

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Дитц Александр Андреевич

**ОКСИНИТРИДНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ**

**Специальность: 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Громов А.А.**

Томск 2006

Содержание

	Стр.
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ.....	13
1.1 Промышленные способы получения нитридов и оксинитридов металлов.....	14
1.2 Получение нитрида алюминия.....	16
1.2.1 Карботермический синтез AlN.....	16
1.2.2 Синтез AlN из элементов.....	18
1.2.3 Азотирование порошков Al в плазме.....	20
1.2.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез AlN.....	20
1.2.5 Азотирование Al ₂ O ₃	21
1.2.6 Разложение AlCl ₃ ·NH ₃ в газовой фазе.....	21
1.3 Технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	23
1.4 Кинетика и термодинамика процессов синтеза нитрида алюминия в воздухе.....	27
1.5 Кинетика и термодинамика процессов синтеза нитрида алюминия в воздухе с применением сверхтонких порошков алюминия.....	29
1.6 Свойства нитридов металлов и керамических материалов на их основе.....	31
1.6.1 Нитрид алюминия.....	31

1.6.2	Нитриды титана.....	34
1.6.3	Нитрид циркония.....	39
1.7	Оксинитриды.....	45
1.7.1	Оксинитриды титана.....	45
1.7.1.1	Области гомогенности и зависимость периодов решетки оксинитрида титана с кубической структурой в зависимости от состава смеси реагентов	46
1.7.2	Оксинитриды циркония.....	50
1.7.2.1	Область гомогенности оксинитрида циркония с кубической структурой при 1500°С.....	51
1.8	Постановка задачи.....	53
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....		55
2.1	Методология работы.....	55
2.2	Методы исследований исходных порошков и полученных керамических материалов.....	57
2.2.1	Рентгенофазовый анализ.....	57
2.2.2	Измерение температуры и яркости свечения при горении	59
2.2.3	Дифференциально-термический анализ.....	60
2.2.4	Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля).....	61
2.2.5	Методика определения металлического алюминия в нитридных керамических материалах и исходных порошках.....	62
2.2.6	Определение среднеповерхностного диаметра частиц....	63
2.2.7	Распределение частиц по размерам.....	64
2.2.8	Электронная микроскопия.....	64
2.3	Физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе.....	65

2.4	Методика синтеза керамических материалов.....	75
2.5	Получение спеченных керамических материалов методом горячего прессования	76
2.6	Определение свойств полученной керамики	79
ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОКСИНИТРИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГОРЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ВОЗДУХЕ.....		
3.1	Процессы синтеза нитрида и оксинитрида алюминия из промышленного порошка алюминия марки ПАП-2.....	81
3.1.1	Фазовый и структурный состав продуктов синтеза.....	85
3.1.2	Зависимость фазового и химического состава продуктов горения промышленного порошка марки ПАП-2 от массы образцов и параметров синтеза.....	89
3.2	Процессы синтеза $ZrN-ZrO_2$ из промышленного порошка циркония марки ПЦрК -3.....	93
3.2.1	Фазовый и химический состав продуктов синтеза.....	97
3.3	Процессы синтеза $TiN-TiO_2$ из промышленного порошка титана марки ПТМ.....	100
3.3.1	Фазовый и химический состав продуктов синтеза промышленного порошка титана марки ПТМ.....	103
3.4	Механизм нитридообразования при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе.....	107
3.5	Особенности физико-химической стадийности горения порошков металлов в воздухе.....	108
3.6	Кинетические и термодинамические факторы при азотировании порошков алюминия при горении в воздухе.....	109
3.7	Структура волны горения порошков металлов в воздухе	111
3.8	Выводы по главе.....	118

ГЛАВА 4	КЕРАМИКА	НА	ОСНОВЕ	
	НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ.....			119
4.1	Технологическая схема получения нитридной керамики			119
4.2	Физико-химические характеристики полученной керамики.....			121
4.3	Определение свойств полученной керамики.....			129
4.3.1	Определение микротвердости полученных керамических образцов.....			129
4.3.2	Определение трещиностойкости полученных керамических образцов.....			129
4.4	Практическое применение синтезированных материалов			130
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ			131
	ВЫВОДЫ.....			132
	ЛИТЕРАТУРА.....			134
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....			145
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....			153
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....			163

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСД - алюминий сферический дисперсный;
АЦП – аналого-цифровой преобразователь;
БЭТ - теория адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера;
ГИП - горячее изостатическое прессование;
ГП - горячее прессование;
ДРОН - дифрактометр рентгеновский общего назначения;
ДТА - дифференциально - термический анализ;
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия;
КМ - керамический материал;
НП – нанопорошок;
ППД - прибор постоянного давления;
РФА - рентгенофазовый анализ;
СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
СТП - сверхтонкий порошок;
ТГ - термогравиметрия;
ТГА - термогравиметрический анализ;
УДП - ультрадисперсный порошок;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Научно-технический прогресс тесно связан с применением новых керамических и композиционных материалов, способных выдерживать высокие температуры и работать в агрессивных средах. К таким материалам относятся нитриды и оксинитриды металлов. Керамика на основе нитридов алюминия, циркония и титана представляет значительный интерес для решения ряда проблем современного материаловедения из-за сочетания у нитридов особых свойств. Нитрид алюминия обладает высокой теплопроводностью $160 \div 260 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и низкой электрической проводимостью, низким коэффициентом термического расширения при высоких температурах $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1} (100 \div 500^\circ\text{C})$. Нитриды циркония – материалы с повышенной твердостью. Композиционные материалы на основе нитридов широко используются в микроэлектронике, в лазерной технике, космическом материаловедении, для изделий, контактирующих с расплавами металлов при повышенных температурах. Широкое применение нитридных и оксинитридных керамических материалов сдерживается, в основном, из-за отсутствия эффективных технологий производства таких материалов и изделий.

В настоящее время разработано несколько промышленных способов получения нитридов алюминия, титана и циркония. Все эти способы имеют разную организацию процесса, в их основу положены различные реакции, также имеют ряд недостатков: загрязнение продуктов углеродом и длительный обжиг (10-15 ч) (печной синтез), необходимость разбавления исходных реагентов продуктами синтеза до 50 мас.% (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), использование сложного оборудования и дорогих конструкционных материалов (плазмохимический синтез). Все эти недостатки сдерживают увеличение объемов роста производства нитридных и оксинитридных материалов.

В 80-х годах 20 века профессором А.П. Ильиным было открыто явление связывания атмосферного азота с образованием значительных количеств фаз нитридов при горении сверхтонких порошков алюминия на воздухе. Явление связывания азота воздуха послужило научной базой для развития новых методов синтеза нитридов, в частности синтеза сжиганием. При использовании доступных промышленных порошков металлов в качестве реагентов синтеза появляются принципиально новые возможности.

Цель работы: Разработка технологии синтеза керамических оксинитридных материалов на основе процессов синтеза сжиганием в воздухе с использованием промышленных порошков металлов.

Научные программы, в рамках которых выполнялась работа: Работа выполнялась при поддержке грантов Российского фонда поддержки фундаментальных исследований "Структурно-энергетические процессы самоорганизации при действии концентрированных потоков энергии на вещества" (код проекта 98-02-16321), индивидуальный грант ТПУ по поддержке молодых ученых 2006г, совместный грант министерства образования и науки и германской службы академических обменов 2006г.

Научная новизна.

1. Установлено, что продукты сгорания промышленных грубодисперсных порошков Al, Ti, Zr (среднеповерхностный размер частиц 100-500 мкм) содержат преимущественно нитриды и оксинитриды металлов в виде самостоятельных кристаллических фаз (AlN и Al_3O_3N , TiN , ZrN), стабилизирующихся при температурах синтеза 1500-2000°C и свободном доступе кислорода воздуха;
2. Установлен механизм процесса нитридообразования при горении промышленных порошков металлов в воздухе, включающий последовательные стадии диффузионного окисления поверхности частиц, образования субоксидов металлов при взаимодействии

металлов с их оксидами, взаимодействие азота с субоксидами и жидкими металлами;

3. Экспериментально обоснованы условия спекания керамических материалов на основе шихт, полученных сжиганием промышленных порошков Al, Ti, Zr в воздухе, заключающиеся в использовании метода горячего прессования при 1400-1600°C в среде азота, и физико-химические характеристики спеченных керамических материалов в системах «Zr-O-N» и «Al-O-N» при массовом содержании нитридов 50-90 мас. %.
4. Установлено, что, продукты сгорания промышленных порошков Al, Ti, Zr в воздухе позволяют получить керамические оксинитридные материалы с плотностью 75-99% от теоретической, высокой твердостью ($H_{v100}=7100-17680$ МПа), прочностью и трещиностойкостью.

Практическая ценность работы.

Разработана технология синтеза нитридов и оксинитридов металлов и керамических материалов на их основе. Преимуществами данной технологии является использование свободнонасыпанных промышленных порошков металлов и воздуха в качестве исходных реагентов, низкие температуры термообработки (горячее изостатическое прессование) для получения плотно-спеченной оксинитридной керамики. Определены условия регулирования состава оксинитридных керамических материалов, получаемых методом сжигания порошков металлов в воздухе.

Разработаны керамические материалы состава AlN-Al₂O₃ и ZrN-ZrO₂ с плотностью 75-99 % от теоретической на основе продуктов синтеза сжиганием в воздухе, использующиеся в качестве теплопроводящих элементов керамических композитов и режущего инструмента.

На защиту выносятся:

1. результаты исследований физико-химических и технологических свойств промышленных порошков алюминия, титана и циркония как исходных реагентов для синтеза керамических шихт сжиганием;
2. физико-химические основы получения керамических материалов из продуктов синтеза сжиганием промышленных порошков алюминия и циркония в воздухе;
3. результаты исследований процессов синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов в воздухе;
4. особенности фазового состава, структуры и свойств оксинитридных шихт, полученных в режиме горения;
5. структурно-морфологические и физико-механические характеристики горячепрессованной оксинитридной керамики и механизм их формирования.

Личный вклад. Автор участвовал в разработке задач исследования, выборе направления и методов исследования. Самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. Обосновывал основные положения диссертационной работы и формулировал выводы. Более 80% работы выполнено диссертантом лично.

Структура и содержание диссертационной работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений.

Первая глава представляет собой обзор современного состояния химических и технологических проблем получения нитридов. Проанализированы известные способы синтеза керамических материалов.

Во второй приведено описание использованных в работе физико-химических методов анализа нитридных керамических материалов (КМ), и исходных промышленных порошков металлов.

