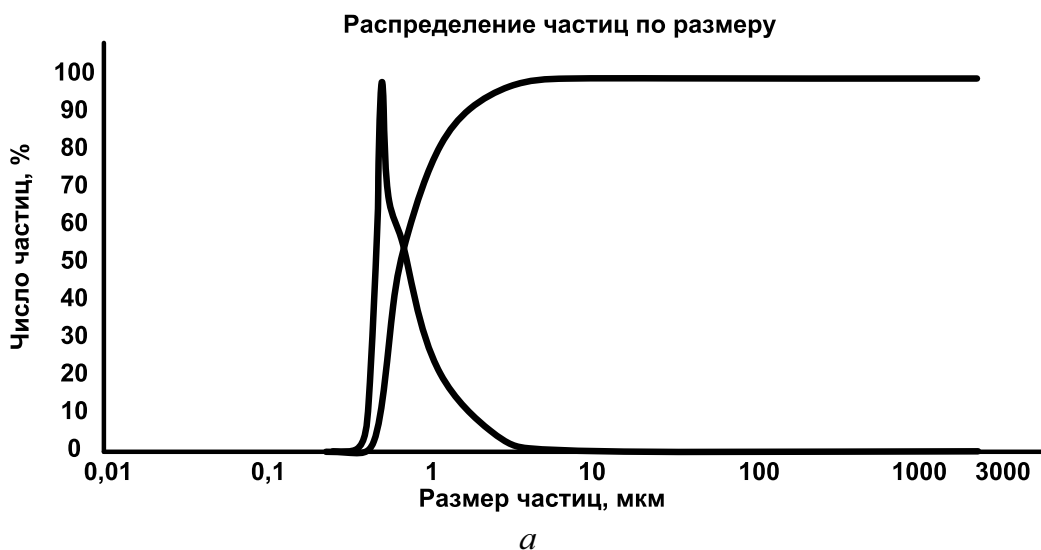
*Площадь удельной поверхности и пористость (объем и размер пор) дезагрегированных продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома*

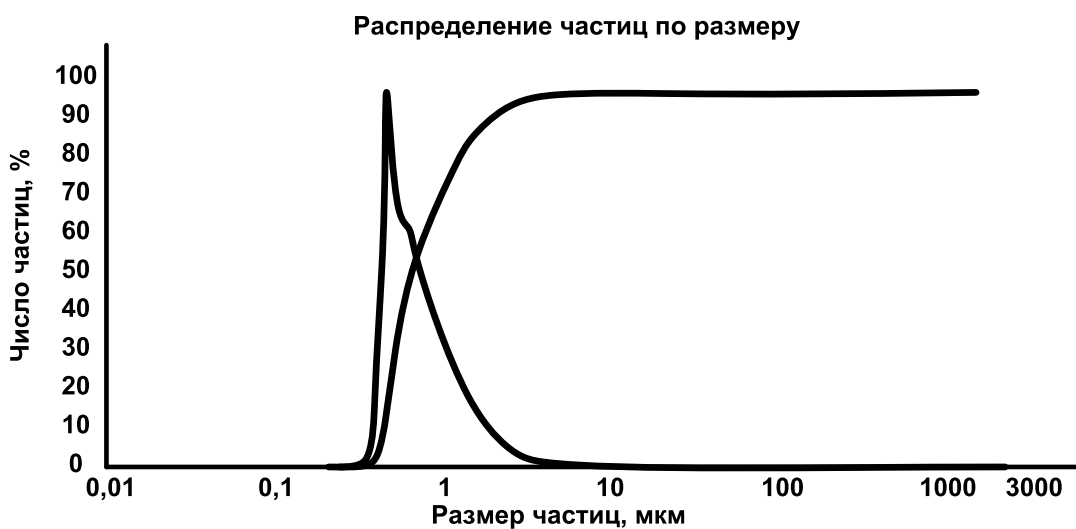
№ обр.	Состав исходных смесей, % мас.		Характеристики дезагрегированных продуктов горения		
	Al	Cr	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>п</sub> , мм <sup>3</sup> /г	ā <sub>п</sub> , нм
24	71,4 (полное горение)	28,6	3,55	13,84	15,59
25	90,9	9,1	2,95	10,53	14,30
26	83,3	16,7	3,06	10,81	14,11
27	71,4	28,6	3,47	12,50	14,41
28	62,5	37,5	2,71	9,52	14,06
29	55,6	44,4	1,73	6,73	15,56
32	20,0	80,0	2,70	10,16	15,04

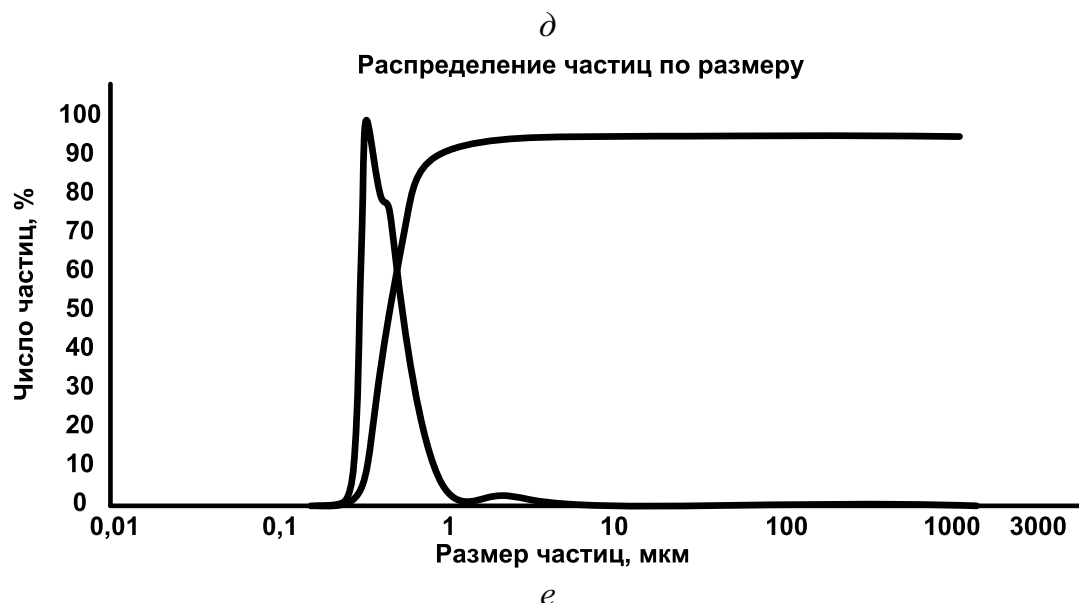
Измерение распределения частиц по условному диаметру осуществлялось с применением прибора Mastersizer (Япония) (рис. 3.83). В качестве дисперсионной среды использовался этанол. Дезагрегированные продукты горения в зависимости от состава исходной смеси имеют различное распределение. Вид зависимости для образцов, содержащих 28,6 % мас. порошка хрома с полным горением и с прерыванием горения, практически одинаков: максимум частиц составляет 24,5 % в первом случае и 24,0 % во втором. Доли частиц с условным диаметром < 1 мкм для образца, полученного с прерыванием горения, и для образца, полученного при полном горении, практически одинаковые (75–77 %). При повышении содержания порошка хрома в исходной смеси с 9,1 до 28,6 % мас. незначительно уменьшается высота максимума в распределении частиц (с 25,5 до 24,3 %), а доля частиц с условным диаметром < 1 мкм оставалась постоянной (73–78 %). Вместе с тем, асимметрия максимума в распределении (правая ветвь) постоянно усиливалась. Распределение частиц образца, содержащего 37,5 % мас. порошка хрома в исходной смеси, заметно изменилось: максимум в рас-



пределении уменьшился до 21 %, но доля частиц с условным диаметром  $< 1$  мкм практически не изменилась и составила 75 %. При содержании хрома 44,4 % мас. увеличилась доля частиц, соответствующих максимуму до 24 %, как и доля частиц с условным диаметром до 1 мкм (до 93 %). Продукты горения смеси, содержащей 80 % порошка хрома, характеризуются низкой дисперсностью: максимум распределения частиц приходится на 600 мкм. Для этой смеси продукты горения – спеченные частицы хрома. В смеси недостаточно алюминия, чтобы разогреть ее до высокой температуры и обеспечить условия протекания процессов окисления с участием газовой фазы [12].







*Рис. 3.83. Дисперсность дезагрегированных промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома:  
а) образец 25; б) образец 26; в) образец 27; г) образец 28;  
д) образец 29; е) образец 32 (табл. 3.19)*

Проведенные исследования показали, что продукты горения смесей НП алюминия с порошком хрома после разрушения спеков представляют собой слабо связанные кристаллы различных фаз. Продукты на 70–80 % состоят из частиц с условным диаметром  $< 1$  мкм, т. е. являются субмикронными порошками.

#### **3.4.6. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома**

Согласно РФА (рис. 3.84), состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами: нитрид алюминия ( $AlN$ ), оксинитрид алюминия ( $Al_3O_3N$ ), альфа-оксид алюминия ( $\alpha-Al_2O_3$ ), несгоревшие металлы ( $Al^0$  и  $Cr^0$ ) и интерметаллид состава ( $Al_8Cr_5$ ). Наиболее интересен факт присутствия нитридов хрома ( $Cr_2N$ ,  $CrN$ ), что свидетельствует о явлении связывания азота воздуха d-элементом VI группы, которое было обнаружено впервые [12].

