

УДК 541.16.182

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ВОЗДУХЕ

Ю.А. Амелькович, А.П. Ильин*

Томский политехнический университет

*НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

E-mail: amely@tpu.ru

Изучены продукты сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония. Показано, что при горении этих смесей в воздухе стабилизируются кристаллические фазы TiN и ZrN. При этом достигнуто максимальное содержание TiN (29,4 %) в продуктах сгорания исходной смеси, содержащей 52 % нанопорошка алюминия, в то же время максимальный выход ZrN (28,6 %) наблюдался для исходной смеси, содержащей 35 % нанопорошка алюминия.

Ключевые слова:

Синтез сжиганием, нанопорошок алюминия, нитридсодержащие керамические материалы.

Введение

Современное развитие науки и техники требует создания новых керамических и композиционных материалов, способных выдерживать высокие температуры и работать в химически агрессивных средах. Среди керамических материалов в последнее время все больше привлекают внимание нитриды элементов III и IV групп Периодической системы. Известно, что керамика на основе нитрида алюминия характеризуется высокой теплопроводностью (280 Вт/м·К), сравнимой с теплопроводностью металлического серебра. В то же время AlN является хорошим диэлектриком ($\rho_v < 10^{-13}$ Ом·м) и имеет достаточно высокую твердость (12 ГПа). AlN не смачивается многими жидкими металлами: алюминием, галлием и др. Благодаря своим особым свойствам керамика и покрытия на основе нитридов титана и циркония представляют интерес для техники и различных технологий. Нитрид циркония — материал с высокой твердостью, высокой стойкостью к действию растворов щелочей. Покрытия из нитрида титана обладают высокой износостойкостью и широко используются в качестве декоративных покрытий «под золото». Композиционные материалы на основе нитридов также широко используются в микроэлектронике и перспективны в металлообрабатывающей промышленности. Известные промышленные способы получения нитридов титана и циркония, в том числе и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), имеют ряд недостатков: требуют сложного оборудования, процесс происходит при высоком давлении. При этом необходимо использовать азот высокой чистоты. Продукты синтеза представляют собой плотно спеченные материалы, поэтому их обычно измельчают в шаровых мельницах. Все это приводит к высоким энергозатратам.

Синтез нитридсодержащих керамических порошков сжиганием в воздухе порошков металлов [1, 2] имеет ряд преимуществ, в сравнении с промышленными способами и СВС: низкие энергозатраты, отсутствие необходимости в сложном оборудовании, наличие плавно меняющихся слоёв между раз-

личными кристаллическими фазами. При сжигании нанопорошков значительная часть (до 90 %) продуктов синтеза имеет субмикронные размеры [3].

Использование порошков титана и циркония в промышленных масштабах связано с большой опасностью их возгорания [4]. К тому же порошки титана и циркония являются более дорогостоящими в сравнении с их оксидами.

Целью данной работы являлся поиск состава смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония для получения продуктов сгорания в воздухе с максимальным выходом их нитридов.

Методики экспериментов

В качестве объектов исследования использовались грубодисперсные порошки диоксидов титана (TiO₂) модификации рутил и циркония (ZrO₂) тетрагонального марки «чда», а также нанопорошок алюминия (НПА), полученный с помощью электрического взрыва тонкой проволоки в среде аргона. Данный метод основан на распылении металлических проводников мощными импульсами тока (до 500 кА) при разряде батареи конденсаторов [5]. Величина введенной в проводник энергии составляла 1,4 энергии его сублимации. Нанопорошки получали на опытно-промышленной установке «УДП-4Г» Научно-исследовательского института высоких напряжений Томского политехнического университета, г. Томск [6].

Определение наноструктурных характеристик НПА проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония). Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) нанопорошков измеряли по методу БЭТ с использованием прибора ASAP2020.

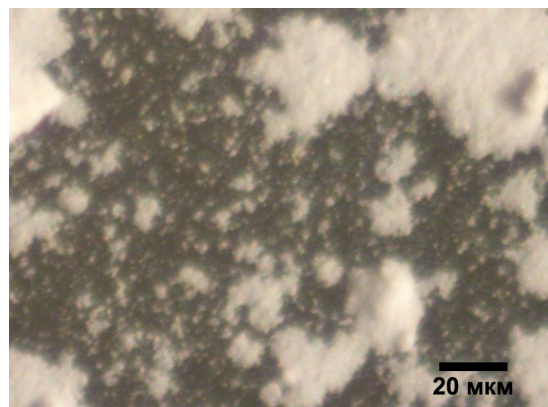
Предварительно было определено влияние оксидов на параметры химической активности исходного нанопорошка алюминия, которые рассчитывали на основе данных дифференциально-термического (ДТА) анализа с использованием дериватографа Q-1500 (Венгрия). Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 °С/мин) в атмосфере воздуха в интер-