Третья глава содержит результаты проведенных экспериментов по сжиганию промышленных порошков – реагентов синтеза. Проведено

исследование зависимости фазового, химического составов продуктов горения промышленных порошков в воздухе. Предложен механизм образования нитридов металлов.

В четвертой главе приводятся результаты исследования полученных керамических образцов методом горячего прессования продуктов горения промышленных порошков металлов на воздухе, предлагается технологическая схема получения нитридной и оксинитридной керамики.

В заключении обсуждены химические и технологические аспекты производства нитридсодержащих КМ путем сжигания промышленных порошков на воздухе.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы обсуждались на второй и третьей международной конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (ТПУ г. Томск, 2005, 2006); III Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (ТПУ г. Томск, 2004); VIII Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 400-летию города Томск "Проблемы геологии и освоения недр" (ТПУ г. Томск, 2004); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004" IV семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (г. Екатеринбург, 2004); Международной конференции "Новые перспективные материалы и технологии их получения" (г. Волгоград, 2004); XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых "Современные техника и технологии (СТТ'2006)" (ТПУ, г. Томск, 2006), на научных семинарах на кафедре технологии силикатов ТПУ.

Публикации: По результатам выполненных исследований опубликованы следующие работы:

1. Громов А.А. Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия. / А.А. Громов, В.И.

- Верещагин **А.А. Дитц** // Огнеупоры и техническая керамика – 2004. - № 12. – С. 19-21.
2. Gromov A, Combustion of Al–Al₂O₃ mixtures in air / A. Gromov, V Vereshchagin., **A. Ditts**, A. Ilyin // Journal of the European Ceramic Society, – 2005, – 25, – Pages 1575-1579.
 3. Громов А.А. Синтез оксинитрида алюминия при горении смесей на основе алюминия и глинозема / А.А. Громов, В.И. Верещагин **А.А. Дитц** // Труды 8 международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Томск: ТПУ, –2004. –С. 859-861.
 4. Young Soon Kwon Features of passivation, oxidation and combustion of tungsten nanopowders by air / Young Soon Kwon, Alexander P. Ilyin, Alexander A. Gromov, **A. Ditts**, Ji Soon Kim, Sang Ha Park and Moon Hee Hong. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 22, Issue 6, November –2004, –Pages 235-241.
 5. Громов А.А. Синтез нитрида алюминия при горении алюминиевой пудры в воздухе / А.А. Громов, В.И. Верещагин **А.А. Дитц** // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий - Томск, 2-4 сентября. Томск: ТПУ, – 2004. – С. 17-18.
 6. **Дитц А.А.** Исследование активности пудры ПАП-2 при горении в воздухе. / **А.А. Дитц**, А.А. Громов // Труды второй Международной конференции студентов и молодых ученых Перспективы развития фундаментальных наук. ТомскТПУ, – 2005. – С. 87-89.
 7. Патент РФ № 2264997 РФ, МКИ С 04 В 35/581, 35/65, С 01 В21/072 Шихта для получения оксинитрида алюминия. Громов А.А. **Дитц АА**, Верещагин В.И.
 8. **Дитц А.А.** Синтез нитридов при горении порошкообразных металлов III–IV групп в воздухе / **А.А. Дитц**, А.А. Громов // XII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "Современные техника и технологии" ТПУ, г. Томск, –2006, – С. 496-498

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ.

Литературный обзор.

Значительный интерес в мире проявляется к конструкционной и электронной керамике на основе AlN, TiN, ZrN. Керамика на основе AlN отличается высокими электроизоляционными свойствами и теплопроводностью, износо- и коррозионностойкостью, а также стойкостью к воздействию расплавленных металлов (Al, Cu, Li, U) и сплавов железа.

Керамика из нитрида титана обладает высокой стойкостью к действиям различных расплавов, и действию кислот.

Нитрид циркония – материал с высокой твердостью, высокой стойкостью к действию растворов щелочей.

Широкое применение нитридных керамических материалов сдерживается по двум причинам: из-за отсутствия эффективных технологий производства керамических материалов и изделий и необходимости создания новых конструкций и узлов оборудования приспособленных к свойствам керамики. Потребность мирового рынка в нитридах алюминия и бора в 90-х годах увеличивалась ежегодно на 20-30% [1,2]. Порядка 85% мировой потребности закрывает Япония.

К настоящему времени известно несколько промышленных способов получения нитридов алюминия, титана и циркония. Все эти способы имеют разную организацию процесса, разные реакции в основе и ряд недостатков. Все эти недостатки сдерживают увеличение объемов роста производства нитридов. В 80-х годах 20 века было открыто явление связывания азота воздуха при горении ультрадисперсных порошков (УДП) алюминия на воздухе, технологическое развитие которого обусловило развитие новых методов синтеза нитридов, в частности синтеза сжиганием.

1.1 Промышленные способы получения нитридов и оксинитридов металлов

Способность к образованию нитридов проявляет большинство металлов. Нитриды делятся на ионные, ковалентные и металлические (внедрения) [3]. Электроположительные элементы I и II групп периодической системы образуют ионные нитриды, характеризующиеся обычными валентными формулами, и являются производными аммиака. Эти нитриды гидролизуются водой до аммиака и соответствующих гидроксидов. Элементы подгруппы IIIa образуют ковалентные нитриды. Нитриды элементов IIIa-подгруппы – со структурой вюрцита, которая очень близка к алмазу. Нитрид бора может иметь структурное состояние типа графита. Переходные металлы III, IV и V групп образуют нитриды типа MN (M=Sc, Ce, La, Pr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), а для металлов VI-VIII групп более типичны нитриды другого состава, например, M_2N (M=Mo, W, Re) и M_4N (M=Mn, Fe) [3]. 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. Получаются они нагреванием порошкообразных металлов с азотом или аммиаком при 1100-1300⁰C.

Элементы IVb-подгруппы проявляют высокое сродство к азоту, но оно снижается при переходе к металлам VIII группы, из которых только Fe, Co и Ni образуют нитриды. Как Fe_2N , так и Fe_4N получаются реакцией с NH_3 при 400-500⁰C. Образование этих нитридов сопровождается увеличением объема металлической решетки в результате внедрения атомов азота в ее междоузлия. Некоторые металлы образуют нитриды при взаимодействии с N_2 , тогда как другие удается синтезировать только косвенными методами.

Металлы, активные в синтезе аммиака, расположены в IVb-VIb и VIII группах. Для всех этих металлов характерно образование нитридов внедрения.

Теплоты образования нитридов коррелируют с теплотами адсорбции азота на соответствующих металлах. Следует отметить, что в то время как начальная теплота хемосорбции азота на железе достигает 293 кДж/моль, теплота образования Fe_4N составляет лишь 12,5 кДж/моль. Это свидетельствует о вкладе больших поверхностных энергий металла в хемосорбцию и, таким образом, объясняет, почему азот может в ряде случаев хемосорбироваться на таких металлах, которые не образуют нитридов при взаимодействии с азотом.

Из металлов нитрид легко образует только литий в виде Li_3N (температура плавления 845°C) [4]. 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 Mg_3N_2 . Нитриды бериллия и магния получают путем непосредственного соединения элементов с азотом [5]. В случае Be реакция идет только при 900°C , а в случае магния – уже при 560°C . В работе [6] указывается, что 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 (N_2 и т.д.). Этот же автор указывает, что при одновременном наличии кислорода и насыщенной водородом воды, палладий способен превращать N_2 в NH_4NO_2 , т.е. осуществлять связывание азота воздуха при обычных температурах и давлениях.

1.2 Получение нитрида алюминия

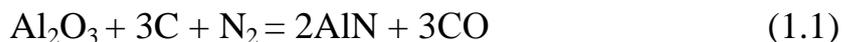
Получение нитрида алюминия возможно несколькими способами с использованием чистого азота или аммиака [7,3]:

- карботермическое восстановление - азотирование Al_2O_3 ;
- азотирование Al_2O_3 ;
- прямое азотирование Al ;
- азотирование Al в плазме;
- СВС- способ;
- разложение $AlCl_3 \cdot NH_3$ в газовой фазе;

Считается, что примеси кислорода во всех способах недопустимы.

1.2.1 Карботермический синтез AlN

По этому способу проводится восстановление Al_2O_3 углеродом в атмосфере азота при $1600-1850^{\circ}C$ [6] по реакции:



В ряде патентов [8-11], посвященных разработке этого способа, избыточный углерод удаляют по окончании реакции путем нагрева порошка в кислородсодержащей атмосфере [8] или, на воздухе в диапазоне температур $500-800^{\circ}C$. Реакция эндотермична, идет с поглощением большого количества тепла. В присутствии железа, оказывающего каталитическое воздействие, температура процесса снижается до $1400^{\circ}C$. По данным различных источников нижний температурный предел начала реакции лежит в диапазоне $1200-1400^{\circ}C$ [12]. В работе [13] показано, что до температуры $1600^{\circ}C$ скорость реакции непрерывно возрастает вплоть до степени превращения Al_2O_3 50%. При $1700^{\circ}C$ в начальный период реакции образуется небольшое количество $AlON$. В целом при повышении температуры скорость синтеза AlN увеличивается, а длительность снижается. В работе [10] порошки с частицами размером менее 1 мкм подвергали азотированию в течение 0,12-2,0 часа при $T=1650-2000^{\circ}C$ и получили практически 100% выход AlN . При скорости нагрева $200^{\circ}C/час$ в диапазоне температур $1380-$

1500⁰С время выдержки порошков составляет 0,8-9,2 часа, степень превращения по данным РФА составляет от 30 до 98% [14]. Температурный диапазон реакции эффективного нитридообразования обусловлен, в основном, тремя факторами:

- характерным размером частиц реагентов, увеличение которого приводит к необходимости повышения температуры азотирования;
- временем азотирования, снижения которого можно добиться увеличением температуры реакции;
- 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 T=600-900⁰С [11]. При этом остаточное содержание кислорода в нитриде алюминия снижается до 2 и менее %. Продолжительность обжига составляет 0,1-6,0 часов [9]. Несмотря на известность и широкую распространенность метода карботермии до сих пор нет описания механизма катализа этого процесса. Так, фториды металлов ускоряют инициацию реакции азотирования некоторых металлов путем расстекловывания защитной пленки оксидов на их поверхности [15]. Добавки CaCl₂, Ca(CN)₂, CaC₂, CaF₂, CaB₄O₇ или La (1%) ускоряют начальную стадию реакции [16]. Добавки в смесь порошков оксида алюминия, углерода, соединений щелочноземельных металлов или РЗЭ (например, GaO или Y) способствуют снижению размеров частиц получаемого AlN [9,11]. Для увеличения теплопроводности и спекаемости получаемого AlN используют Al₂O₃ с площадью удельной поверхности 20-130 м²/г [17]. В случае применения мелкодисперсных реагентов скорость реакции увеличивается с уменьшением диаметра частиц [38], в то же время существует некоторое оптимальное соотношение размеров частиц Al₂O₃ и С. Порошок углерода должен иметь более тонкий помол, чем Al₂O₃. Так, для получения порошка AlN с размером частиц меньше 2 мкм, реагенты должны иметь размеры: Al₂O₃ ≤ 1 мкм, С ≤ 0,8 мкм. В

работе [18] приводятся данные по соотношениям размеров зерен реагентов: размер зерна D порошка Al_2O_3 и средний размер зерна d графита должны удовлетворять неравенству $0,1\text{мкм} \leq D \leq 1,0\text{мкм}$; $D/d=8$. Увеличение соотношения C/Al_2O_3 приводит к повышению выхода AlN [16]. В случае использования в качестве C -содержащего агента газов состава C_nH_m , молярное отношение N/C в газовой смеси должно составлять не менее 15, но предпочтительно отношение N/C равное 30-40 [19]. В случае применения аммиака как азотсодержащего газа это отношение увеличивается до 2000 [20].