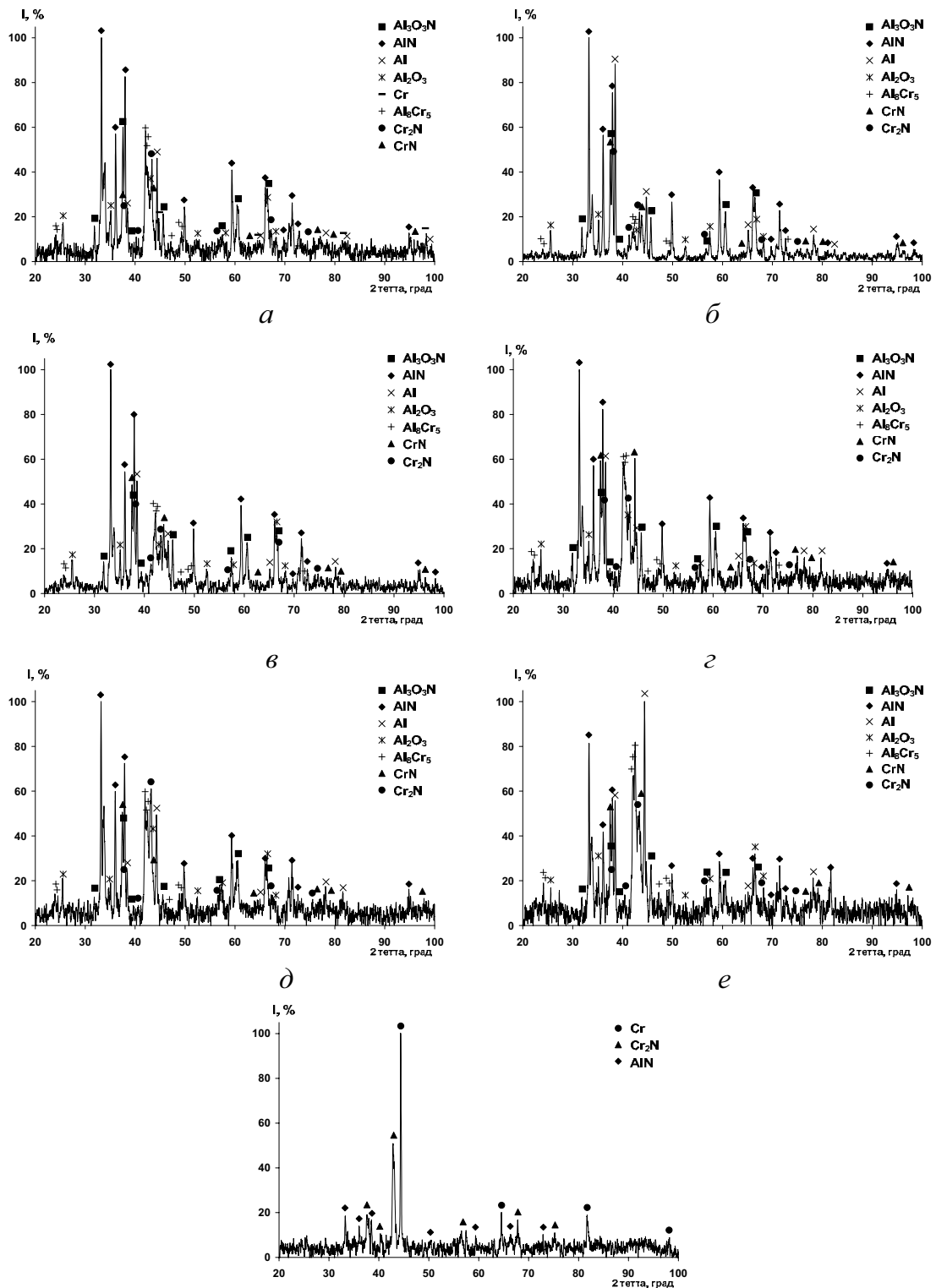


Рис. 3.84. Рентгенограммы промежуточных продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома:  
 а) образец 24; б) образец 25; в) образец 26; г) образец 27;  
 д) образец 28; е) образец 29; ж) образец 32 (табл. 3.19)

Для расчета отношений  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  практически одинаковы – 3,2 и 2,9, а отношение  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  – 2,2 и 1,6, соответственно (рис. 3.85). Добавка порошка хрома (9,1 % мас.) приводит к значительному росту обоих отношений: отношение  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3$  – до 5,0, а отношение  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  – до 3,2 раза. При увеличении содержания порошка хрома в исходной смеси оба отношения изменяются симбатно, проходя через максимум:  $\text{AlN} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,2$ , а  $\text{AlN} / \text{Al}_3\text{O}_3\text{N} = 4,5$  раза. При содержании порошка хрома в исходной смеси 44,4 % мас. оба соотношения уменьшаются, приближаясь по величине к соотношениям, равным 2,8 и 1,9, соответственно.

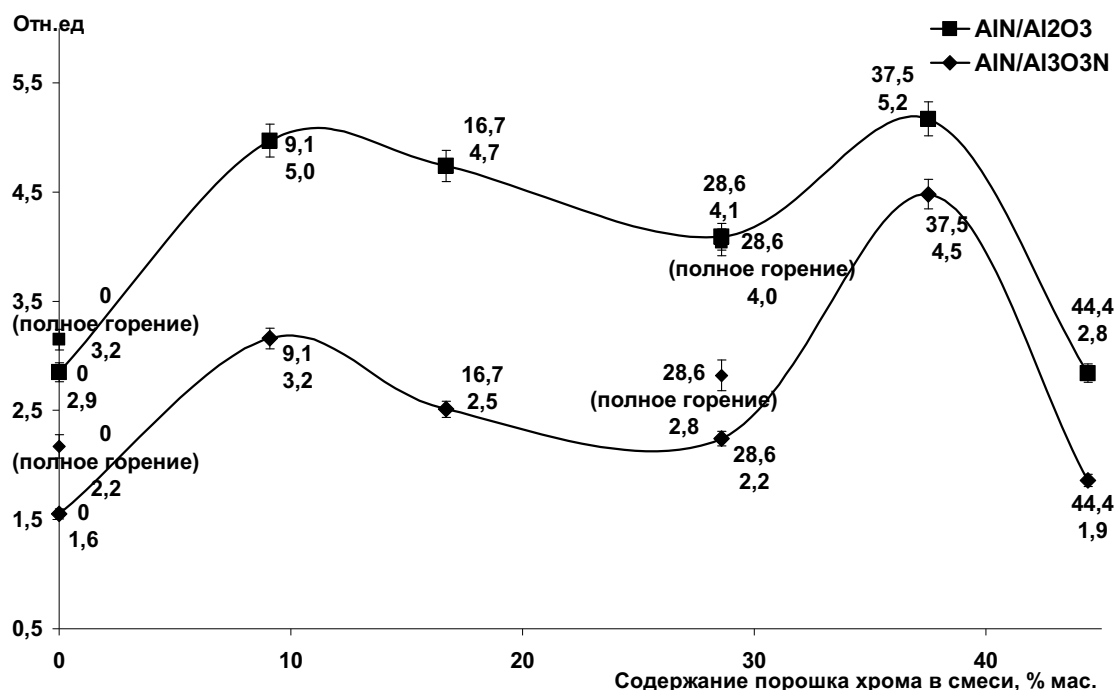


Рис. 3.85. Зависимости соотношений нитрид алюминия / оксид алюминия и нитрид алюминия / оксинитрид алюминия в продуктах горения от исходного состава смесей

### 3.4.7. Фазовый состав продуктов горения после взаимодействия с водой

Известно, что нитрид алюминия и остаточный алюминий взаимодействуют с водой. Продукты горения формируются в условиях теплового взрыва и содержат метастабильные фазы, характеризующиеся высокой реакционной способностью. Вместе с тем, образующийся нитрид

алюминия и нитриды хрома сохраняются в воздухе при высоких температурах в процессе охлаждения (1800–600 °С) продуктов горения. Поэтому интерес представляло изучение устойчивости нитридов к воде и к водным растворам [12].

Исходный состав продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) представлен на рис. 3.86.

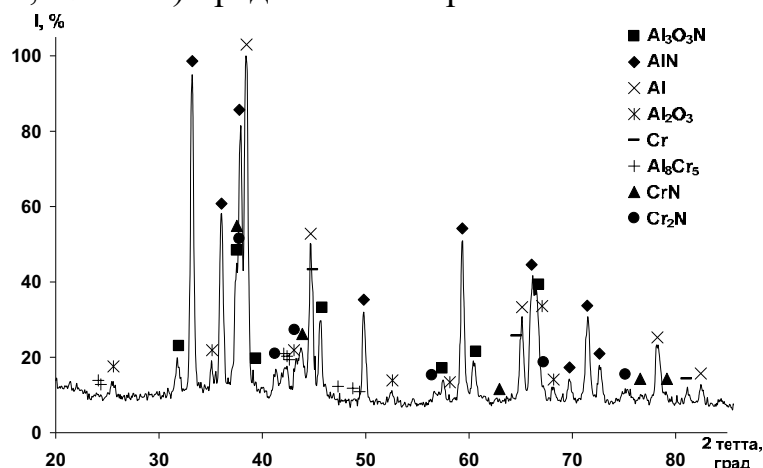


Рис. 3.86. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (горение в стальном тигле)

Необходимо отметить, что в состав промежуточных продуктов входят следующие фазы: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, нитриды хрома, остаточные металлы и интерметаллид  $Al_8Cr_5$ , которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде. На рис. 3.87 представлены продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой полученного при горении в стальном тигле образца смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.) [12].

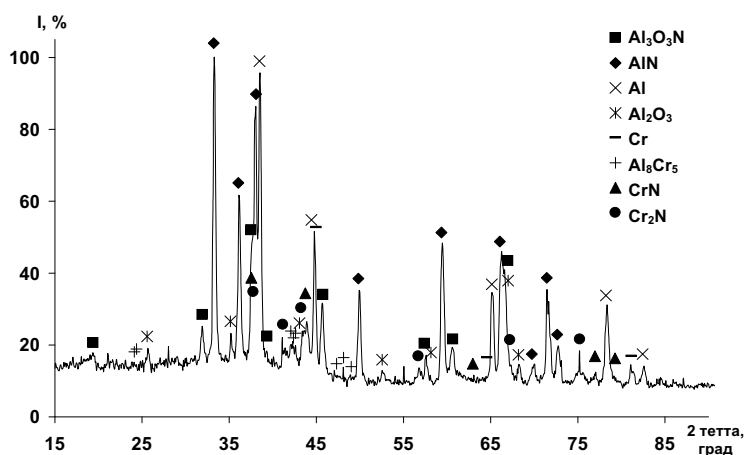


Рис. 3.87. Продукты, оставшиеся после взаимодействия с водой образца, полученного при горении в стальном тигле смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)

Продукты были получены при взаимодействии образца с дистиллированной водой в течение 48 ч. Наблюдалось выделение газообразного аммиака и образование взвеси белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 3.87). Необходимо отметить, что фазовый состав оставшегося после взаимодействия с водой осадка мало изменился, поэтому интерес представляло изучение взаимодействия продуктов горения с водным раствором щелочи (NaOH, 2 н).

### 3.4.8. Фазовый состав продуктов после обработки щелочью

Непрореагировавший с водой осадок (рис. 3.87) был смешан с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и исследован с помощью РФА (рис. 3.88) [12].