вале температур 20...900 °С. Реакционная способность нанопорошков оценивалась по следующим параметрам химической активности: температура начала окисления ($T_{\text{но}}$, °С), степень окисленности (отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце, %), максимальная скорость окисления металла (максимальное увеличение массы образца, $V_{\text{ок}}$, мас. %/мин.) [7].

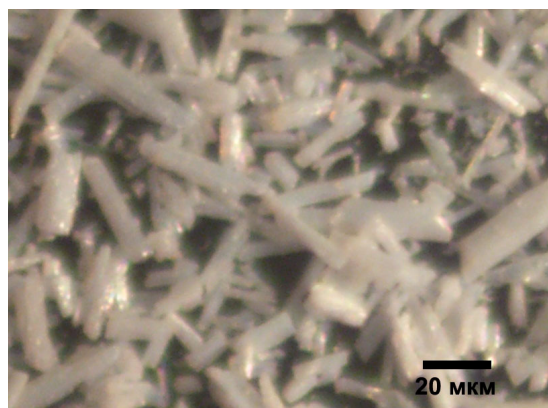
Рентгенофазовый анализ исследуемых смесей проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 по методу порошка с использованием $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучения. Для идентификации кристаллических фаз, входящих в состав нанопорошков и продуктов их горения, использовали картотеку JCPDS-ICDD.

Результаты и обсуждение

Изучение микроструктурных характеристик грубодисперсного порошка TiO_2 показало, что его частицы представляют собой мелкие агломераты неправильной формы (рис. 1, а). Структура порошка ZrO_2 представлена столбчатыми и игольчатыми кристаллами длиной от 10 до 40 мкм (рис. 1, б).



а



б

Рис. 1. Микрофотографии грубодисперсных порошков: а) TiO_2 ; б) ZrO_2

Для изучения параметров химической активности смесей НПАІ с TiO_2 и ZrO_2 при нагревании в воздухе готовили составы, содержащие разное количество молей нанопорошка алюминия и диоксидов (метод сухого смешивания), табл. 1. Грубодисперсные порошки TiO_2 и ZrO_2 предварительно просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм.

Анализ параметров химической активности смесей НПАІ с TiO_2 показал, что температура начала окисления, в основном, уменьшается с увеличением содержания НПАІ в смеси. Так, в смеси, содержащей 3 % НПАІ, при нагревании температура начала окисления составляла 480 °С, а в смеси с 81 %-ным содержанием НПАІ этот параметр минимален — 420 °С, тогда как НПАІ без добавок температура начала окисления равна 500 °С (табл. 1, обр. 1,2,9).

Таблица 1. Параметры химической активности нанопорошка алюминия и его смесей с TiO_2

№	Состав	Температура начала процесса окисления, $T_{\text{но}}$ (± 5), °С	Степень окисленности металла, α^* (± 2 %), %	Максимальная скорость окисления, $V_{\text{ок}}$, мас. %/мин
1	НПАІ	500	47,5	4,8
2	НПАІ : TiO_2 =3 : 97	480	0,7	7,4
3	НПАІ : TiO_2 =6 : 94	490	27,2	6,9
4	НПАІ : TiO_2 =12 : 88	420	28,7	6,1
5	НПАІ : TiO_2 =21 : 79	430	34,1	5,2
6	НПАІ : TiO_2 =35 : 65	420	35,7	4,3
7	НПАІ : TiO_2 =52 : 48	420	39,0	4,7
8	НПАІ : TiO_2 =68 : 32	430	52,7	1,0
9	НПАІ : TiO_2 =81 : 19	420	47,8	3,2

*Расчет увеличения массы образца (Δm) проводился в пересчете на содержание НПАІ в смеси

Для степени окисленности алюминия характерно увеличение значений по мере роста содержания НПАІ: начиная от 0,7 % для смеси с 3 %-ным содержанием НПАІ и до 47,8 % для смеси с 81 %-ным его содержанием. Исключением является смесь, для которой степень окисленности с 68 %-ным содержанием НПАІ составляла 52,7 % (табл. 1, обр. 8). Приведенные значения степени окисленности рассчитывали, учитывая реакцию только металла с кислородом. Действительные значения степени окисленности выше, так как в качестве продуктов сгорания обнаружены нитриды.