1.2.2 Синтез AlN из элементов

Способ заключается во взаимодействии азота с алюминиевой пудрой при 1200°C [3]:



Особенностью азотирования порошка алюминия является образование на поверхности частиц оксидных пленок ($\gamma-Al_2O_3$), которые удаляются, по-видимому, в результате образования летучих низших оксидов Al :



Нарушение пленки при перестройке Al_2O_3 в Al_2O позволяет азоту проникнуть к свежей поверхности Al и образовать нитрид [3]. Большинство авторов указывает температурные границы прямого синтеза из элементов - это $1000-2100^\circ\text{C}$ [21]. Более высокая температура увеличивает скорость процесса, а ниже температуры менее 1400°C на поверхности частиц AlN образуется [22] прочная оболочка, препятствующая получению мелких монодисперсных частиц порошка. Скорость реакции нитридообразования увеличивается после перехода некоторой критической точки при $T=1350^\circ\text{C}$, а при увеличении давления может носить даже цепной характер [23]. 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 [3]. 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 Al₂O₃ на частицах порошка является существенным препятствием диффузии азота. Скорость диффузии N₂ 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, вызывают сильное повышение 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 "на холоду", проходя при достаточной доставке азота до конца [3].

Конструктивные особенности проведения процесса.

Для осуществления непрерывного процесса азотирования Al обычно используют вертикальные трубчатые аппараты из жаропрочных материалов (например, Al₂O₃ чистотой 99,5% [45]), снабженные нагревательными устройствами, в которые поступает азот, являющийся носителем порошка алюминия и движущийся вверх [24], проходя последовательно все зоны нагрева. Образующийся гранулированный AlN выходит сверху и поступает в сборник [22]. Прямое азотирование требует высокой степени очистки исходных Al и N₂, например, используют Al чистотой 99,5% и N₂ чистотой 99,999% [23]. Этот способ позволяет получать высокочистый AlN, особенно по непрерывному способу [24]. Содержание кислорода составляет в AlN менее 1,2%, что достигается высокой чистотой азота, т.е. наличием неокисляющей атмосферы [21]. В качестве азотсодержащего газа может использоваться NH₃, при действии которого на алюминий происходит

следующая реакция (1.4). Применение аммиака не всегда экономически целесообразно:



1.2.3 Азотирование порошков Al в плазме

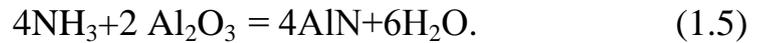
Применяется способ только для лабораторных и исследовательских целей. Насыщение порошков алюминия азотом осуществляют в азотсодержащей плазме при высоких температурах в диапазоне 5000-15000⁰С. Содержание азота в продуктах азотирования - не менее 20 об.% [25]. Мощность плазмохимических установок - 25кВт [26]. Охлаждение проводят с высокими скоростями (не ниже 1000 град/сек) [25]. Лимитирующей стадией получения AlN является испарение порошков Al [27]. Размеры частиц AlN, полученного по этому способу, достигают 50 нм при площади удельной поверхности менее 100 м²/г. Плазменные реакторы разнообразны по конструкциям. В работе [28] синтез порошка AlN проводили в плазменном реакторе с тремя факелами.

1.2.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез AlN

При получении AlN методом самораспространяющегося температурного синтеза (СВС) выход AlN составляет 30-40% (из-за плавления металла перед фронтом горения, который действует как барьер для распространения газообразного азота в зону горения). Выход продуктов повышают, снижая адиабатическую температуру путем использования разбавителей. Еще более эффективным способом увеличения выхода AlN является использование вместо газообразного азота азиды натрия NaN₃ [29]. 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 100-630 МПа). В лабораторных условиях для проведения СВС чаще всего используют тигли из тугоплавких материалов (например, из BN) [30].

1.2.5 Азотирование Al_2O_3

Действием NH_3 на тонкоизмельченный Al_2O_3 при 1000°C также можно получить AlN [3]:



Синтез при более высоких температурах приводит к образованию оксинитридов алюминия. Оксинитрид алюминия получается при проведении реакции между Al_2O_3 и AlN в твердом состоянии. Допускается двухступенчатое проведение процесса с добавлением в реакционную среду инертных газов [31]. В этом случае нагревание осуществляют до $650\text{-}800^\circ\text{C}$, затем до $1100\text{-}1500^\circ\text{C}$. Время выдержки составляет 2-30 часов. К полученному таким способом AlN добавляют C в атмосфере N_2 при $1550\text{-}1700^\circ\text{C}$. В связи с высокой стоимостью и низким качеством получаемого AlN этот способ не нашел применения в практике.

1.2.6 Разложение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ в газовой фазе

Впервые в 1938 году [1] было предложено получать AlN разложением $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ при температуре $800\text{-}1100^\circ\text{C}$:



В случае ввода AlCl_3 и NH_3 по отдельности в реакционную среду используют высокочистые реагенты: AlCl_3 чистотой $\geq 98\%$ и NH_3 чистотой $99,999\%$ [32]. Реакцию проводят в поточном кварцевом реакторе, где испаряют $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ при 180°C и вместе с потоком высокочистого N_2 ($99,999\%$) подают в реакционную область, куда по отдельной трубке подают аммиак. Нитрид алюминия собирается в специальном сосуде, расположенном над реактором. Сосуд подогревают до 400°C для возгонки образовавшегося побочного продукта NH_3 . 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/час. Остаточное содержание кислорода составляет 0,9-1,5%. Для повышения выхода готового продукта в

реакционную смесь вводят до 55% AlN [33], а также используют высокие давления (12-15 МПа и различные соотношения реагентов: 15-40% NH_4Hal -остальное Al, $\text{AlCl}_3/\text{NH}_3=1/3$ [30], а также $\text{NH}_4\text{Hal}/\text{MeHal}=1/(0,01-1)$ [34]. Hal в этом случае: F, Cl, Br, J. Азотирующая среда может иметь разнообразный состав: NH_3 , N_2 , N_2+NH_3 (до 30%), N_2+Hal , N_2+H_2 , N_2+HHal , N_2+Ar . Преимущество данного способа заключается в возможности получения высокочистого AlN с содержанием O_2 менее 1%.

Результаты анализа и сравнения параметров известных способов получения нитрида алюминия сведены в таблицу 1.1. Наименее энергозатратным среди них является способ СВС. Другие способы получения AlN являются многостадийными, энергоемкими и, следовательно, неконкурентоспособными на рынке.

Таблица 1.1 – Параметры промышленных способов получения нитридов металлов

Условия синтеза	Способ синтеза		
	Карботермическое восстановление – азотирование	Прямое азотирование	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Основная реакция	$\text{Me}_x\text{O}_y+\text{N}_2\rightarrow\text{MeN}+(\text{CO})$	$\text{Me}+\text{N}_2(\text{NH}_3)\rightarrow\text{MeN}+(\text{H}_2)$	$\text{Me}+\text{N}_2\rightarrow\text{MeN}$
Температура, °С	1600-2000	1000-2100	100-2500
Давление, МПа	0,1	0,1	10
Тип реакции	эндотермическая	экзотермическая	экзотермическая
Длительность, ч	10-15	1-2	0,01
Выход нитрида на 1 стадии, %	30	30-40	55
Катализатор	Fe	–	–
Примечание	Продукты загрязнены углеродом, высокая степень очистки исходных компонентов Me (Al, Ti, Zr)	Высокая степень очистки исходных компонентов, используется высокочистый азот	Разбавление продуктами реакции

1.3 Технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - это процесс перемещения тепловой волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ и материалов. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [34].

В создании СВС системы могут участвовать все химически активные при высоких температурах вещества в качестве реагентов (химические элементы, индивидуальные соединения, многофазные структуры) и инертные вещества в качестве наполнителей или разбавителей.

Наиболее популярные реагенты:

H_2 , В, Al, С, N_2 , O_2 , Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , NiO и др.

В качестве реагентов используется также минеральное сырье и промышленные отходы.

Условия подбора компонентов СВС-системы:

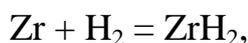
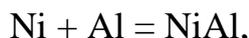
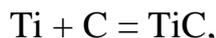
- экзотермичность взаимодействия реагентов,
- образование полезных твердых продуктов,
- техническая и экономическая целесообразность.

Реагенты в СВС процессах используются в виде тонкодисперсных порошков, тонких пленок, жидкостей и газов. Наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок (или спрессованный агломерат). Известны СВС-процессы и в системах: порошок-жидкость, газовзвесь, пленка-пленка, газ-газ [36].

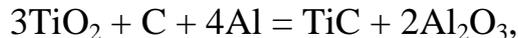
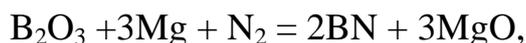
Главные требования к структуре исходной системы - обеспечение условий для эффективного взаимодействия реагентов.

Для процессов СВС химическая природа реагентов непосредственного значения не имеет - важны лишь величина теплового эффекта реакции и законы тепловыделения и теплопередачи, агрегатное состояние реагентов и продуктов, кинетика фазовых и структурных превращений и другие макроскопические характеристики процесса. Поэтому химия СВС-процессов разнообразна. Наибольшее распространение получили: [37]

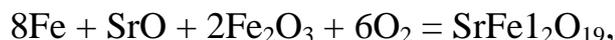
- реакции синтеза из элементов:



- окислительно-восстановительные реакции:



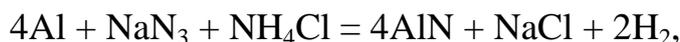
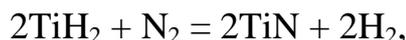
- реакции окисления металлов в сложных оксидных средах:



- известны также СВС-реакции синтеза из соединений:



- взаимодействие разлагающихся соединений с элементами:



- термическое разложение сложных соединений:



В простейшем и наиболее важном стационарном режиме, все точки фронта движутся с постоянной во времени и одинаковой скоростью.