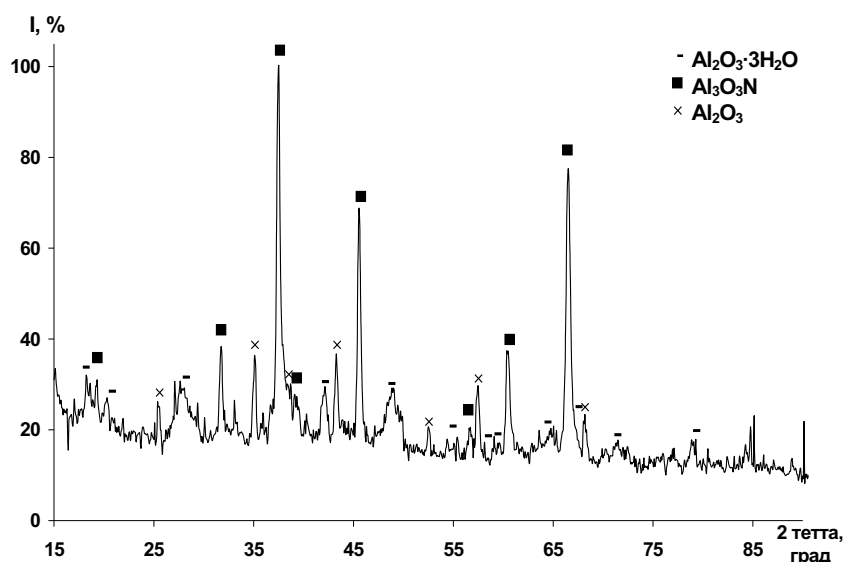


Рис. 3.88. Продукты взаимодействия в растворе щелочи осадка, обработанного водой (исходная смесь НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.))

После обработки щелочью произошли существенные изменения фазового состава: основной фазой является оксинитрид алюминия, в качестве примеси сохранилась фаза альфа-оксида алюминия и появилась фаза  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  как результат неполного отделения суспензии от осадка.

Таким образом, наиболее устойчивым продуктом по отношению к воде в щелочной среде является оксинитрид  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ , который может быть отделен от остальных продуктов горения и использован для приготовления оксинитридной керамики.

### 3.4.9. Получение спеченных образцов и их характеристики

Из нитридсодержащих керамических субмикронных порошков с добавкой 3 % мас. НП никеля как связки были получены спеченные образцы методом ГП (среда – азот, температура 1600 °С, давление прессования 40 МПа, время спекания при максимальной температуре 20 мин). Для спекания был выбран прекурсор с высоким содержанием нитрида алюминия на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.).

Полученный методом ГП цилиндрический образец был отшлифован и отполирован с использованием алмазной пасты. Измерение микротвердости образца проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3 (табл. 3.20) [12].

Таблица 3.20

*Результаты измерения микротвердости спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)*

Изм.	H, кг/мм <sup>2</sup>	H, МПа	H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	H <sub>ср</sub> , МПа
1	885,8	8857,9	967,5 ± 216,2	9675,4 ± 2162,3
2	859,5	8595,4		
3	1323,2	13232,1		
4	765,4	7654,2		
5	1003,8	10037,7		

Согласно проведенным измерениям, хромсодержащий спеченный образец характеризовался высокой микротвердостью – 9,7 ГПа (табл. 3.20), а его кажущаяся плотность составила приблизительно 3,0 г/см<sup>3</sup>. Образец неэлектропроводен (электрическое сопротивление > 10<sup>4</sup> Ом).

При спекании в вакууме промежуточных продуктов горения этой же смеси (16,7 % мас. порошка хрома) с добавкой 3 % мас. НП никеля был получен более пористый материал с кажущейся плотностью 2,0 г/см<sup>3</sup>. При спекании в вакууме прекурсора с более высоким содержанием остаточных металлов, полученного при горении в стальном тигле исходной смеси того же состава (16,7 % мас. порошка хрома), был получен образец с кажущейся плотностью 1,9 г/см<sup>3</sup>. Оба образца неэлектропроводны (электрическое сопротивление > 10<sup>4</sup> Ом).



### 3.4.10. Структура поверхности спеченных образцов

После шлифовки и полировки поверхность спеченного образца была гладкой и однородной, размер пор  $< 0,5$  мкм. После травления в двухнормальном растворе соляной кислоты, согласно данным СЭМ (рис. 3.89), в поверхности образовались более крупные поры (до 30 мкм) за счет удаления растворимых в кислоте фаз. Внутри пор обнаруживаются кристаллиты, характерный размер которых составляет  $\sim 1$  мкм. В поверхности имеются плотные включения до 10 мкм [12].

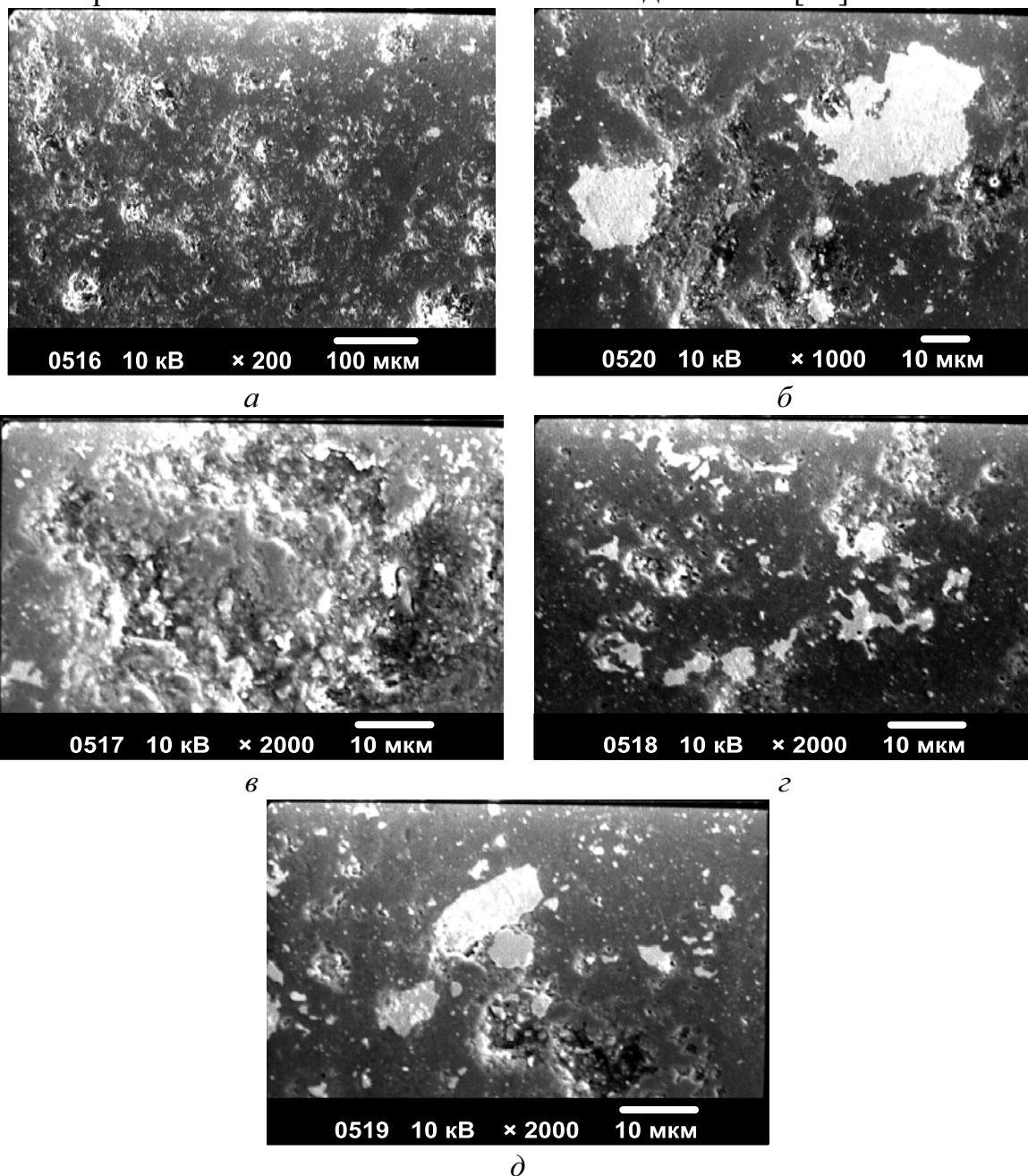


Рис. 3.89. Микрофотографии спеченного образца на основе промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)

В табл. 3.21 представлен элементный состав поверхности спеченного образца после травления двунормальным раствором соляной кислоты. Согласно результатам РФЭС, образец обогащен алюминием (и его соединениями): его содержание достигает 95 %. Никелевая связка практически не растворилась в соляной кислоте: содержание никеля (3,5 %) близко к исходному введенному в прекурсор количеству – 3 % мас. Наличие хлора в образце обусловлено образованием нерастворимых хлоридов при травлении в соляной кислоте. Снижение содержания хрома по отношению к исходной смеси связано с высокой реакционной способностью присутствующего в продуктах горения интерметаллида  $Al_8Cr_5$  (рис. 3.84). Наличие примесей железа и кремния связано с взаимодействием со стальной подложкой при горении и с кремниевой пропиткой пресс-формы при ГП, соответственно. Химический состав поверхности образца как композиционного материала неравномерен: имеются включения (рис. 3.89), обогащенные алюминием (95 %) и хромом (50 % и 30 %) (табл. 3.21).

Таблица 3.21

*Элементный состав поверхности спеченного образца, полученного из промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (16,7 % мас.)*

Анализируемый участок	Содержание элемента в поверхности спеченного образца, % мас.					
	Al	Si	Cl	Fe	Cr	Ni
Площадка	90,09	0,09	0,65	0,47	5,22	3,48
Зерно 1	95,25	0,00	0,53	0,38	2,68	1,16
Зерно 2	45,84	1,45	0,72	0,00	50,06	1,93
Зерно 3	59,00	0,98	0,90	1,27	30,15	7,70

### **3.5. Процессы синтеза нитридов циркония и титана сжиганием в воздухе грубодисперсных порошков циркония и титана**

Для синтеза нитридных материалов использовали грубодисперсный порошок циркония марки ПЦрК-3 (глава 2). Методика синтеза керамических порошков была аналогична описанной ранее [11].

Процесс горения порошка циркония отличался от процесса горения алюминия. После локального инициирования образец моментально вспыхивал, наблюдалось возникновение яркого белого свечения, температура образца мгновенно (0,1–0,5 с) увеличивалась. Первой (низкотемпературной) стадии горения практически не наблюдалось (< 1 с), можно отметить, что образец сразу переходил во вторую (высокотемпературную) стадию (рис. 3.90, а). После того как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал (рис. 3.90, б).



а

б

Рис. 3.90. Фотографии процесса горения грубодисперсного порошка циркония марки ПЦрК-3 в воздухе:

а) вторая (высокотемпературная) стадия; б) остывание

Для порошка циркония измерялись те же характеристики горения, что и при горении грубодисперсного порошка алюминия.