Наибольшее значение максимальной скорости окисления смесей НПАІ с TiO_2 наблюдали для образца с 3 %-ным содержанием НПАІ (табл. 1, обр. 2), оно составляло 8,3 мас. %/мин., что примерно в 2 раза больше скорости окисления НПАІ без добавок. С ростом содержания НПАІ в образце наблюдалось уменьшение максимальной скорости окисления и при 81 %-ном содержании НПАІ составляет 2,5 мас. %/мин. (табл. 1, обр. 9).

Согласно результатам исследования параметров химической активности смесей НПАІ с ZrO_2 температура начала окисления смесей с низким содержанием НПАІ увеличивается, и с ростом содержания НПАІ, в основном, — убывает (табл. 2). Такая же закономерность характерна и для максимальной скорости окисления смесей. Степень окисленности алюминия также уменьшается с увеличением содержания НПАІ в смеси с ZrO_2 , но есть смеси, являющиеся исключением, например, образец 2.

Таблица 2. Параметры химической активности НПАІ и его смесей с ZrO_2

№	Состав	Температура начала процесса окисления, $T_{но}$ (± 5), °C	Степень окисленности металла, α^* (± 2 %), %	Максимальная скорость окисления, $V_{ок}$, мас. %/мин
1	НПАІ	500	47,5	4,8
2	НПАІ : $ZrO_2=3$: 97	530	43,8	8,3
3	НПАІ : $ZrO_2=6$: 94	520	40,8	7,4
4	НПАІ : $ZrO_2=12$: 88	500	41,2	4,3
5	НПАІ : $ZrO_2=21$: 79	490	38,1	4,6
6	НПАІ : $ZrO_2=35$: 65	490	39,3	4,7
7	НПАІ : $ZrO_2=52$: 48	470	39,2	4,1
8	НПАІ : $ZrO_2=68$: 32	420	42,1	4,1
9	НПАІ : $ZrO_2=81$: 19	460	62,5	2,5

*Расчет увеличения массы образца (Δm) проводился в пересчете на содержание НПАІ в смеси

Таким образом, температура начала окисления смеси с 3 %-ным содержанием НПАІ увеличивается до 530 °C по сравнению с НПАІ без добавок (табл. 2, обр. 2). Степень окисленности алюминия в данном образце уменьшилась с 47,5 до 43,8 %. В то же время максимальная скорость окисления увеличилась примерно в 2 раза и достигла 8,3 мас. %/мин.

Увеличение содержания НПАІ до 6 мас. % способствовало росту температуры начала окисления смеси НПАІ с ZrO_2 с 500 до 520 °C (табл. 2, обр. 3). Степень окисленности алюминия уменьшилась с 47,5 до 40,8 %, а максимальная скорость окисления возросла с 4,8 до 7,4 мас. %/мин.

Рост содержания НПАІ (12 %) не повлиял на температуру начала окисления смеси, её значение осталось равным 500 °C (табл. 2, обр. 4). Степень окисленности алюминия снизилась с 47,5 до 41,2 %. При этом максимальная скорость окисления уменьшилась не значительно: с 4,8 до 4,3 мас. %/мин.

Дальнейшее увеличение содержания НПАІ уменьшало температуру начала окисления и при содержании НПАІ 21 % она составляла 490 °C (табл. 2, обр. 5). Степень окисленности алюминия также уменьшалась с 47,5 до 38,1 % по сравнению с НПАІ без добавок. Максимальная скорость окисления практически не менялась: составляла 4,6 мас. %/мин.

При содержании НПАІ 35 % температура начала окисления уменьшилась на 10 °C и составила 490 °C (табл. 2, обр. 6). При этом степень окисленности уменьшилась до 39,3 %, а максимальная скорость окисления практически не изменилась и составила 4,7 мас. %/мин.

Дальнейший рост содержания НПАІ (52 %) сопровождался уменьшением температуры начала окисления на 30 °C (табл. 2, обр. 7), а также уменьшением степени окисленности алюминия до 39,2 % и максимальной скорости окисления с 4,8 мас. %/мин. для НПАІ до 4,1 мас. %/мин.

Уменьшение температуры начала окисления до 420 °C наблюдалось для образца с содержанием НПАІ 68 % (табл. 2, обр. 8). В то же время степень

окисленности и максимальная скорость окисления уменьшились не значительно: с 47,5 до 42,1 % и с 4,8 до 4,1 мас. %/мин., соответственно.