Волна горения не распространяется по шихте в случае сильных теплопотерь в окружающую среду (малые диаметры шихтовых образцов, низкие адиабатические температуры взаимодействия реагентов).

Наиболее распространены три типа горения [38]:

- безгазовое (горение в перемешанных системах без газовыделения или с выделением небольших количеств примесного газа),
- фильтрационное (горение в гибридных системах с фильтрационным подводом газообразного реагента к фронту горения),
- многофазное (горение в многофазных средах - исходных или образующихся).

В волне горения протекают различные химические, физические и физико-химические процессы, обеспечивающие в своей совокупности необходимое тепловыделение. Волна имеет определенную протяженность и состоит из ряда зон:

- зоны прогрева или предпламенной зоны (в ней реакции горения еще не протекают, а только осуществляется теплоперенос и нагрев шихты),
- зоны реакции (в ней протекают основные реакции горения, обеспечивающие необходимое тепловыделение),
- зоны догорания (в ней продолжаются химические реакции, но они уже не влияют на скорость распространения фронта),
- зоны (стадии) вторичных физико-химических превращений, определяющих состав и структуру конечных продуктов.

Распространение зоны химических реакций называют волной горения. Фронт горения - это условная поверхность, разделяющая зоны прогрева и реакции (передний край высокотемпературной зоны волны). Прохождение волны горения является основной стадией СВС.

Процесс распространения волны характеризуют:

- пределом погасания (связь между параметрами системы, разделяющие две ситуации: распространение волны и отсутствия горения при любых условиях инициирования),
- пределом потери устойчивости (связь между параметрами системы, разделяющими режимы стационарного и неустойчивого горения),
- скоростью распространения фронта,
- максимальной температурой,
- темпом нагрева вещества в волне стационарного горения,
- в неустойчивых процессах - частотой пульсаций, скоростью движения очага по винтовой траектории, величиной сверхadiaбатического эффекта и др.,
- глубиной химического превращения исходных реагентов в конечные продукты (полнота горения), (зависимость недогорания от размеров частиц металла и зависимость недогорания от относительной плотности образца),
- неравновесностью продукта горения, характеризующую незавершенность фазовых и структурных превращений в процессе; темпом остывания продуктов горения (редко).

Продукты СВС представляют собой твердые вещества произвольной формы и разных размеров. Это порошки разной дисперсности, слабо связанные конгломераты частиц, спеки и слитки с разной прочностью, пленки, волокна, кристаллы. Масса продуктов зависит от ее начальных значений, в некоторой мере, от механизма процесса.

В перемешанных системах макроструктура обычно однородна, в гибридных (пористое тело-газ) при наличии фильтрационных затруднений может иметь место распределение состава по сечению образца после СВС.

В специальных случаях преднамеренно создают неоднородную макроструктуру продукта горения (получение многослойных и функционально-градиентных материалов).

Химический и фазовый состав продуктов определяется составом исходных систем, их диаграммами состояния, полнотой сгорания, условиями остывания (охлаждения).

Продукты, полученные в оптимальных условиях, характеризуются высокой чистотой по непрореагирующим исходным веществам и примесному кислороду.

Продукты СВС представляют собой обычно поликристаллическую структуру с размерами кристаллитов 1-5 мкм. Известны примеры получения наноразмерных, а также крупнокристаллических структур (с размерами кристаллов до 300 мкм). Размеры кристаллитов зависят от темпа остывания образца после горения и кинетики кристаллизационных и рекристаллизационных процессов [36].

Пористость сплошных (не дисперсных) продуктов горения может изменяться от практически нулевого значения (компактные материалы) до высоких значений (90-95%, пеноматериалы).

1.4 Кинетика и термодинамика процессов синтеза нитрида в воздухе

Схема термодинамического состояния исходных, промежуточных и конечных продуктов горения алюминия при наличии двух окислителей - кислорода и азота представлена на рисунке 1.1.

Анализ схемы показывает, что единственным источником теплоты при высокой температуре (2000 К) является реакция окисления алюминия до Al_2O_3 . Процесс образования AlN в газовой фазе является эндотермическим. При низких температурах кроме формирования Al_2O_3 теплоту дают реакции образования Al_2O и AlN . Таким образом, при переводе процесса окисления алюминия кислородом и азотом в газовую фазу повышается скорость, но уменьшается тепловой эффект реакции. Нитрид, образующийся в газовой

фазе по эндотермической реакции, забирая тепло горения на себя, конденсируется и стабилизируется, покрываясь с поверхности устойчивым при высоких температурах α - Al_2O_3 .

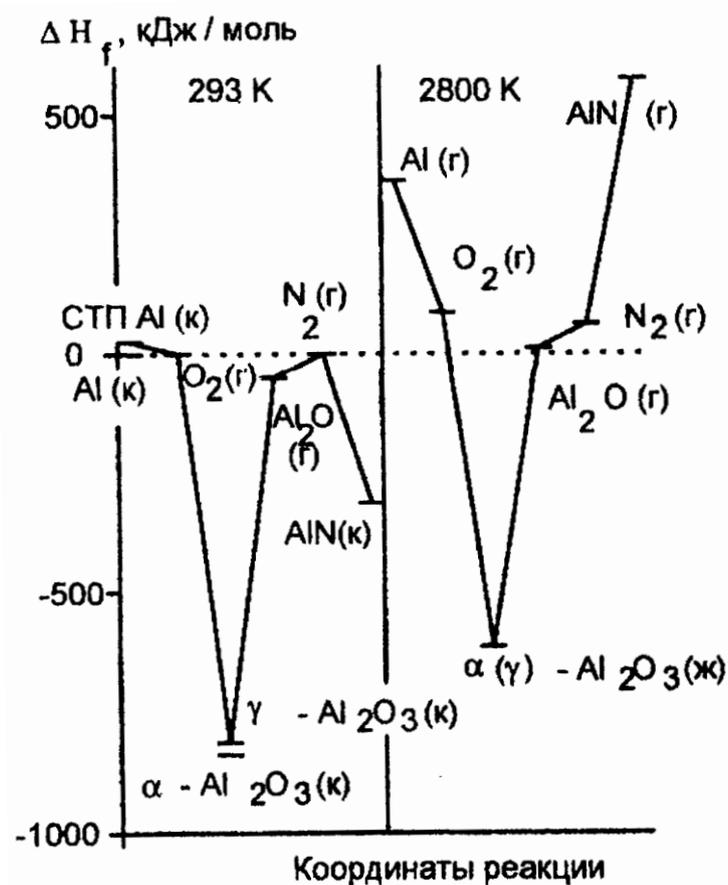


Рисунок 1.1 – Схема образования фазы нитрида алюминия при окислении алюминия в атмосфере воздуха

Следовательно, механизм нитридообразования наиболее вероятно связан с формированием нитрида алюминия и с кинетическим торможением термодинамически разрешенных реакций. Продукты формируются в форме пластинчатых игольчатых и нитевидных кристаллов.

Игольчатая структура продуктов горения порошков металлов не является чем-то необычным. В [40] при исследовании карботермического синтеза нитрида алюминия отмечается, что «при $T > 1400^\circ\text{C}$ увеличивается вклад газофазных реакций, связанных, вероятно, с появлением субоксидов алюминия в газовой фазе, что приводит к формированию нитрида алюминия в виде волокон...».

1.5 Кинетика и термодинамика процессов синтеза нитридов в воздухе при горении сверхтонких порошков алюминия

Сверхтонкие порошки большей части металлов и неметаллов, как правило, пирофорны. При медленном окислении СТП могут быть стабилизированы в воздухе при достаточно большом содержании неокисленного вещества. Отличительной особенностью СТП является низкая температура их воспламенения: как правило, это диапазон от 250 до 450°C для алюминия. Наличие рыхлой структуры - структуры аэрогеля [41], обеспечивающей низкую теплопроводность, позволяет осуществить режим самоподдерживающегося горения СТП на воздухе. В отличие от СТП Al для поддержания горения грубодисперсных порошков на воздухе необходимо более высокая температура (более 600 °C) для инициирования. Из-за высокой теплопроводности в таких порошках не удается сформировать узкую зону прогрева: скорость тепловыделения ниже, чем теплоотвод. Горение СТП алюминия на воздухе может происходить в две стадии, первая из которых протекает при относительно низкой температуре. При наличии необходимых теплофизических условий процесс горения СТП алюминия на воздухе переходит во вторую стадию, во время которой в качестве одного из продуктов формируется AlN в виде самостоятельной фазы, что противоречит классической термодинамике.

Температура на первой стадии не превышает 1200°C (красное свечение). В соответствии с [42] предложенным механизмом горения на низкотемпературной стадии происходит окисление СТП алюминия до γ -Al₂O₃ [реакция (1.8)]:



с выделением энергии и продуктов, необходимых для возникновения второй, высокотемпературной стадии горения, в процессе которой газообразные субоксиды алюминия, сформировавшиеся в результате реакции (1.9),

реагируют в газовой фазе с активированным высокой температурой азотом воздуха с образованием фазы нитрида алюминия [реакция (1.10)], который в дальнейшем не окисляется. Температура горящего образца на второй стадии достигает 2400°C (белое свечение).

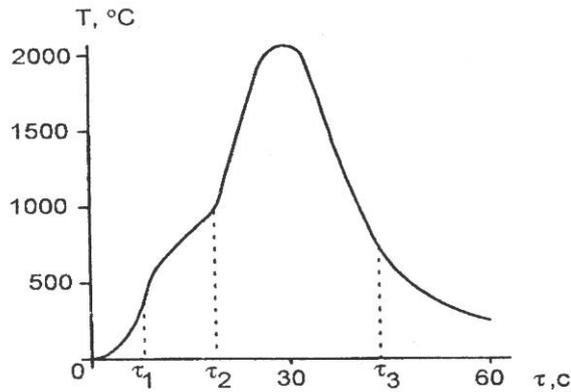


Рисунок 1.2 – Типичная температурная зависимость при горения СТП алюминия: τ_0 τ_2 - первая стадия; τ_3 τ_4 - вторая стадия

Рентгенофазовый анализ продуктов горения [43] показал, что они содержат более 30... 50 % нитрида алюминия, что подтверждается также анализом на химически связанный азот по методу Кьельдаля. Содержание связанного азота в продуктах горения СТП А1 достигает 17 %. 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 (1.9), (1.10)].