Такое горение порошка циркония связано с наводороживанием его при хранении. При инициировании происходит возгорание водорода. Температура резко повышается, и процесс горения с очень короткой по времени первой (низкотемпературной) стадии переходит во вторую (высокотемпературную) стадию.

В работе [9] автором описывается процесс горения СТПА и сплава циаль (86 % мас. Al и 14 % мас. Zr). Сверхтонкие порошки циркония пирофорны, и поэтому их не используют для работы. Процесс горения порошка циркония марки ПЦрК-3 незначительно отличается от горения смеси СТПА + циаль (20–80 %). Для порошка циркония и для смеси СТПА + циаль не фиксируется первая (низкотемпературная) стадия горения.

Зависимость времени горения порошка циркония марки ПЦрК-3 от массы образца представлена на рис. 3.91. Из данной зависимости видно, что время горения порошка циркония марки ПЦрК-3 увеличивалось с ростом массы образца.

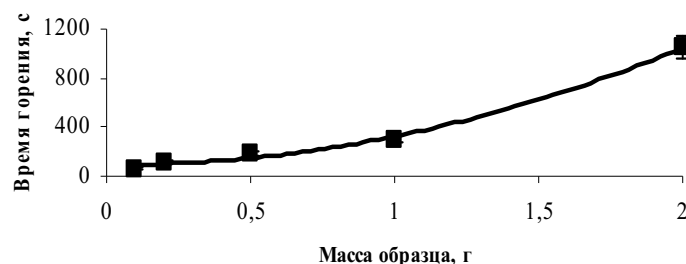


Рис. 3.91. Зависимость времени горения порошка циркония марки ПЦрК-3 от массы образца

На рис. 3.92–3.94 представлены термограммы процесса горения порошка циркония марки ПЦрК-3 разной массы. На термограммах хорошо видно, что первая (низкотемпературная) стадия не фиксировалась и процесс горения с первых же секунд переходил во вторую (высокотемпературную) стадию.

Также из термограмм видно, что при горении показания температуры отстают от значений яркости свечения, что связано с инерционностью работы термопары по сравнению с фотодиодом.

Сравнивая термограммы (рис. 3.92–3.94), можно отметить, что режимы горения образцов разной массы схожи. Для образца массой 2,27 г максимальная температура достигала 1550 °С, а яркость свечения порядка 87 отн. ед. Для образца массой 4,55 г температура достигала 1530 °С, а яркость свечения порядка 89 отн. ед. Для образца массой 9,1 г максимальная температура достигала 1470 °С, а яркость свечения порядка 96 отн. ед.

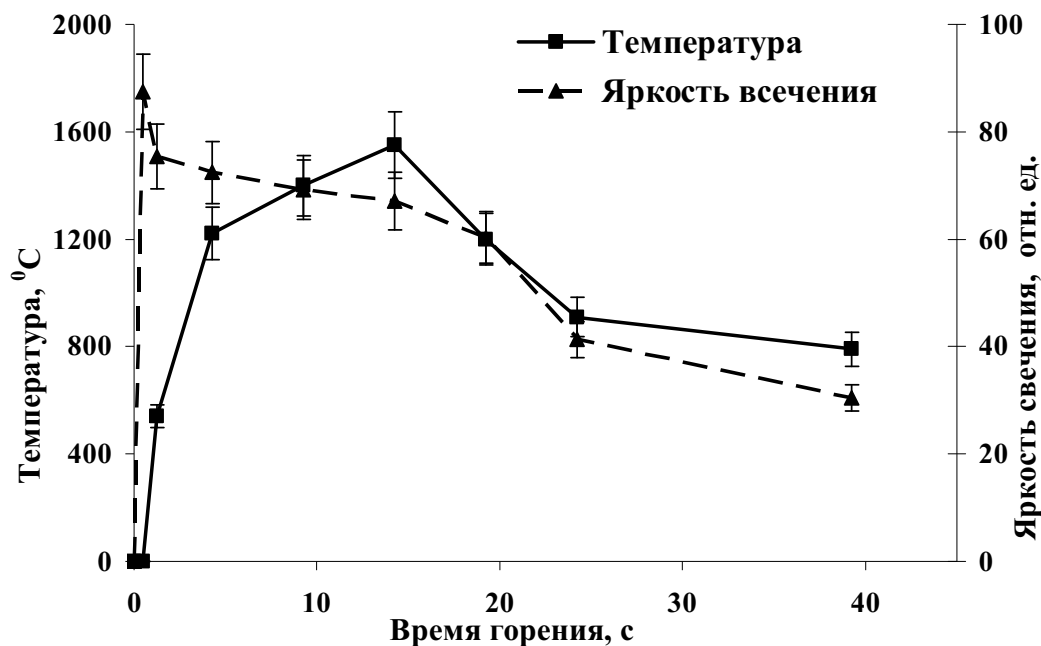


Рис. 3.92. Термограмма процесса горения порошка циркония марки ПЦрК-3 массой 2,27 г ( $M = 0,025$  моль)

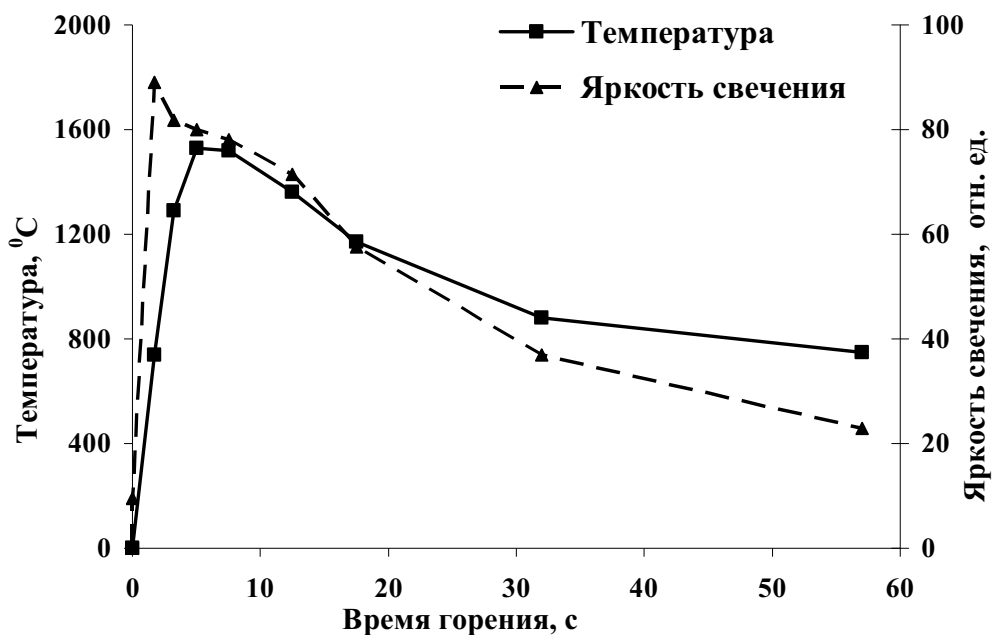


Рис. 3.93. Термограмма процесса горения порошка циркония марки ПЦрК-3 массой 4,55 г ( $M = 0,500$  моль)

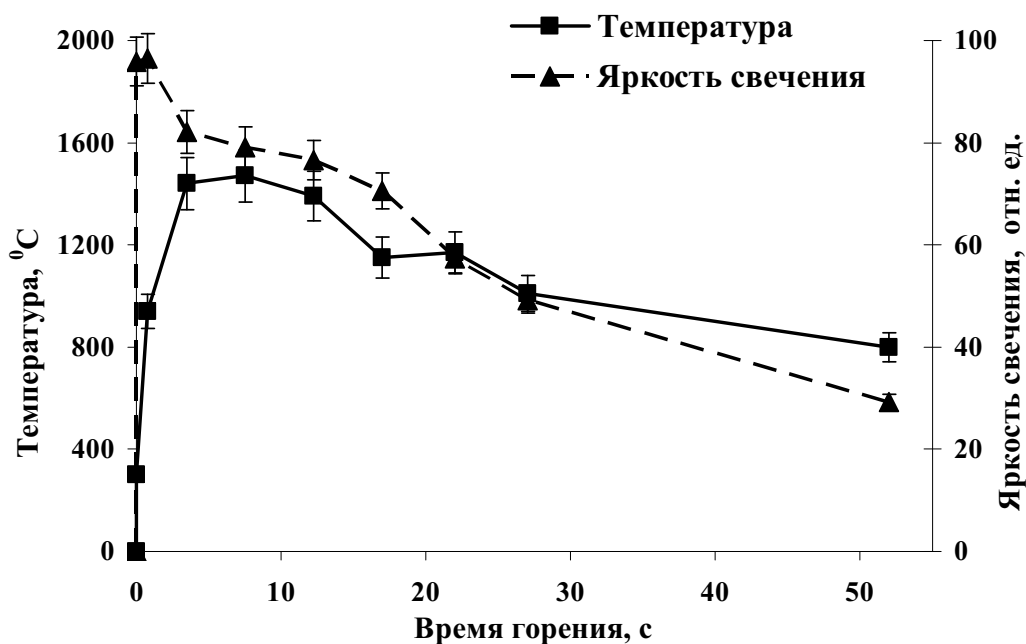


Рис. 3.94. Термограмма процесса горения порошка циркония марки ПЦрК-3 массой 9,1 г ( $M = 0,100$  моль)

### 3.5.1. Фазовый и химический состав продуктов синтеза сжиганием грубодисперсного порошка циркония марки ПЦрК-3

При горении в воздухе продукты сгорания грубодисперсного порошка циркония марки ПЦрК-3 представляют собой пористые спеки [11].

Известно, что нитрид циркония  $ZrN$  – это бесцветные кристаллы, цирконий темно-серый с металлическим блеском. Рыхлость спеков – продуктов сгорания, как и в случае с порошком алюминия, связана с образованием промежуточных газообразных продуктов реакции и горением водорода [11].

После визуального осмотра спеки (продукты сгорания) были подвергнуты измельчению в агатовой ступке для проведения дальнейших анализов. На рис. 3.95 представлены результаты РФА. По данным РФА, состав продуктов сгорания образцов порошка циркония представлен следующими основными фазами:  $ZrN$  (JCPDS 35-0753),  $Zr$  (JCPDS 05-0665),  $ZrO_2$  (JCPDS 13-0307) – бадделит,  $ZrH_2$  (JCPDS 17-0314).