При максимальном содержании НПАІ – 81 мас. % температура начала окисления уменьшилась с 500 до 460 °C (табл. 2, обр. 9). В то же время степень окисленности алюминия увеличилась с 47,5 до 62,5 %, а максимальная скорость окисления уменьшилась с 4,8 до 2,5 мас. %/мин.

Для получения продуктов сгорания смеси НПАІ с TiO_2 и ZrO_2 их высыпали на подложку из нержавеющей стали, придавая навеске коническую форму, и поджигали в воздухе. Инициирование горения проводили, пропуская электрический ток через нихромовую спираль, находящуюся в контакте с образцом. Структуру образовавшихся спеков послойно изучали с помощью электронной микроскопии. Продукты сгорания НПАІ с ZrO_2 приобретали фиолетовый цвет, что связано с наличием соединений циркония с более низкой степенью окисления, их структура представляла собой столбчатые кристаллы длиной от 40 до 80 мкм (рис. 2, а). Условный диаметр дезагрегированных частиц не превышал 8 мкм, содержание в них субмикронных частиц составляло 90 %.

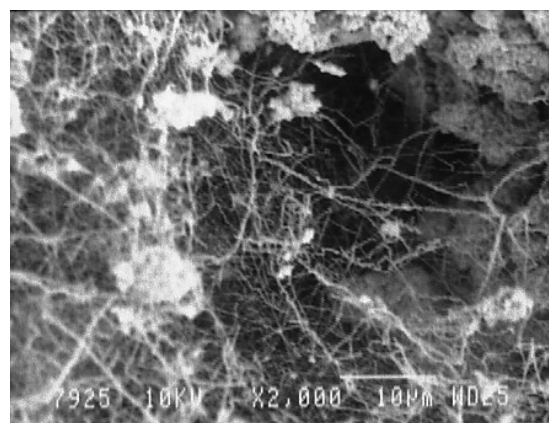
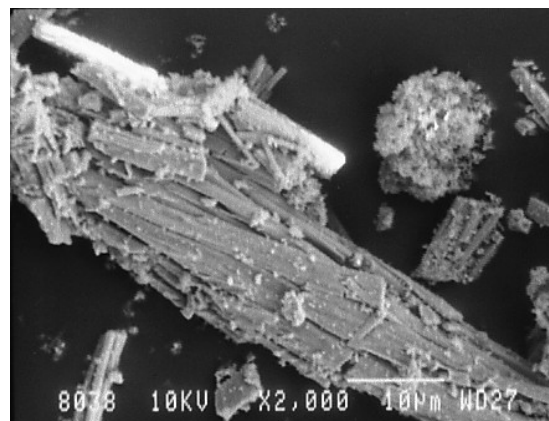


Рис. 2. Микрофотографии продуктов сгорания в воздухе смесей с соотношением исходных веществ: а) НПАІ : $ZrO_2=35$: 65; б) НПАІ : $TiO_2=52$: 48

При горении НПАІ с TiO_2 , в отличие от смеси НПАІ с ZrO_2 , образовались нитевидные кристаллы (рис. 2, б). Анализ дисперсности дезагрегированных

частиц с помощью лазерного излучения показал, что в продуктах сгорания смеси НПАИ и TiO_2 содержалось 60 % частиц субмикронного условного диаметра, размер остальных частиц не превышал 10 мкм.

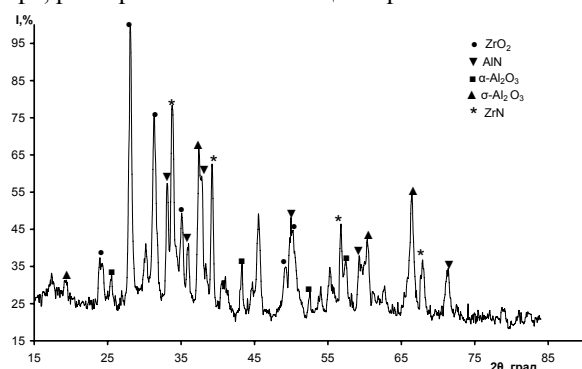


Рис. 3. Рентгенограмма конечных продуктов сгорания в воздухе смеси (соотношение НПАИ : ZrO_2 = 35 : 65)

Продукты сгорания после дезагрегирования подвергали рентгенофазовому анализу, согласно которому, в составе продуктов сгорания смеси НПАИ и ZrO_2 в качестве основной фазы присутствовал стехиометрический ZrN , а также оксид алюминия в виде α - и γ -модификаций (рис. 3).