1.6 Свойства нитридов металлов и керамических материалов на их основе

1.6.1 Нитрид алюминия

Первая опубликованная работа по соединениям алюминия с азотом относится к 1862г. Обнаружено только одно соединение AlN, которому иногда приписывалась форма Al₂N₂.

Нитрид алюминия представляет собой бесцветные кристаллы, кристаллизующиеся в гексагональной решетке типа вюрцита. По различным данным значение периодов решетки колеблется в пределах $a=0,310-0,313$, $c=0,493-0,498$ нм в зависимости от степени чистоты. Азот практически не растворяется в алюминии [45, 46, 47].

Физические свойства. Порошкообразный нитрид алюминия обычно белого цвета, монокристаллы, водянисто-белого цвета (прозрачны). Данные по температуре плавления AlN весьма разноречивы (от 2000 до 2500⁰С), что понятно, так как 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 100г) в среднем составляет около 1200 кг/мм². Температурная зависимость электросопротивления типична для полупроводников и диэлектриков, рассчитанная ширина запрещенной зоны AlN равна $\Delta E=4,26$ эВ.

Физические свойства нитрида алюминия показывают, что AlN является типичным диэлектриком с большой шириной запретной зоны, высоким электросопротивлением, достигающим до 10²⁰ Ом·см.

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 С или О - атомы азота).

Тщательное исследование структуры AlN выполнено в работе [49], где показано, что структура AlN отличается от идеальной структуры вюрцита, так как отношение $c/a=1,600$ вместо 1,633 и параметр U, определяющий

расстояние Al–N вдоль тригональной оси, равен 0,385 вместо 0,375. Сжатие тетраэдра вдоль оси C в структуре AlN приводит к некоторому искажению правильного тетраэдрического расположения связей Al–N. Увеличение значения параметра U указывает на то, что центр электронной плотности в каждом атоме не совпадает с центром тетраэдра, образованного его ближайшими соседями, и что атом смещен вдоль оси c к основанию тетраэдра на 0,005 нм. Следовательно, 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 [50] и результаты исследований приведены в таблице 1.2.

Прочность нитрида алюминия при высоких температурах (порядка 1400°С) может быть сопоставлена с прочностью оксидной керамики.

Таблица 1.2 – Свойства нитрида алюминия

Характеристика	AlN	BeO	Al ₂ O ₃
Содержание связанного азота, мас. %	34,9	-	-
Кристаллическая структура	Гексагональная типа вюрцита	Гексагональная	Ромбоэдрическая
Плотность пикнометрическая кг/м ³	3270	2700	3800
Температура плавления, °С	2400	2578	2050
Теплота образования, кДж/моль	-319	-609,4	-1675
Изменение энтропии, ΔS ₂₉₈	20,2	13,9	50,9
Теплопроводность, Вт/(м*°С)	160÷260	150÷250	25÷30
Электрическая прочность, кВ/мм	14÷17	10	10
Коэффициент термического расширения (100÷500°С), x10 ⁶ , °С ⁻¹	4,5	8	7,3
Твердость по Моосу	9	-	9

Теплопроводность технического нитрида алюминия на порядок больше, чем у карборунда. Термическое расширение при средних температурах ненамного превышает тепловое расширение карборунда.

Химические свойства. Изделия из нитрида алюминия медленно растворяются в горячих минеральных кислотах [49].

На порошкообразный нитрид алюминия на холоду очень слабо действуют минеральные кислоты [51]. При нагревании в H_2SO_4 (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 [52].

Сухие галогены медленно действуют на AlN , хлор начинает его разлагать при температуре 760°C с образованием AlCl_3 [51], сухой хлористый водород практически не действует. Нитрид алюминия частично разлагается при нагревании с серой и парами сероуглеродом, а также при взаимодействии с фосфором; при контакте с парами хлорида серы AlN разлагается быстро, а PCl_3 на него не действует. Реакция с углеродом начинается при температуре 1200°C . Пероксид натрия разлагает нитрид алюминия с образованием нитратов, полностью и быстро AlN разлагается бихроматом свинца [53].

Окисление порошка нитрида алюминия на воздухе начинается при температуре 1200°C [54], а по данным [52] - при 900°C .

Скорость коррозии при действии горячих газов зависит от плотности изделий из нитрида. Показано [49, 55], что при окислении спеченного нитрида при 1200°C в течение 1ч превращается в оксид алюминия 11% нитрида, при окислении горячепрессованного образца при 1400°C в течение 30ч в оксид превращается только 1% нитрида.

На нитрид алюминия не действуют расплавленный алюминий (до 2000°C), галлий (до 1300°C), борный ангидрид (до 1400°C) [585]. AlN устойчив в смеси расплавленного криолита и алюминия в течение 66 ч. при

1200⁰C [49], расплавленный борный ангидрид при температуре 1000⁰C вызывает потерю в массе только в 0,02% за 4ч.

1.6.2 Нитриды титана

Из диаграммы состояния системы титан-азот, построенной по данным [56] (рис. 1.3), следует, что титан образует с азотом нитрид, отвечающий формуле TiN, обладающий широкой областью гомогенности.

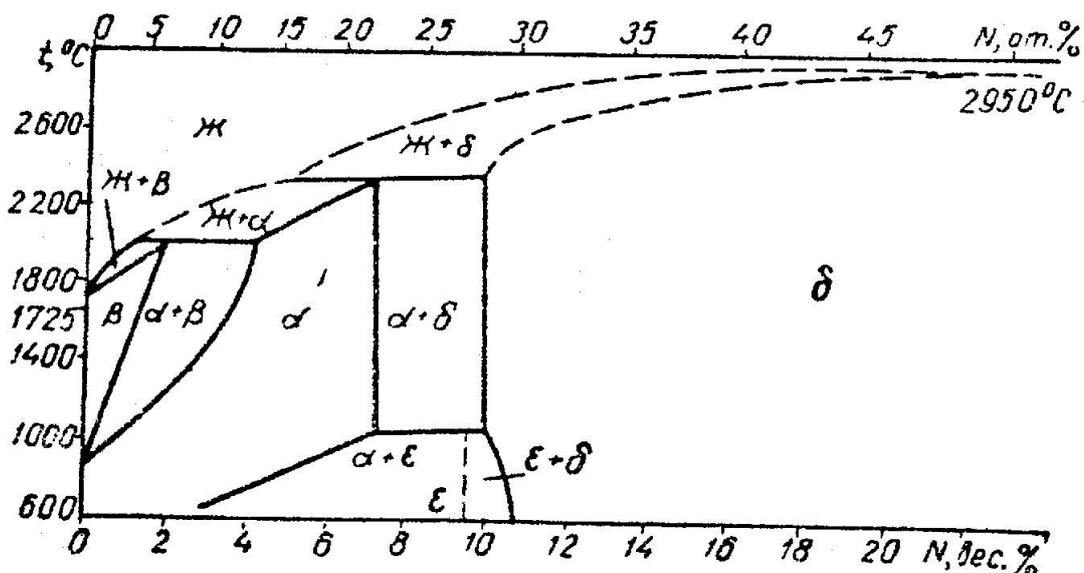


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы титан-азот

В системе Ti-N обнаружены четыре фазы: β, α, ε, δ. Перитектоидная β - фаза содержит (при 2020±25⁰C) около 1,4% N и образуется при реакции, между α -фазой и расплавом: α + Ж ⇌ β. При этой же температуре α-фаза гомогенна в пределах 6,5–7,4% N, образуется по перитектической реакции δ + Ж ⇌ α при 2350±25⁰C. ε-Фаза, которой приписывают условную формулу Ti₃N, образуется по перитектической реакции α+δ ⇌ ε при температурах 1000-1100⁰C, гомогенна в пределах 6,8–8,9% N, имеет тетрагональную решетку[56].

Растворимость азота в α-Ti при температуре перитектоидной реакции лежит в пределах 6,5–7,4%. Добавление азота к титану вызывает повышение температуры α ⇌ β превращения, т. е. азот стабилизирует α-титан.

Область гомогенности нитрида титана TiN , по данным [57–59], составляет 10–22,6 мас.% N. Нижний предел области гомогенности соответствует формуле $TiN_{0,6}$ (14,8 мас.% N) Верхняя граница области гомогенности этого соединения соответствует формуле $TiN_{1,0}$, но ранее были опубликованы работы, в которых указывается на более высокий верхний предел области существования этого соединения с формулой $TiN_{1,16}$, что соответствовало бы составу валентного соединения Ti_3N_4 . Такое образование нитрида титана с содержанием азота более 50 ат.% является признаком склонности титана к образованию с азотом ионных связей, что обусловлено высоким ионизирующим потенциалом азота.

Рентгеноспектральное исследование нитрида титана предельного состава и в области гомогенности [57–59] показало, что при увеличении содержания азота в области гомогенности нитрида титана происходит изменение характера химической связи в направлении увеличения ее металлической компоненты. Межатомное взаимодействие в нитриде осуществляется при весьма малом участии d-орбит титана с мобилизацией преимущественно внешних s- и p-орбит обоих атомов. Этот вывод согласуется с современными представлениями о природе электронной структуры нитрида титана, если под металлической связью подразумевать связь, осуществляемую обменом между нелокализованными электронами и электронами, входящими в состав стабильных конфигураций, образуемых электронами, локализованными у атомов титана и азота.

Очевидно, что ионная доля связи в нитриде титана обусловлена некоторой вероятностью привлечения атомами азота электронов титана с образованием электронных s^2p^6 -конфигураций. 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 α -титана: больше, чем при растворении кислорода, и несколько меньше, чем при растворении углерода [60]. Следовательно, измерение параметра кристаллической решетки может служить надежным способом определения малых содержаний азота в титане.

Чисто кристаллохимически 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, что и подтвердилось анализом интенсивностей интерференционных линий на рентгенограммах методом, принятым в работах [61] о карбиде титана и о карбиде ванадия.

Физические свойства. Исследование микротвердости нитрида титана в области его гомогенности выполнено в работе [62]. Показано, что концентрационная зависимость микротвердости является линейной и подобна в этом отношении зависимости микротвердости карбидов титана, циркония [62] и тантала [64] от содержания связанного углерода.

Таблица 1.3 – Физические свойства нитрида титана в пределах области его гомогенности

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

Прочность при сжатии при 20⁰С составляет 1000 - 1300 МПа [70].

Для нитрида титана характерно низкое удельное электросопротивление, равное около $25 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что приблизительно в два раза ниже электросопротивления металлического титана [71]. Исследование электрических свойств нитрида титана в области гомогенности показало, что с уменьшением содержания азота увеличивается доля ионной связи в

решетке с соответственным изменением не только уровня, но и характера проводимости. Изменение электросопротивления нитрида титана с содержанием азота близким к стехиометрическому, обнаруживает линейный рост.