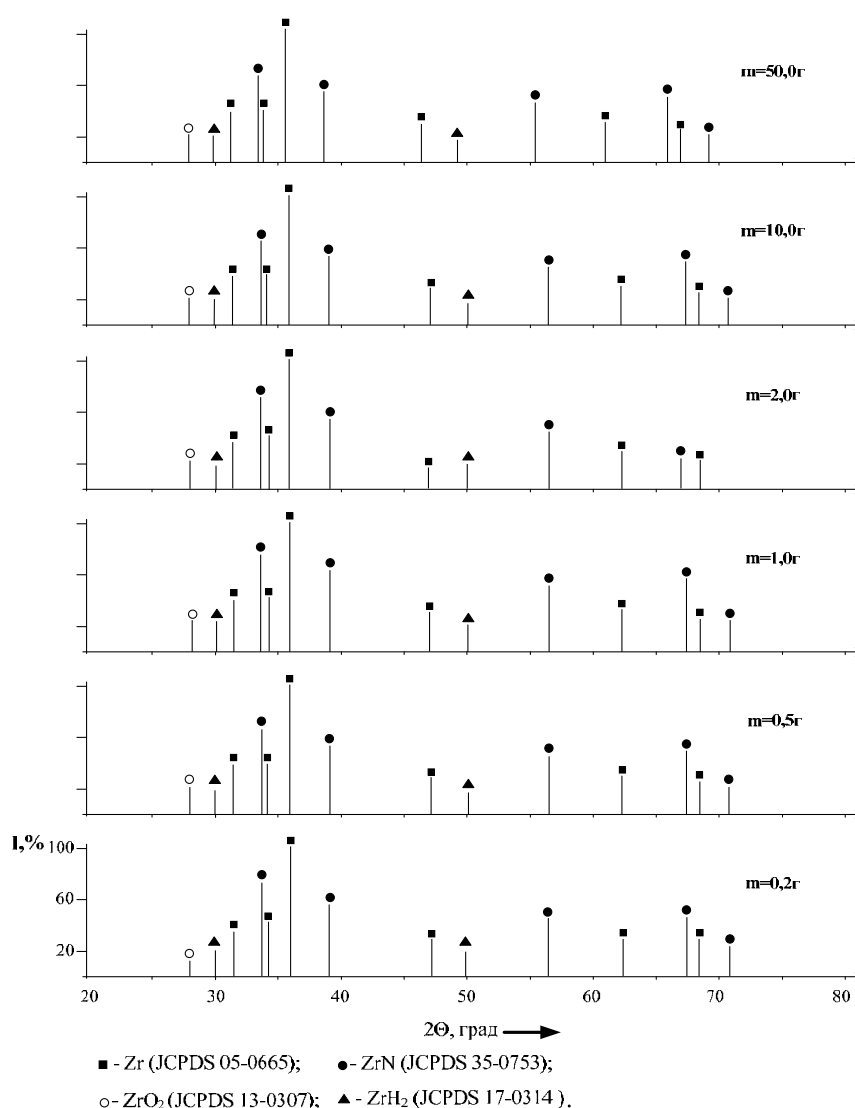


Рис. 3.95. Штрихрентгенограммы продуктов сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3 разной массы

На всех штрихрентгенограммах присутствует 100%-й рефлекс металлического циркония ( $d = 0,2338$  нм), на всех рентгенограммах его интенсивность равна 100 %. Интенсивность же максимального рефлекса ZrN ( $d = 0,2642$  нм) при всех массах составляет порядка 80 %. Из рис. 3.96 видно, что интенсивность рефлекса ZrN увеличивается с ростом массы образцов до 2 г, здесь содержание нитрида циркония максимально, а содержание недогоревшего циркония минимально. Для образцов массой  $> 2$  г не происходит какого-либо значительного изменения рефлексов нитрида циркония. Рефлексы оксида циркония присутствуют на всех рентгенограммах ( $d = 0,3157$  нм), максимальное его содержание находится в области образца массой 2 г и далее, с увеличением массы значительно не изменяется. Это связано с тем, что для образцов массой  $> 2$  г процесс горения протекает в условиях, близких к стационарным (рис. 3.96).

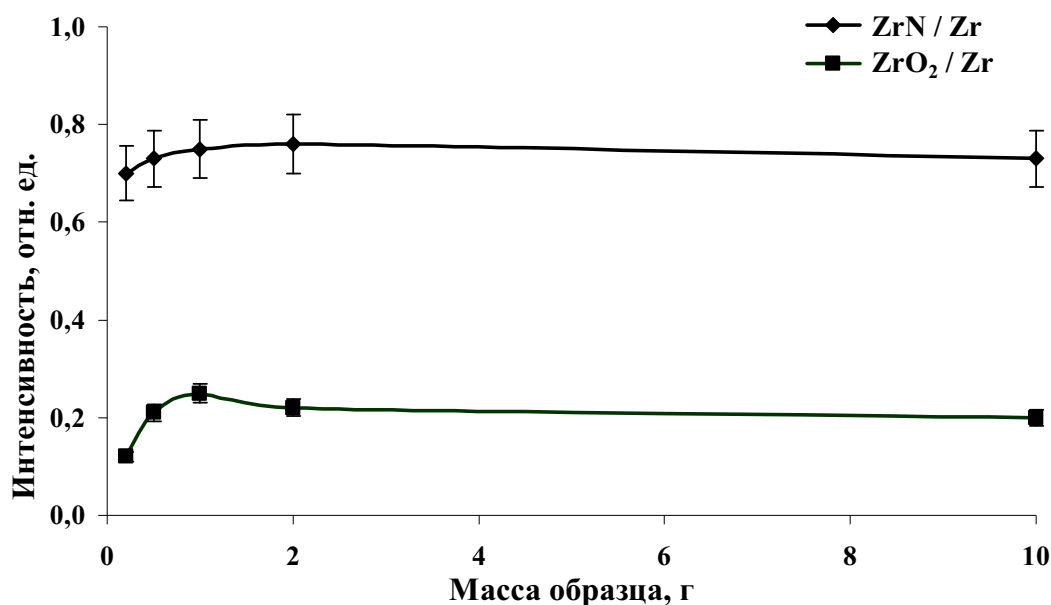
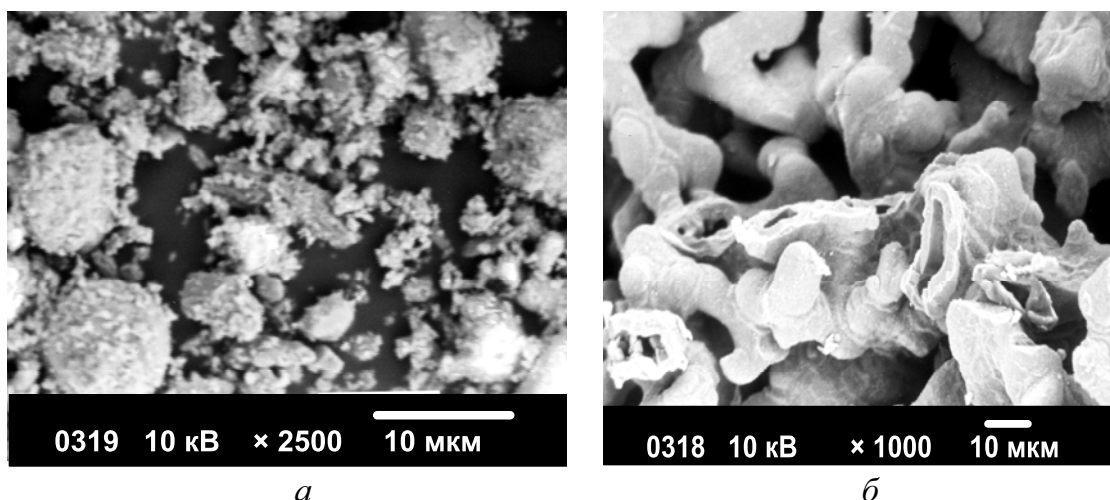


Рис. 3.96. Относительная зависимость интенсивности 100%-х рефлексов соответствующей фазы продуктов сгорания порошка циркония от массы образца

Для смеси СТПА и сплава циаль (содержащего цирконий) при горении на воздухе также было зафиксировано образование нитридов циркония и алюминия в суммарном количестве 59,6 % мас., ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al.

По данным электронно-микроскопических исследований, продукты сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3 (рис. 3.97) представляют собой оплавленные агрегаты размером  $3 \times 10$  мкм.



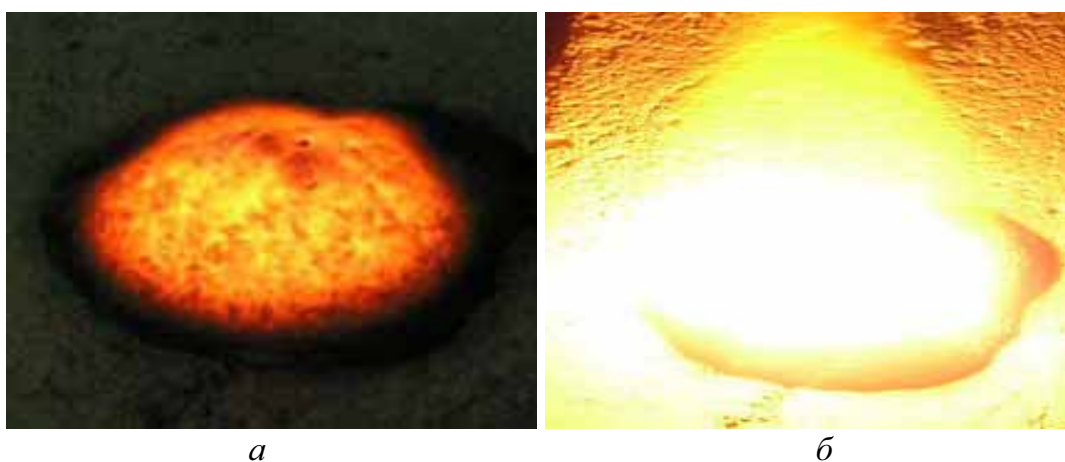
*Рис. 3.97. Электронные микрофотографии продуктов сгорания  
грубодисперсного порошка циркония в воздухе:  
а)  $\times 2500$ ; б)  $\times 1000$*

В то время как частицы исходного порошка циркония марки ПЦрК-3 представляют собой частички объемной, неправильной, вытянутой формы (глава 2), продукты синтеза имеют структуру высокопористой губки (рис. 3.97), т. е. образуются из расплава.

### **3.5.2. Процессы синтеза нитрида титана сжиганием грубодисперсного порошка титана марки ПТМ**

Синтез керамических порошков осуществлялся из порошка марки ПТМ (глава 2) по аналогичной методике, что и для порошков алюминия, циркония [11].

Для порошков титана процесс горения имел особенности, по сравнению с горением порошка алюминия. После локального инициирования наблюдали двухстадийный процесс горения (рис. 3.98).