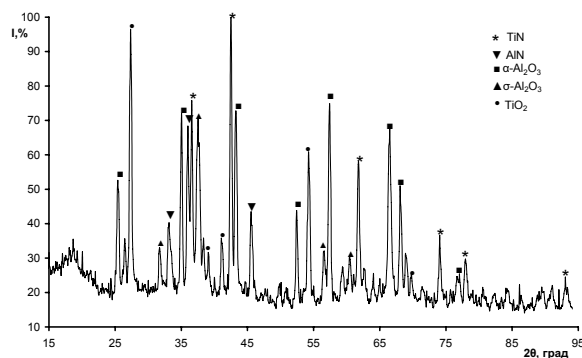


Рис. 4. Рентгенограмма конечных продуктов сгорания в воздухе смеси (соотношение НПАИ : TiO_2 = 52 : 48)

В составе продуктов сгорания смеси НПАИ и TiO_2 были обнаружены нитриды алюминия и титана, а также оксиды алюминия и оставшийся диоксид титана (рис. 4).

Состав продуктов сгорания изменяется в зависимости от содержания НПАИ в исходных смесях. При этом взаимодействие между продуктами сгорания НПАИ и ZrO_2 с образованием ZrN наблюдается при содержании НПАИ 21 мас. %. Так, ZrN обнаружен в образцах с содержанием НПАИ более или равном 21 мас. % и более и достигает максимального значения 29 % при содержании НПАИ 35 мас. %, дальнейшее увеличение содержания НПАИ способствует уменьшению содержания ZrN и одновременному увеличению AlN (рис. 5, а, б), а также – Al_2O_3 .

С увеличением содержания НПАИ в смеси с TiO_2 происходило увеличение содержания TiN в продуктах (рис. 6, а), достигая максимума 30 % при содержании НПАИ 52 мас. %. Относительное содер-

жание AlN в образцах меняется не однозначно: зафиксировано его наличие при содержании НПАИ 3 и 6 мас. %. При содержании в смеси НПАИ 12 и 21 мас. % AlN не обнаружен. С ростом содержания НПАИ до 35 мас. % в смеси с TiO_2 содержание AlN увеличилось до 23 %, и достигло 25 % при 68 мас. % НПАИ (рис. 6, б).

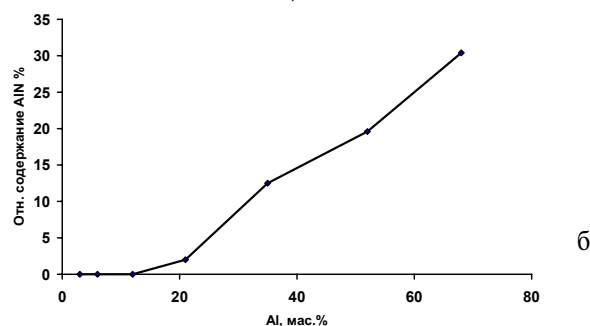
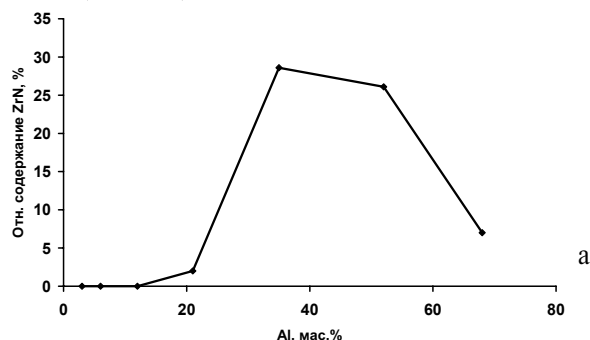


Рис. 5. Зависимости относительного содержания нитридов в конечных продуктах сгорания от содержания НПАИ в исходной смеси: а) ZrN ; б) AlN