Химические свойства. Первое систематическое исследование стойкости нитрида титана к окислению выполнено в работе [72]. 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. При достижении определенной критической толщины, этот слой во внешней своей части начинает превращаться в $Ti_2O_3-TiO_2$. Диффузия ионов кислорода через слой твердого раствора $TiN-TiO$ связана со значительной кажущейся энергией активации, составляющей, по данным работы [72], 226,9 кДж/моль.

В работе [73] проведено изучение окисления дисперсного порошка (удельная поверхность $1500 \text{ см}^2/\text{г}$) нитрида титана в сухом и влажном воздухе при $600-750^\circ\text{C}$. 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 окисную 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) - 225,5 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [72] - 226,9 кДж/моль и [74] - 224,25 кДж/моль.

Технически заметное окисление нитрида титана начинается при температурах выше 700-800⁰С. По данным [73], порошок нитрида титана при 850⁰С 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 так же не взаимодействуют с ним. Нитрид титана стехиометрического состава устойчив по отношению к действию СО и СО₂.

Водяные пары на нитрид титана практически не действуют; попытка использовать нитрид титана для получения аммиака действием на него смесями пара Н₂О и кислорода при пониженном давлении не дали положительных результатов [66]. При низких температурах (до 270⁰С) хлор не действует на нитрид титана, а при температурах от 300 до 400⁰С TiN хлорируется газообразным хлором [75]. При нагревании в токе HCl при 600–650⁰С нитрид титана количественно переходит в TiCl₄.

Нитрид титана разлагается HCl (при температурах выше 1200–1300⁰С) с образованием смеси газообразного TiCl₄ с водородом и азотом. Эта смесь способна взаимодействовать на металлических поверхностях (например, молибдена) с образованием вновь нитрида титана [76]. Нитрид титана энергично взаимодействует с NO и NO₂. При нагревании нитрида титана в токе водорода с введенными в последний парами серы при температуре 700–800⁰С превращается в сульфид титана. Нитрид титана в течение 24ч при комнатной температуре практически не растворяется в соляной, серной, хлорной, фосфорной кислотах, смесях хлорной и соляной, щавелевой и серной кислотах. Слабо действуют на него в течение 2ч кипящие соляная, серная и хлорная кислоты, малоустойчив на холоду против действия растворов едкого натра.

Огнеупорные свойства Нитрид титана стоек против действия расплавленных олова, висмута, свинца, кадмия и цинка.

Жидкий чугун и основной ваграночный шлак при температуре 1500⁰С смачивают нитрид титана, но не реагируют с ним. Нитрид титана не смачивает железо, никель смачивает хорошо, сплав никеля и хрома (1:1) разъедает нитрид. При действии расплавленного алюминия наблюдается небольшая поверхностная коррозия нитрида титана (за 30 мин при 1000⁰С). Тигель из нитрида титана (20,75% N), спеченный при 1800⁰С в вакууме при давлении, в течение 15-30 мин, не разъедался и не разрушался в расплавленном электролитическом железе (при 1700⁰С), сыром железе (1600⁰С), никеле, кобальте, хrome (1600⁰С), марганце (1400⁰С), меди (1200⁰С), алюминии (1000⁰ С) и фосфористом железе (1200⁰С) [66]. Очень чистый нитрид-титана в вакууме также не взаимодействует с железом. При сильном нагревании нитрид не взаимодействует с порошком вольфрама

Таблица 1.4 – Поведение нитрида титана в контакте с расплавленными металлами.

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

1.6.3 Нитрид циркония

Диаграмма состояния системы цирконий – азот показана на рисунке 1.4. β -твердый раствор образуется по перитектической реакции: жидкая фаза - 0,7 мас.% (4,4 ат.%) N + α -фаза – 3,0 мас.%, (16,8 ат.%) N \rightarrow β -фаза – 0,8 мас.% (5,0 ат.%) N при 1800 \pm 10⁰С.

Добавление азота стабилизирует α -модификацию циркония, повышая температуру $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. α -твердый раствор образуется при 1985 \pm 15⁰С по перитектической реакции.

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

Растворимость азота в α -Zr составляет при температуре образования α -твердого раствора 4,8 мас.%, и понижается с уменьшением температуры, достигая 4 мас.% при 600°C .

Нижняя граница области гомогенности лежит при 11,5 мас. % (~ 46 ат. %) N при температуре 1985°C . Температура плавления ZrN была принята равной $2980 \pm 50^\circ\text{C}$.

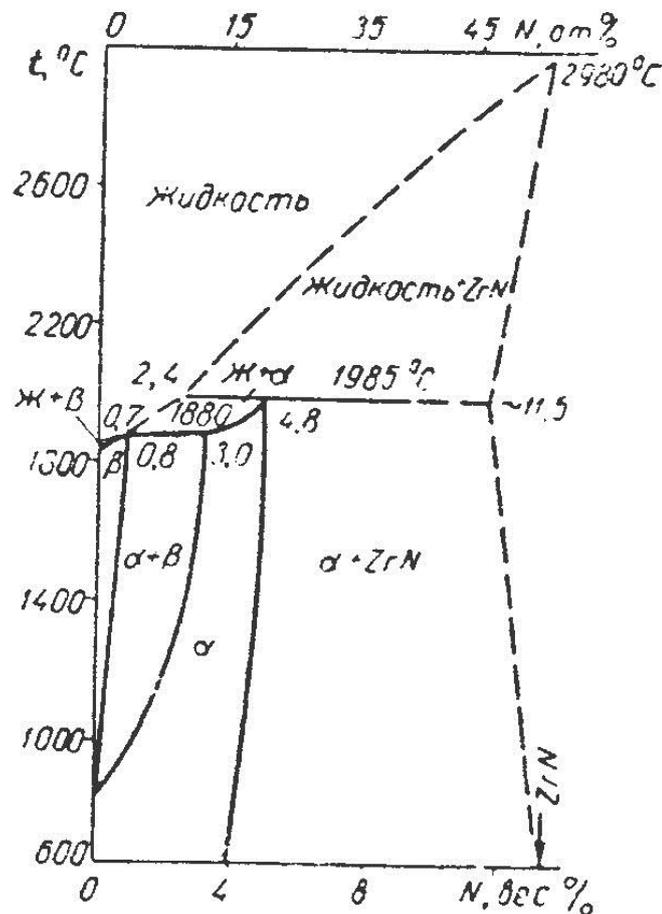


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния цирконий – азот

Таким образом, в системе обнаружено только одно стабильное соединение – нитрид ZrN, хотя ранее были сообщения о существовании еще одного нитрида с 13 ат.% N [77].

Как отмечалось в [78, 79], действием аммиака на тетра-галогениды циркония получены нитридные фазы, содержащие азота больше, чем в нитриде ZrN. Согласно [78], действием аммиака на Zr при $\sim 750^\circ\text{C}$, а также на ZrCl_4 и ZrBr_4 при более высоких температурах был получен нитрид Zr_xN темно-голубого цвета с $0,940 > x > 0,812$. Определение плотности (6100–7400 кг/м³), изменения параметра кристаллической решетки, электропроводности (около $3 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и магнитных свойств (препараты диамагнитны) дает возможность полагать, что нитрид содержит четырехвалентные ионы циркония, а также трехвалентный азот (Zr_3N_4).

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

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

Плотность стехиометрического ZrN равна 7284 кг/м³. Ширина области гомогенности фазы ZrN, по данным [80], составляет от 40 до 50 ат.% (9,5–13,3 мас.% N). С увеличением содержания азота в области гомогенности фазы ZrN, по данным [80], повышается абсолютное значение термо-э.д.с.,

уменьшаются коэффициенты Холла и удельное электросопротивление и возрастает твердость (табл.1.5).

Таблица 1.5 – Изменение физических свойств нитрида циркония в области гомогенности

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

Электросопротивление при этом изменяется нелинейно, что характерно для нитридов с большей долей ионной связи, и значительно круче, чем для нитрида титана, что указывает на большую скорость нарастания в ZrN доли ионной связи с уменьшением содержания в нем азота. Эффект Холла вблизи нижней границы области гомогенности нитрида циркония положителен, что указывает на преимущественно дырочную проводимость сплавов этого состава.

Нитрид циркония ZrN предельного состава - порошок желто-коричневого цвета с золотистым оттенком; в компактном состоянии имеет лимонно-желтый цвет с металлическим блеском.

В отличие от нитрида титана, разлагающегося при нагревании в вакууме на пары титана и азот, нитрид циркония испаряется с разложением на твердый цирконий и азот [81]

Таблица 1.6 – Изменение теплот образования и свободной энергии в области гомогенности нитрида циркония

Формула нитрида	Теплота образования, кДж/моль	Изменение энтропии, ΔS_{298} , Дж/моль	Свободная энергия образования Δ_{298} для бескислородных нитридов, Дж/моль
ZrN _{0,56}	237,43	-12,7	-52,3
ZrN _{0,69}	277,45	-15,4	-64,1
ZrN _{0,74}	298,18	-16,5	-67,3
ZrN _{0,89}	348,98	-20,4	-76,3
ZrN ₁	374,59	-22,9	-81,1

В работе [82] 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. 1.6). Отмечается, что эффект изменения теплот образования и убыли 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. В работе [83] исследована кинетика азотирования циркония в интервале температур 862 – 1043⁰С при давлениях азота от 10 до 300 мм рт. ст., по полученным данным рассчитана энергия активации, оказавшаяся равной 223 кДж/моль. В работе [84] изучена диффузия азота в β -Zr при температурах 920 – 1640⁰С и давлении 1 ат.

Рентгенографически показано, что нитрид с кубической решеткой образуется только в тонком поверхностном слое, под ним слой твердого раствора в α -ZrN и уже под ним основа из β -твердого раствора.

При увеличении дисперсности порошка азотируемого циркония резко сокращаются время азотирования и кажущиеся энергии активации, входящие в уравнение константы реакции азотирования. Это сокращение при увеличении степени дисперсности усиливается вследствие высокой теплоты образования нитрида циркония, что также приводит к уменьшению кажущейся энергии активации. Последнее влияние сказывается в тем большей степени, чем выше отношение веса образовавшегося нитрида к весу 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 1100⁰С [85]. Теплопроводность нитрида циркония несколько меньше, чем нитрида титана, и изменяется умереннее с температурой, чем у TiN.