*Рис. 3.98. Фотографии процесса горения порошка титана  
марки ПТМ в воздухе:*

*а) первая (низкотемпературная) стадия; б) вторая (высокотемпературная) стадия*



При горении порошка титана измерялись те же характеристики процесса горения, что и при горении предыдущих порошков.

На рис. 3.99 приведена зависимость времени горения порошка титана от массы образца.

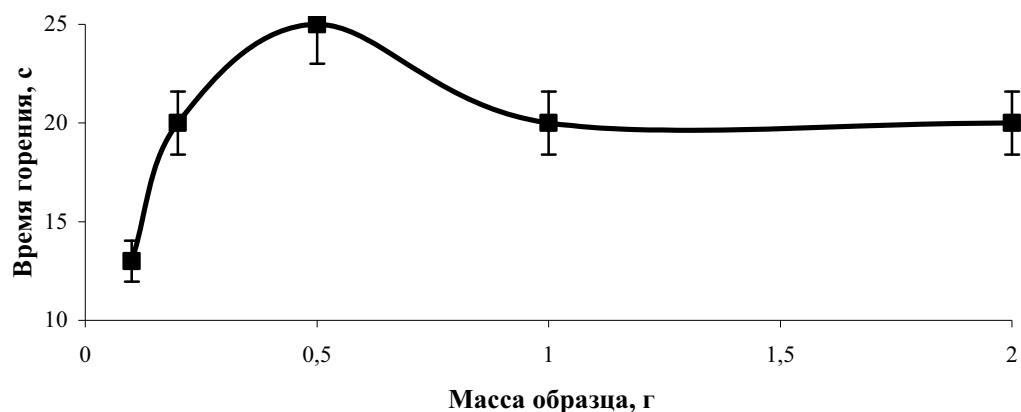


Рис. 3.99. Зависимость времени горения порошка титана марки ПТМ от массы образца

На рис. 3.100–3.102 представлены результаты определения температуры и яркости свечения.

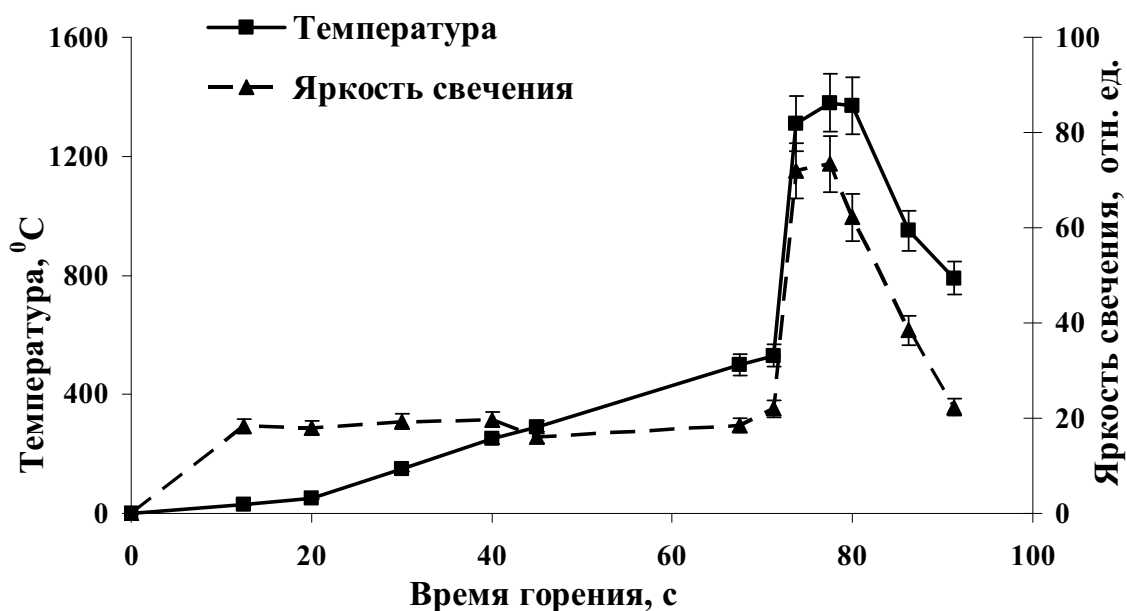


Рис. 3.100. Термограмма процесса горения порошка титана марки ПТМ массой 1,2 г ( $M = 0,025$  моль)

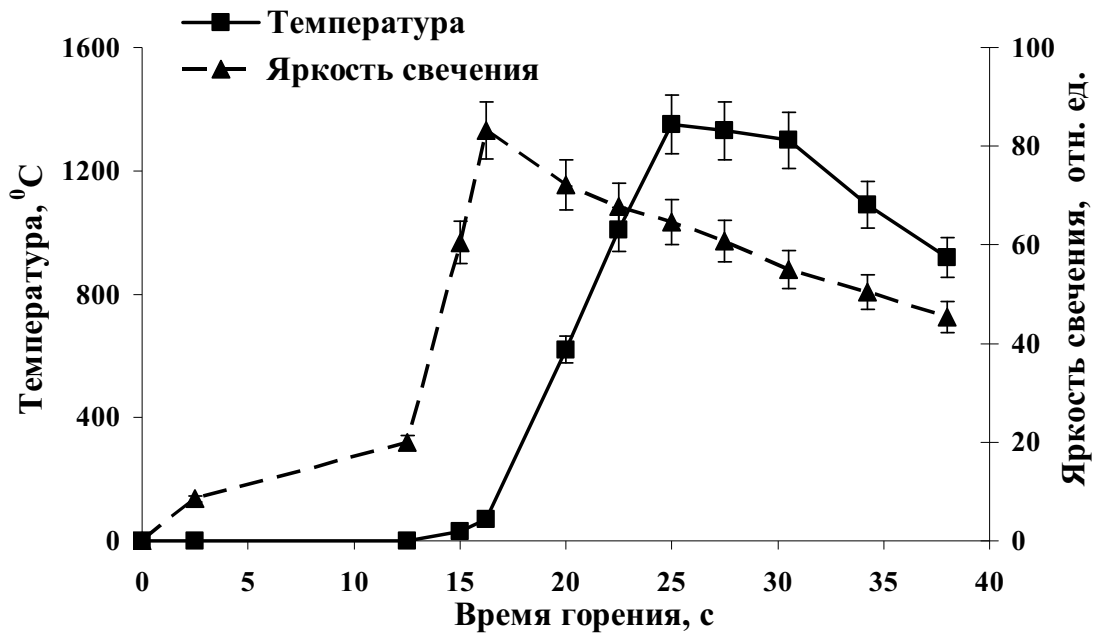


Рис. 3.101. Термограмма процесса горения порошка титана марки ПТМ массой 2,4 г ( $M = 0,050$  моль)

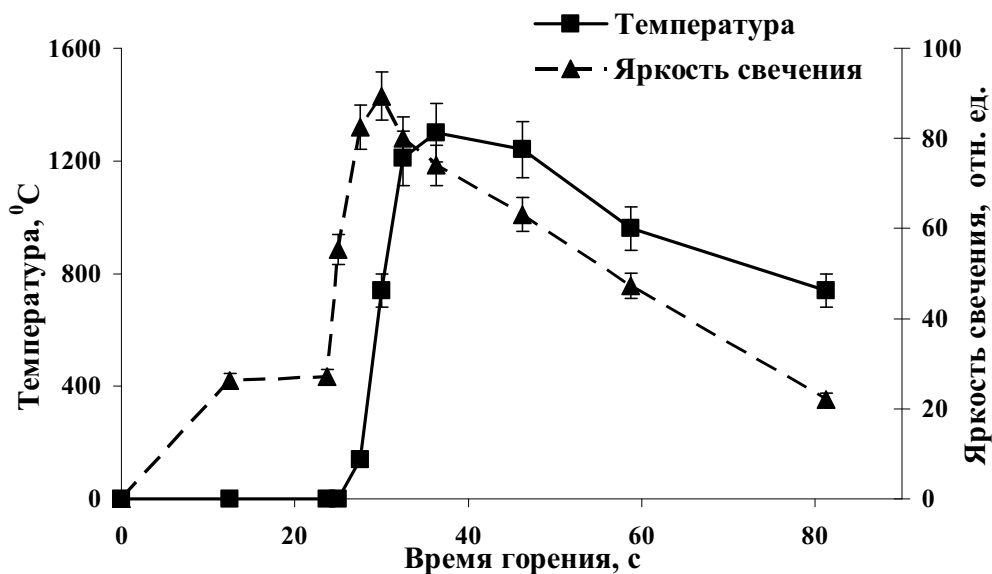


Рис. 3.102. Термограмма процесса горения порошка титана марки ПТМ массой 4,8 г ( $M = 0,100$  моль)

На рис. 3.99 видно, что зависимость времени горения от массы образца имеет перегиб для образца массой 0,5 г: резко уменьшилось время горения. При дальнейшем увеличении массы время горения практически не изменялось.

На термограммах (рис. 3.100–3.102) хорошо видна стадийность процесса горения грубодисперсного порошка титана. Сравнивая термограммы, можно сказать, что режимы горения порошка титана разной

массы схожи. Для образца массой 1,2 г максимальная температура достигала 1380 °С, а яркость свечения порядка 79 отн. ед. Для образца массой 2,4 г температура достигала 1350 °С, а яркость свечения порядка 83 отн. ед. Для образца массой 4,8 г температура достигала 1300 °С, а яркость свечения порядка 89 отн. ед.

### 3.5.3. Фазовый и химический состав керамических продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ

Продукты сгорания порошка титана марки ПТМ представляли собой пористые спеки. Такая хрупкость спеков, как и в предыдущих случаях, обусловлена образованием в процессе горения промежуточных продуктов. После визуального осмотра спеков – продуктов сгорания – они были подвергнуты измельчению в агатовой ступке. На рис. 3.103 представлены штрихрентгенограммы продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ [11].