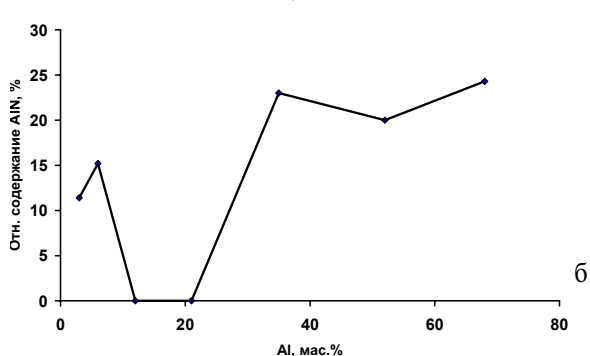
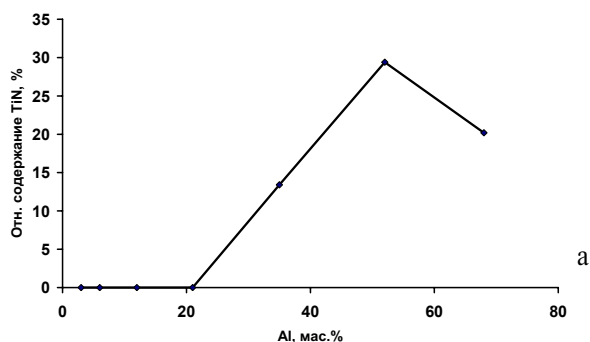


Рис. 6. Зависимости относительного содержания нитридов в конечных продуктах сгорания от содержания НПАИ в исходной смеси: а) TiN ; б) AlN

При этом наблюдался рост содержания Al_2O_3 в образцах при увеличении содержания НПАИ в них. Увеличение содержания нитридов в конечных продуктах сопровождалось уменьшением содержания TiO_2 в образцах.

Обсуждение результатов

Добавление TiO_2 в нанопорошок алюминия понижало температуру начала окисления на 70...80 °С. Вместе с тем, снижалась и степень окисленности нанопорошка алюминия, за исключением образца № 8 (табл. 1). При этом максимальная скорость окисления проходила через максимум: 7,4 мас. %/мин. для смеси с содержанием нанопорошка алюминия 3 % и уменьшалась до 1 мас. %/мин. для смеси с содержанием нанопорошка алюминия 68 %.

Температура начала окисления смесей НПАИ с ZrO_2 сначала повышалась (4...3 мас. % НПАИ), а затем понижается до 420 °С (68 мас. % НПАИ). Степень окисленности НПАИ понижается, за исключением образца № 9 (табл. 2) (81 мас. % НПАИ). Максимальная скорость окисления смесей с ZrO_2 , проходя через максимум 8,3 мас. %/мин. при содержании НПАИ 3 %, уменьшалась до 2,5 мас. %/мин. для смеси с содержанием нанопорошка алюминия 81 %.

При содержании нанопорошка алюминия менее 21 мас. % TiN и ZrN не образуются, но AlN присутствует в продуктах сгорания смесей с ZrO_2 , содержащих 3...12 мас. % НПАИ. Зависимости выхода TiN и ZrN с увеличением содержания НПАИ (более 21 мас. %) проходят через максимум 29,4 и 28,6 мас. %, соответственно.

Одновременно с образованием TiN и ZrN в продуктах сгорания смесей обнаружен AlN , причём для исходной смеси с TiO_2 его рост протекал не монотонно. При максимальном содержании НПАИ (68 мас. %) выход AlN составлял 24,3 мас. %. В случае смесей с ZrO_2 содержание AlN возрастало до 30,4 мас. % практически пропорционально (рис. 5, б), не достигая максимума.

Выводы

1. Согласно РФА получены кристаллические фазы TiN и ZrN сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с TiO_2 и ZrO_2 , что открывает возможности синтеза нитридсодержащих керамических порошков с TiN и ZrN при горении смесей их оксидов с НПАИ.
2. Изучено изменение фазового состава продуктов сгорания от содержания нанопорошка алюминия в исходной смеси. Содержание нитридов алюминия, титана и циркония в зависимости от содержания НПАИ изменяется: содержание нитридов титана и циркония проходит через максимум, а содержание нитрида алюминия имеет тенденцию к росту с увеличением содержания НПАИ в исходных смесях.
3. Рекомендованы составы исходных смесей НПАИ (50...60 мас. %) и TiO_2 , НПАИ (35...50 мас. %) и ZrO_2 для получения керамических порошкообразных материалов с максимальным содержанием TiN (29,4 %) и ZrN (28,6 %).

Работа выполнена при поддержке Фонда «Глобальная энергия» (проект № МГ-2008/04/2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия синтеза сжиганием: пер. с яп. / Под ред. М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с.
2. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.
3. Толбанова Л.О. Синтез керамических и нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Si. Дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2007. – 222 с.
4. Буланов В.Я., Кватер Л.И. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
7. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

Поступила 29.09.2008 г.