Термическое расширение нитрида циркония довольно подробно изучал Бейдлер [86] на нитриде, полученном нагреванием циркония в течение 4ч при температуре 1250⁰С в азоте и содержавшем 52,7мас.% Zr, 47,2 мас.% N и 0,05мас.% Mg. Параметр решетки a при 17, 145 и 680⁰С оказался равным соответственно 0,45745, 0,45861 и 0,45965 нм. Коэффициент термического расширения α составляет в интервале 17–445⁰С $(6,0\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$, а в интервале 17–680⁰С $\alpha = (7,0\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$.

Нитрид циркония - сверхпроводник [87, 88] с критической температурой, возрастающей от -270⁰С для ZrN_{0,932} до - 263,5⁰С для ZrN_{0,984} [89].

Химические свойства. Нитрид циркония в порошкообразном состоянии на холоду довольно стоек против действия многих минеральных кислот, особенно соляной, азотной, хлорной, а также смесей кислот с окислителями [90]. При нагревании растворимость в кислотах и их смесях резко увеличивается, за 2-3ч нитрид циркония полностью растворяется в концентрированной H₂SO₄. В растворах щелочей (с концентрацией до 10%) нитрид циркония не растворяется даже при нагревании, в более концентрированных щелочах и смесях щелочей с окислителями типа пергидроля растворение проходит незначительно. Кислородом воздуха нитрид циркония не окисляется до 900–1000⁰С. ZrN - один из наиболее устойчивых в этом отношении нитридов (несколько уступает нитриду титана) [2].

Огнеупорные свойства. В работе [91] проведено исследование характера взаимодействия нитрида циркония с тугоплавкими металлами при нагревании до высоких температур в вакууме. Нитрид циркония устойчив в этих условиях, намного устойчивее нитрида титана. До 2100⁰С ZrN не взаимодействует в течение 5ч с танталом, вольфрамом; с молибденом слабое взаимодействие начинается при нагревании при 2100⁰С в течение 5ч; с ниобием значительно реагирует уже при 2000⁰С, ниже этой температуры в контакте с ниобием нитрид циркония совершенно устойчив.

Результаты исследования кинетики азотирования порошка циркония [92] показали, что диффузия азота в ZrN с образованием твердого раствора проходит с энергией активации 82,6 кДж/моль (при 500-600⁰С).

1.7 Оксинитриды

1.7.1 Оксинитриды титана

Данные о кубическом (типа NaCl) оксинитриде TiN_zO_y немногочисленны. Согласно данным работы [93], в системе TiO-TiN, в интервале составов $TiO-Ti_{0,4}N_{0,6}$ при 1700⁰С наблюдается образование твердого раствора TiN_zO_y . Препараты же, содержащие свыше 60 мол.% TiN, состоят из двух фаз – оксинитрида $Ti_{0,4}N_{0,6}$ и нитрида TiN, периоды решеток которых одинаковы (последнее и создавало впечатление о рентгенографической однофазности этих образцов). Между тем, Гольдшмидт [94] указывает, что монооксид и мононитрид титана образуют непрерывный ряд твердых растворов TiO_y-TiN_z . К аналогичному выводу пришли также Морозова и сотрудники [95], которые синтезировали препараты TiN_zO_y в широком интервале составов.

1.7.1.1 Области гомогенности и зависимость периодов решетки оксинитрида титана с кубической структурой в зависимости от состава смеси реагентов

В работах [96, 97] вакуумным спеканием TiO_2 и $TiN_{0,95}$ при 1500⁰С был синтезирован ряд образцов TiN_zO_y , характеристики которых представлены в таблице 1.7.

Выяснилось, что концентрационная зависимость периодов решетки $a=f(x)$ для изученных образцов с $z+y \approx 1$ в общем напоминает таковую для карбидов металлов IVA подгруппы [98]. Согласно результатам [99, 100], в пределах от $TiO_{1,0}$ до $TiN_{0,6}O_{0,4}$ с увеличением содержания азота периоды решетки TiN_zO_y резко увеличиваются, а затем в интервале $TiN_{0,6}O_{0,4} - TiN_{1,0}$ незначительно убывают. На немонотонный характер изменения периодов

решетки TiN_zO_y с изменением состава указывают также Морозова с сотрудниками [95].

Таблица 1.7 – Характеристики образцов TiN_zO_y

TiN_zO_y		z+y	a, нм	плотность $\rho_{\text{пик}}, \text{ кг/м}^3$	микротвердость МПа
z	y				
0,12	0,99	0,11	0,4183	4960	16000
0,22	0,78	1,0	0,4200	5090	18300
0,39	0,61	1,0	0,4232	5040	19400
0,51	0,48	0,99	0,4243	5150	22400
0,58	0,39	0,97	0,4247	5220	26500
0,75	0,19	0,94	0,4243	5150	18000
0,95	-	0,95	0,4235	5150	17000

Это соответствует и данным работы [93], в которой для твердых растворов $TiO-TiN$ (полученных при 1700°C) обнаружен почти аналогичный ход изменения периодов решетки с изменением состава: от TiO до $TiN_{0,6}O_{0,4}$ $a_{TiN_zO_y}$ линейно возрастает, а в области $TiN_{0,6}O_{0,4}-TiN$ остается постоянным. В связи с этим авторы [93] полагают, что концентрационный интервал $TiN_{0,6}O_{0,4}-TiN$ отвечает двухфазной области, состоящей из насыщенного твердого раствора кислорода в нитриде $TiN_{0,6}O_{0,4}$ и нитрида TiN , имеющих одинаковые периоды решетки. Однако экспериментальные данные [96, 97] говорят о том, что в обсуждаемой квазибинарной системе TiO_y-TiN_z наблюдается полная взаимная растворимость. Действительно, согласно полученным результатам (табл. 1.7), рентгенограммы образцов $TiN_{0,58}O_{0,39}-TiN_{0,84}O_{0,11}$ содержали только линии кубической фазы с периодами от 0,4247 до 0,4240 нм. При наличии же предполагаемой двухфазной области в интервале состава $TiN_{0,6}O_{0,4}-TiN$ [96] на рентгенограммах этих препаратов ($TiN_{0,58}O_{0,39}-TiN_{0,84}O_{0,11}$) наблюдались бы линии двух кубических фаз. В самом деле совпадение периода решеток для оксинитридов $TiN_{0,58}O_{0,39}$, $TiN_{0,69}O_{0,27}$, $TiN_{0,75}O_{0,19}$, $TiN_{0,84}O_{0,11}$ и нитридов $TiN_{0,97}$, $TiN_{0,96}$, $TiN_{0,94}$, $TiN_{0,94}$

соответственно маловероятно. Неограниченная растворимость фаз TiN_z и TiO_y подтверждаются также и данными о микротвердости образцов TiN_zO_y (табл. 1.7).

Как видно, изложенные выше сведения касались в основном оксинитридов TiN_zO_y с суммой $z+y \approx 1$. В связи с этим [101] дополнительно были получены оксинитриды TiN_zO_y , с суммами $z+y$, примерно равными 0,7, 0,8, и 1,1, отдельные характеристики которых представлены в таблице 1.8. Указанные образцы синтезировались вакуумным спеканием (~10 МПа) при 1500⁰С брикетированных смесей $TiN_{0,96}$ («ч»), TiO_2 «ч.д.а» и гидрированного йодидного титана.

Таблица 1.8 – Характеристики образцов TiN_zO_y

№	TiN_zO_y			a, нм	плотность кг/м ³	$\alpha_{cp} \cdot 10^6$ град ⁻¹	Тпл, °С
	z	y	z+y				
1	0,36	0,31	0,67	0,4221	5000	11,6	1927
2	0,32	0,40	0,72	0,4220	5080	11,2	2023
3	0,21	0,62	0,83	0,4212	5080	11,5	1967
4	0,51	0,27	0,78	0,4231	5080	10,3	2237
5	0,20	0,65	0,85	0,4211	5060	11,5	1967
6	0,52	0,34	0,86	0,4237	5160	9,9	2327
7	0,24	0,88	1,12	0,4217	4970	10,3	2237
8	0,56	0,55	1,11	0,4240	5200	9,6	2417

Препараты TiN_zO_y , выдержанные при заданной температуре необходимое время, быстро охлаждались вместе с печью. Следует отметить, что для образцов TiN_zO_y (с суммой индексов $z+y=1,1$) продолжительность синтеза достигает 60–80ч. Однако и в этом случае на рентгенограммах указанных препаратов четкого расщепления K_α -дублета для линий, расположенных в больших углах, не наблюдалось. В связи с этим необходимо указать на следующее.

Как следует из данных таблицы 1.8, сумма частиц n_N+n_O , приходящихся на элементарную ячейку образцов $TiN_{0,41}O_{0,70}$, $TiN_{0,56}O_{0,55}$, $TiN_{0,57}O_{0,56}$ несколько больше четырех ($\Delta = 0,03, 0,12$ и $0,17$ соответственно). Учитывая выводы авторов работы [102] относительно наличия подрешеток металла и неметалла в кубических (типа NaCl) оксикаридах титана, можно полагать, что избыточные атомы N и O должны занимать тетраэдрические пустоты. Это вследствие небольшого размера последних должно приводить к искажению структуры типа NaCl, степень которого, естественно, будет увеличиваться с ростом значения Δ . В конечном счете, сказанное может привести к формированию кристаллической решетки с симметрией ниже кубической.

На рисунке 1.5 представлен концентрационный треугольник Ti–N–O, где обозначена область однофазного существования кубического оксинитрида титана.

Интервал существования гетерофазных препаратов $TiN_{0,6}O_{0,4} - TiN$, по результатам работы [93], на рисунке выделен линией. Как видно из приведенных данных, предположение авторов статьи [93] о двухфазности образцов в интервале составов $TiN_{0,6}O_{0,4} - TiN$ с учетом результатов [100, 96,95,97] вряд ли является обоснованным. Следует упомянуть, что постоянство периодов решетки не всегда является признаком отсутствия широкой области гомогенности.