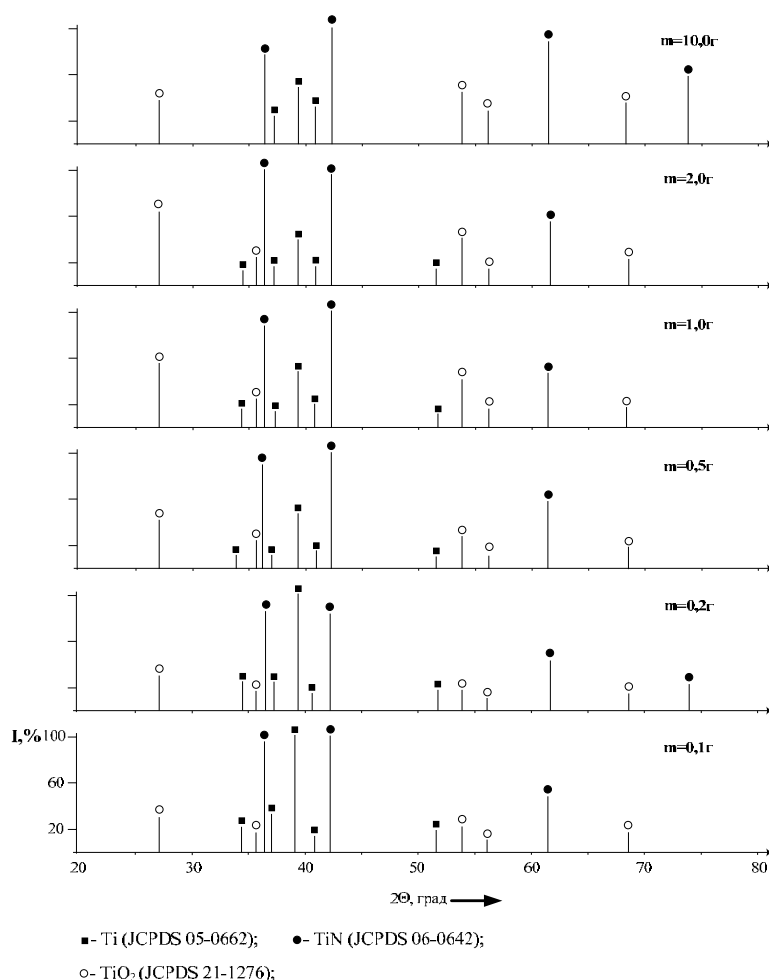


Рис. 3.103. Штрихрентгенограммы продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ

По данным РФА, состав продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ представлен основными фазами: TiN (JCPDS 06-0642), Ti (JCPDS 05-0662), TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276) – рутил.

На всех штрихрентгенограммах (рис. 3.103) присутствует 100%-й рефлекс металлического титана ( $d = 0,22440$  нм), его интенсивность меняется в зависимости от массы образца. Интенсивность 100%-го рефлекса титана с увеличением массы образца резко снижается. Интенсивность же 100%-го рефлекса TiN ( $d = 0,2120$  нм) при небольших массах образцов на рентгенограмме составляет порядка 90 %, и с увеличением массы его интенсивность достигает 100 %.

Рефлексы оксида титана присутствуют на всех рентгенограммах, и с увеличением массы образца 100%-й рефлекс ( $d = 0,3247$  нм) становится более интенсивным. При увеличении массы образца и, соответственно, тепла, выделяемого при горении металлического титана, тепло не успевает отводиться в окружающую среду, в результате чего синтезируется нитрид титана.

Уменьшение рефлекса металлического титана связано с достижением оптимальных условий горения, при которых большее количество порошка успевает прореагировать.

Содержание нитрида титана начинает расти с увеличением массы образца до 2 г (рис. 3.104): содержание нитрида титана достигает максимального значения, а содержание недогоревшего металлического титана минимально. С увеличением массы образцов содержание нитрида титана менялось незначительно: для образцов  $> 2$  г процесс горения протекал в условиях, близких к стационарным.

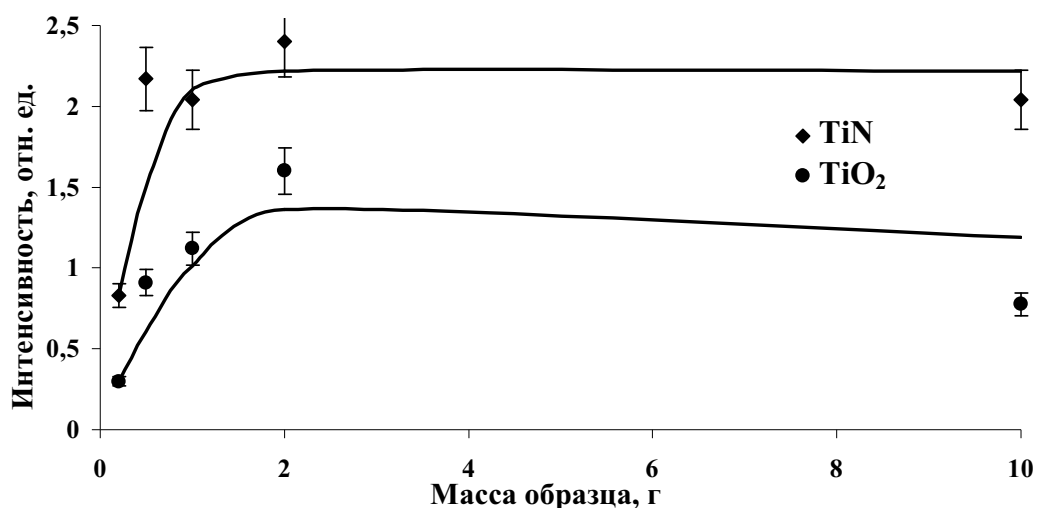
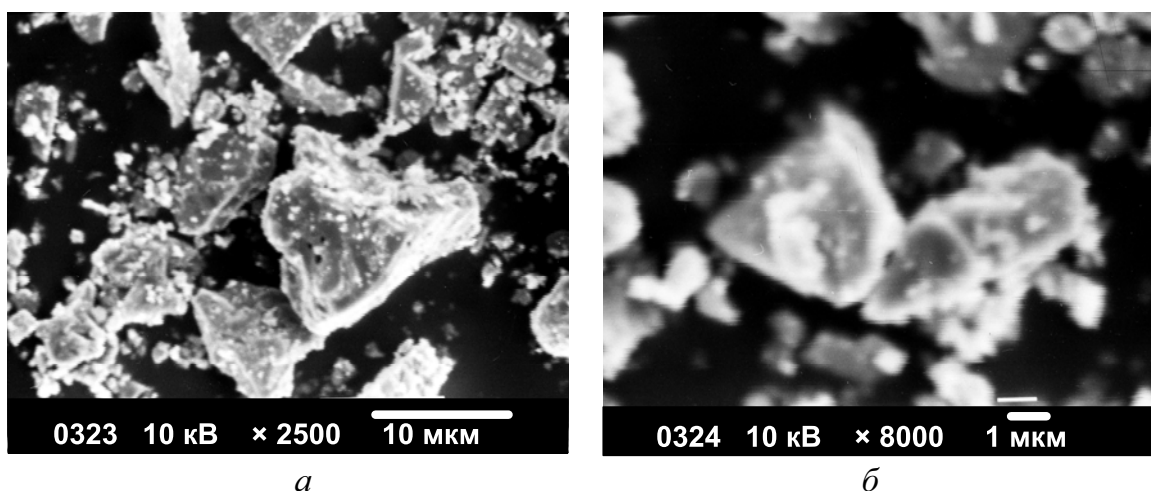


Рис. 3.104. Зависимость относительной интенсивности 100%-х рефлексов от массы образца

По данным электронно-микроскопических исследований, продукты сгорания порошка титана (рис. 3.105) представляли собой объемные частицы осколочной формы с размерами поверхности  $10 \times 15$  мкм.



*Рис. 3.105. Электронные микрофотографии продуктов сгорания порошка титана марки ПТМ в воздухе:  
а)  $\times 2500$ ; б)  $\times 8000$*

Порошок титана представляет собой ограниченные частицы объемной неправильной формы с гранями, размер частиц  $10\text{--}30$  мкм. Продукты синтеза представляют собой объемные частицы осколочной формы с размерами поверхности  $10\text{--}15$  мкм.

### Вопросы к главе 3

1. Особенности фазового состава промежуточных и конечных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с нанопорошком молибдена в воздухе.
2. Морфология продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе.
3. Характеристики (дисперсность) дезагрегированных продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе.
4. Изменение фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе после обработки водой и раствором щелочи.
5. Получение и характеристики спеченных образцов на основе продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе.
6. Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама.
7. Морфология продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе.

8. Фазовый состав продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе.
9. Характеристики (дисперсность) дезагрегированных продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе.
10. Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе.
11. Изменение фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе после обработки водой и раствором щелочи.
12. Получение и характеристики спеченных образцов на основе продуктов сгорания смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе.
13. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с грубодисперсным порошком хрома.
14. Фазовый состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с грубодисперсным порошком хрома.
15. Фазовый состав продуктов сгорания грубодисперсного порошка титана.
16. Фазовый состав продуктов сгорания грубодисперсного порошка циркония.
17. Закономерности формирования самостоятельных фаз нитридов при горении порошкообразных металлов в воздухе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью химии горения металлов III–IV групп в воздухе, т. е. в смеси азота и кислорода, является стадийность: последовательные стадии диффузионного окисления на поверхности частиц (медленная стадия) и жидко- или газофазного горения (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов – газообразных субоксидов металлов, позволяющих нитридам стабилизироваться в виде основных фаз в конечных продуктах горения (максимально 65 % мас. AlN, 90 % мас. ZrN, 88 % мас. TiN) [10, 11, 15].

Процессы окисления НП алюминия реализуются при значительно более низких температурах начала окисления и воспламенения (300–500 °С), при более низких энергиях активации самовоспламенения (105–180 кДж/моль), в сравнении с грубодисперсными порошками и компактными металлами. Наночастицы металлов сгорают в режиме теплового взрыва и могут воспламенять частицы грубодисперсных порошков, что позволяет использовать добавки НП для реализации горения грубодисперсных порошков. Определяющим фактором, обуславливающим низкие температуры воспламенения НП металлов (300–500 °С), является структура оксидной оболочки частиц (двойной электрический слой). Процессы высокотемпературного окисления НП металлов протекают в самоподдерживающихся режимах с высокими скоростями и степенями превращения (до 90 %).

Синтез нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов III–IV групп в воздухе при атмосферном давлении позволяет обеспечить выход нитридных фаз в конечных продуктах горения не ниже, чем в продуктах СВС порошков в азоте. Использование свободнонасыпанных порошков металлов, применение воздуха в качестве источника азота, использование добавок металлов Fe, W, Mo в процессе синтеза позволяет повысить выход нитридов.

Режимы горения в воздухе грубодисперсных порошков металлов или их смесей с НП аналогичны режимам горения НП, но горение протекает при более низких температурах и скоростях, зависящих от дисперсности компонентов. При этом выход азотсодержащих продуктов при сгорании порошков металлов в воздухе практически не зависит от дисперсности используемых реагентов, если реализован двухстадийный процесс горения.

Химическое связывание азота воздуха определяет состав продуктов сгорания в синтезе тугоплавких материалов сжиганием порошков алюминия, бора, кремния, циркония, титана и хрома. Наиболее значимым термодинамическим параметром, влияющим на процессы нитридообразования при горении в воздухе является максимальная температура синтеза и скорость охлаждения конечных продуктов синтеза.

Особенность стадий окисления и горения порошков металлов III–IV групп в воздухе – формирование газообразных и жидких промежуточных продуктов. Кислород воздуха при взаимодействии с металлами, бором и кремнием обеспечивает нагрев до высокой температуры и участвует в формировании и стабилизации промежуточных продуктов горения – субоксидов металлов, имеющих высокую восстановительную способность. Формирование микроструктуры и фазового состава конечных продуктов горения грубодисперсных порошков и НП происходит с участием азота на последней стадии процесса.

Результаты исследований процессов гетерогенного горения порошкообразных металлов и бора в воздухе с образованием азотсодержащих продуктов имеют практическое значение не только в синтезе нитридсодержащих КМ, но и в создании тепловыделяющих смесей на основе «металл – НП оксида» с высокой теплотворной способностью и длительным горением; а также в изготовлении технической керамики, обладающей высокой твердостью, прочностью и плотностью; в создании нового циклического процесса связывания атмосферного азота для химической промышленности; в разработке рекомендаций по пожаробезопасности НП и правил их хранения.

В пособии представлен технологический процесс получения спеченных КМ на основе нитридов и оксинитридов алюминия, титана и циркония на основе порошкообразных продуктов синтеза сжиганием порошков металлов в воздухе, который включает подготовку порошкообразных реагентов (грубодисперсных порошков или их смесей с добавками НП), синтез оксинитридных шихт в режиме горения в воздухе, дезагрегирование или измельчение полученных пористых продуктов горения, их классифицирование на фракции и получение спеченных изделий. При высокотемпературной обработке шихт на основе продуктов сжигания порошков металлов в воздухе остаточные металлы играют роль спекающей добавки, упрочняющей оксидно-нитридный композит. Добавка полностью переходит в нитрид при ГП шихт в азоте при температурах 1700–1800 К.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янагида Х. Тонкая техническая керамика: пер. с яп. В.Я. Серебрякова, А.Н. Сеницыной. – М.: Металлургия, 1986. – 276 с.
2. Коидзуми Д. Научно-технический прогресс и ответственность человечества // Энергия: экономика, техника, экология: Ежемесячный научно-популярный и общественно-политический журнал. – 2003. – № 6. – С. 2–6.
3. Патент СССР № 1696385, МКИ<sup>5</sup> 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. – С. 86.
4. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы. – 1988. – 22 с. – Деп. в ОНИИ ТЭХИМ XII. – 1988. – № 905.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
6. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 19 с.
7. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 178 с.
8. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
9. Ан В.В. Применение НП алюминия при получении нитридсодержащих материалов: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1999. – 160 с.
10. Громов А.А. Получение нитридсодержащих материалов при горении сверхтонких порошков алюминия и бора: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 197 с.
11. Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания грубодисперсных порошков металлов в воздухе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2006. – 22 с.
12. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Sr: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 217 с.

13. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильнонеравновесных условиях // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
14. Назаренко О.Б. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2006. – 289 с.
15. Громов А.А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III–IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2007. – 349 с.
16. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
17. Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
18. Давыдов С.Ю. Оценки параметров нитридов элементов третьей группы: BN, AlN, GaN и InN // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – Вып. 1. – С. 45–47.
19. Лютая М.Д., Буханевич В.Ф. Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов III группы // Журнал неорганической химии. – 1962. – № 11. – С. 2487–2494.
20. Tsushida T., Hasegawa T., Inagaki M. Self-Combustion Reaction Induced by Mechanical Activation: Formation of Aluminum Nitride from Aluminum-Graphite Powder Mixture // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77. – № 12. – P. 3227–3231.
21. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: справочник. – Киев: Наукова думка, 1971. – 290 с.
22. Григорьев О.Н., Котенко В.А., Щербина О.Д. Нитридная керамика для создания слоистых композитов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 12. – С. 3–7.
23. Joshi H.S. Oxidation behavior of titanium-aluminum nitrides // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76–77. – P. 499–507.
24. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157–170.
25. Ахметов Н.С. Неорганическая химия: учеб. пособ. для вузов. – М.: Высшая школа, 1975. – 672 с.
26. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
27. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 2. – С. 71–72.

28. Троицкий В.Н., Рахматуллина А.З., Берестенко В.И. и др. Температура начала спекания ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. – 1983. – № 1. – С. 13–15.
29. Ushakov V.Ya., Ilyin A.P., Nazarenko O.V. et al. Ultrafine Powders Produced by Wire Electrical Explosion (Production and Properties) // The First Korea-Russian International Symposium on Science and Technology: Proceedings. – Ulsan: University of Ulsan, 1997. – P. 167–171.
30. Tsushida T., Hasegawa T., Kitagawa T. et al. Aluminum Nitride Synthesis in Air from Aluminum and Graphite Mixtures mechanically activated // J. Eur. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 17. – P. 1793–1795.
31. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1, 2. – М.: Мир, 1971.
32. Haussonne F.J.-M. Review of Synthesis Methods for AlN // Materials and Manufacturing Processes. – 1995. – Vol. 10. – № 4. – P. 717–755.
33. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – М.: ГНТИ Хим. лит, 1960. – 560 с.
34. Патент США № 5246683, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/072. Способ получения мелких частиц AlN.
35. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: пер. с нем. Ч. 2. – М., 1963. – 275 с.
36. Brooks K.P., Beckstead M.K. The Dynamics of Aluminum Combustion // 30<sup>th</sup> JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. – 1993. – Vol. 1. – P. 337–356.
37. O'Donnel R.G., Trygu B. Механизм превращения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в AlN через карботермальный синтез // Micron. – 1994. – Vol. 25. – № 6. – С. 575–579.
38. Кампос-Лориц Д., Хаулетт С.П., Рилей Ф.Л. и др. Ускоренное фторидами азотирование кремния // Industria Minera. – 1976. – Vol. 18. – № 163. – P. 19–28.
39. Патент РФ № 1654258, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/072. Способ получения AlN / А.А. Михайленко, Ю.Г. Гогоци, О.К. Руденко. – № 4451618/26; Заявлено 15.09.86; Оpubл. 23.05.88 // Открытия. Изобретения. – 1991. – № 21. – С. 105.
40. Shinji H., Tetsuya M., Tsutomu I. et al. Образование AlN при карботермическом восстановлении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в токе азота // J. Jap. Inst. Metals. – 1989. – Vol. 53. – № 10. – С. 1035–1040.
41. Заявка Японии № 1275413, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/072. Получение порошка AlN / Т. Хисао, С. Хитоюки, Я. Акира. № 63-101899; Заявлено 25.04.88; Оpubл. 06.11.89 // Когай токке кохо. – Сер. 3(1). – 1989. – Т. 70. – С. 73–78.

42. Заявка Японии № 1234371, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/072. Получение неспеченного материала для получения керамики из AlN / Т. Кэн, К. Ясунобу, С. Юкио; К.к. Мурата сайсаку се. – № 63-61689; Заявлено 14.03.88; Опубл. 19.09.89 // Кокай токке кохо. – Сер. 3(1). – 1989. – Т. 60. – С. 353–355.
43. Заявка Японии № 2307813, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/072. Получение порошка AlN.
44. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
45. Заявка Японии № 1141808, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 21/072. Получение порошка AlN высокой чистоты / Т. Киеси, И. Эйдзи, К. Акно; Сева аруминуму к.к. – № 62-298786; Заявлено 26.11.87; Опубл. 02.06.89 // Кокай токке кохо. – Сер. 3(1). – 1989. – Т. 36. – С. 39–42.
46. Патент РФ № 2064366, МКИ<sup>4</sup> В 22 F 1/00. Способ азотирования порошка / С.А. Ревун, Е.Л. Муравьева. – № 94029220/02; Заявлено 04.08.94 // Открытия. Изобретения. – 1996. – № 21. – С. 173.
47. Jiu Z.P., Pfender E. Синтез порошка AlN в плазменном реакторе с тремя факелами // ISPC-9: 9-th Int. Symp. Plasma Chem. Pugnochiuso, Sept., 9–8, 1989, Symp. Proc. – Vol. 2. – 1989. – С. 675–680.
48. The Fabrication of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN by Combustion Synthesis / Holt J.B., Munir Z.A. // Ceram. Comp. Engines: Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp., Nakone, Oct., 17–19, 1983. – London; New York, 1986. – С. 721–728.
49. Патент США № 4806330, МКИ<sup>5</sup> С 01 В 21/06. Получение AlN высокой чистоты.
50. Кривобоков В.П., Хасанов О.Л. Сорбционная активность ультрадисперсных металлических порошков // Физико-химия и технология дисперсных порошков: сб. науч. тр. – Киев: ИМП АН УССР, 1984. – С. 106–109.
51. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных условиях // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
52. Яблуновский Г.В. Вопросы энергетики малых металлических частиц. Деп. ВИНТИ, г. Черкассы, № 1163-ХП-86. – С. 6–16.
53. Зелинский В.Ю., Яворовский Н.А., Проскуровская Л.Т. и др. Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва // Физика и химия обработки материалов. – 1984. – № 1. – С. 57–59.
54. Троицкий В.Н., Рахматуллина А.З., Берестенко В.И. и др. Температура начала спекания ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. – 1983. – № 1. – С. 13–15.

55. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
56. Jia Cai Kuang et al. Formation and characterization of cubic AlN crystalline in a carbothermal reduction reaction // Material Letters. – 2005. – Vol. 59. – P. 2006–2010.
57. Стяжкин И.И., Попенко Е.М. Прибор постоянного давления: методические указания к лабораторной работе по внутренней баллистике. – Барнаул: АПИ, 1988. – 11 с.
58. Ерманок М.З. Прессование труб и профилей специальной формы: Теория и технология. – М.: Metallurgy, 1992. – 303 с.
59. Иванов Г.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А. и др. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных порошков металлов // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 272. – С. 873–876.
60. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // Физика горения и взрыва. – 2000. – № 2. – С. 311.
61. 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.
62. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. и др. Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 61–64.

Учебное издание

ИЛЬИН Александр Петрович  
ТОЛБАНОВА Людмила Олеговна  
АСТАНКОВА Анна Петровна

**СИНТЕЗ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ  
СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ  
С ПОРОШКООБРАЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Учебное пособие


Редактор	<i>О.А. Казакова</i>
Верстка	<i>В.П. Аршинова</i>
Дизайн обложки	<i>О.Ю. Аршинова</i> <i>О.А. Дмитриев</i>

Подписано к печати 05.11.2008. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 12,45. Уч.-изд.л. 11,26.  
Заказ 830. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.