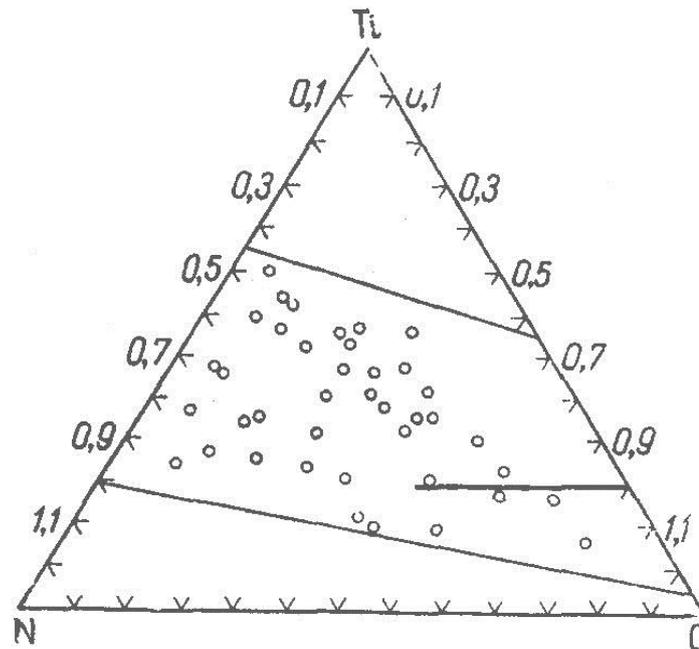


Рисунок 1.5 – Область однофазного существования кубического TiN_zO_y в вакууме при $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$

Кроме того, позднее авторами [103] при изучении системы TiC-TiN-TiO , в том числе и металлографическим методом, также установлено, что в интервале температур от 1100 до 1500°C и в вакууме имеет место полная взаимная растворимость исходных компонентов, не сопровождаемая выделением газообразных продуктов реакции. Иначе говоря, в этой работе не подтверждается предположение [93] об образовании двух равновесных фаз в области составов $\text{TiN}_{0,6}\text{O}_{0,4}$ до TiN . Здесь же подчеркивается, что в соответствии с данными Климашина с сотрудниками [99] при растворении фаз TiN_z и TiC_z в монооксиде TiO_y происходит непрерывное заполнение вакансий в кристаллической решетке последней, имеющей 15% структурных дефектов. В частности, для твердых растворов, образующихся в интервале составов $\text{TiN}_{0,6}\text{O}_{0,4}$ – $\text{TiN}_{1,0}$ и $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ – $\text{TiC}_{1,0}$, дефектность их кристаллической решетки составляет немногим более процента, что хорошо согласуется с данными [104, 105, 97].

В работах [106, 107] также приведены характеристики ряда образцов TiN_zO_y (табл. 1.9), полученных при $750\text{--}1100^\circ\text{C}$ окислением TiN_z кислородсодержащей газовой фазой. Ее состав регулировался в

циркуляционной вакуумной установке пропорционированием пароводородной смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$. Состав же синтезированных оксинитридов (из навески $\sim 0,1\text{г}$) определялся на основании массы исходного препарата, содержания в нем азота, концентрации последнего после окисления и массы образца по окончании опыта.

Как видно из табл. 1.9, концентрационная зависимость периодов решетки препаратов TiN_zO_y (с $z + y = 0,98$ и $1,04$), синтезированных в [106, 107], резко отличается от вытекающей из данных [100, 96, 95, 97]. Причины этого несоответствия остаются неясными.

Таблица 1.9 – Характеристики образцов кубического (типа NaCl) оксинитрида титана

№	TiN_zO_y			a, нм	ПЛОТНОСТЬ, кг/м ³
	z	y	z+y		
1	0,96	-	0,96	0,4240	5210
2	0,84	0,19	1,03	0,4235	5130
3	0,80	0,24	1,04	0,4233	4950
4	0,75	0,30	1,05	0,4230	4910
5	0,67	0,39	1,06	0,4227	4830
6	0,60	0,47	1,07	0,4224	4800

1.7.2 Оксинитриды циркония

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

1.7.2.1 Область гомогенности оксинитрида циркония кубической (типа NaCl) структурой при 1500°C

В качестве исходных материалов для изготовления образцов авторами [108, 109] использовались те же препараты, что и при синтезе оксикарбидов (ZrO_2 , Zr), а также оксинитриды $ZrN_{0,76}O_{0,14}$ и $ZrN_{0,87}O_{0,12}$, полученные нитрированием порошкообразного циркония азотом при 1000–1200°C.

Таблица 1.10 – Характеристики препаратов оксинитридов циркония

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

Брикетируемые смеси исходных компонентов спекались в вакууме (~10 МПа) при 1500°C в течение 50ч. Данные о синтезированных образцах представлены в таблице 1.10.

В результате химического и рентгенографического анализов выяснилось, что однофазные препараты представляли собой оксинитрид ZrN_zO_y со структурой типа NaCl. При идентификации оксинитрида учитывалась чувствительность рентгенофазового анализа, В частности, предварительными опытами было показано, что как ZrO_2 , так и α - ZrN_zO_y , Могут быть рентгенографически обнаружены в том случае, если их

минимальное содержание в образцах достигает 3–4 мас.%. На рисунке 1.6 представлен схематический изотермический разрез (1500°C) фазовой диаграммы системы Zr–N–O, построенной по данным таблицы 1.10.

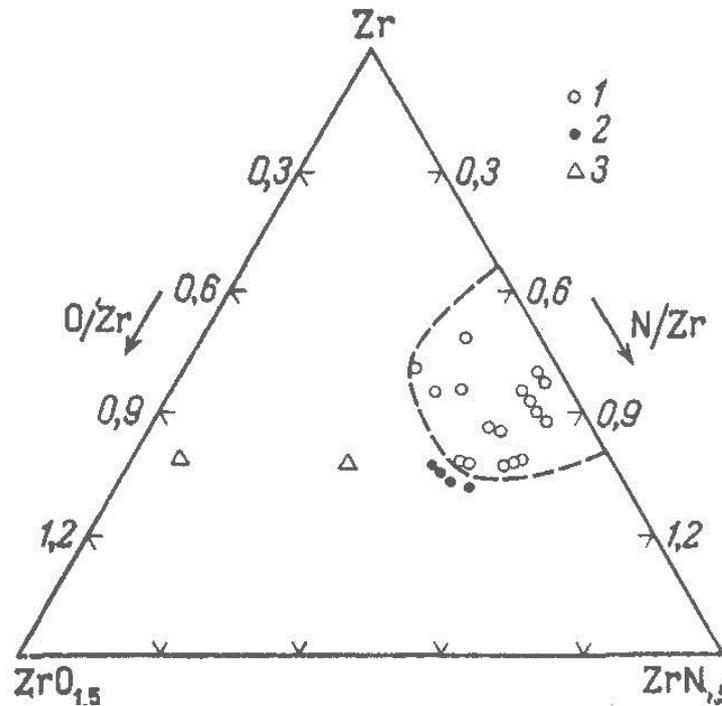


Рисунок 1.6 – Фазовый состав равновесных образцов системы Zr–N–O полученных при 1500°C : 1-однофазные, 2- двухфазные, 3- трехфазные

Как видно из рисунка 1.6, область гомогенности кубического (типа NaCl) ZrN_zO_y примыкает к стороне Zr–N треугольника составов Zr–N–O. При этом однофазному образцу с максимальным содержанием кислорода соответствует формула $\text{ZrN}_{0,72}\text{O}_{0,31}$. Препарат же состава $\text{ZrN}_{0,65}\text{O}_{0,36}$ оказался уже двухфазным. Эти результаты согласуются с представлениями [110,111] об ограниченной растворимости кислорода не только в карбиде, но и в нитриде циркония. Таким образом, экспериментальные данные [112, 113] говорят о том, что предположение [114] о наличии непрерывного ряда твердых растворов ZrN–ZrO в системе Zr–N–O является необоснованным.

Рентгенограммы образцов, богатых цирконием, указывают на наличие в них наряду с фазами ZrN_zO_y и ZrO_2 также и гексагонального твердого раствора $\alpha\text{-ZrN}_z\text{O}_y$. Периоды его решетки, например, для препарата состава

$ZrN_{0,1}O_{0,92}$ составили $a=0,3244\text{нм}$, $c=0,5372\text{нм}$ и заметно отличались от соответствующих чистому металлу ($a=0,3233\text{нм}$, $c=0,5146\text{нм}$ [115]).

Необходимо отметить, что в работе [116] при изучении взаимодействия ZrO_2 с аммиаком ($t > 950^\circ\text{C}$) был обнаружен ряд метастабильных оксинитридов циркония со сложной структурой, устойчивых при температурах образования лишь в среде азота. Они отвечали составам Zr_2ON_2 ($a=1,0135\text{нм}$), $Zr_7O_8N_4$ ($a=0,6246\text{нм}$, $\alpha=99^\circ35'$) и $Zr_7O_{11}N_2$ (ромбоэдрическая ячейка). При нагревании в инертной среде все указанные оксинитриды разлагались с образованием двуокиси ZrO_2 , и кубического нитрида ZrN_2 . Естественно, в условиях вакуумного высокотемпературного синтеза формирования оксинитридов Zr_2ON_2 , $Zr_7O_8N_4$ и $Zr_7O_{11}N_2$ не наблюдается.

1.8 Постановка задачи

К настоящему времени установлено, что сверхтонкие порошки (СТП) алюминия, бора, титана и циркония способны гореть на воздухе с образованием нитридов. В проведенных ранее работах по получению нитридосодержащих материалов при горении СТП алюминия в смеси со сплавом $Zr-16\%Al$ на воздухе, изучен механизм нитридообразования на воздухе. На сегодняшний день сверхтонкие порошки металлов перестают быть экзотическим сырьем, их производство растет и стоимость снижается. Тем не менее, они остаются дорогостоящими для синтеза керамики на их основе, в связи с чем актуальной проблемой является поиск новых сырьевых материалов. В настоящей работе исследования проводились с целью замены СТП на недорогие, выпускаемые в многотоннажных условиях, промышленные порошки металлов.

Существует также необходимость в проведении исследований, направленных на изучение свойств полученных продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе. Продукты синтеза сжиганием в воздухе - оксинитриды имеют более высокую стойкость к окислению и гидролизу по сравнению с нитридами, обладают высокой

теплопроводностью, твердостью. Очевидно, что свойства полученных новых материалов во многом индивидуальны и выгодно отличают их от нитридов и оксидов металлов. Продукты горения промышленных порошков будут отличаться от сверхтонких, поэтому в оригинальной части работы значительное внимание уделено не только индивидуальным характеристикам исходных промышленных порошков, но и процессу горения и продуктам горения промышленных порошков на воздухе, а также свойствам нового материала.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методология работы

На рисунке 2.1 приведена структурно-методологическая схема работы, в которой основное внимание уделено изучению свойств промышленных порошков и полученным керамическим материалам, а так же возможности их применения для производства керамики.

Исследования разбиты на два этапа: синтез нитридных порошков и синтез керамики. На первом этапе произведен анализ методов синтеза керамики и сырьевых материалов. Проведен предварительный эксперимент, доказавший образование и стабилизацию нитридов при горении промышленных порошков на воздухе.

На втором этапе исследований изучались свойства полученных керамических порошков и полученной керамики; исследовали механизм образования нитридов и оксинитридов.

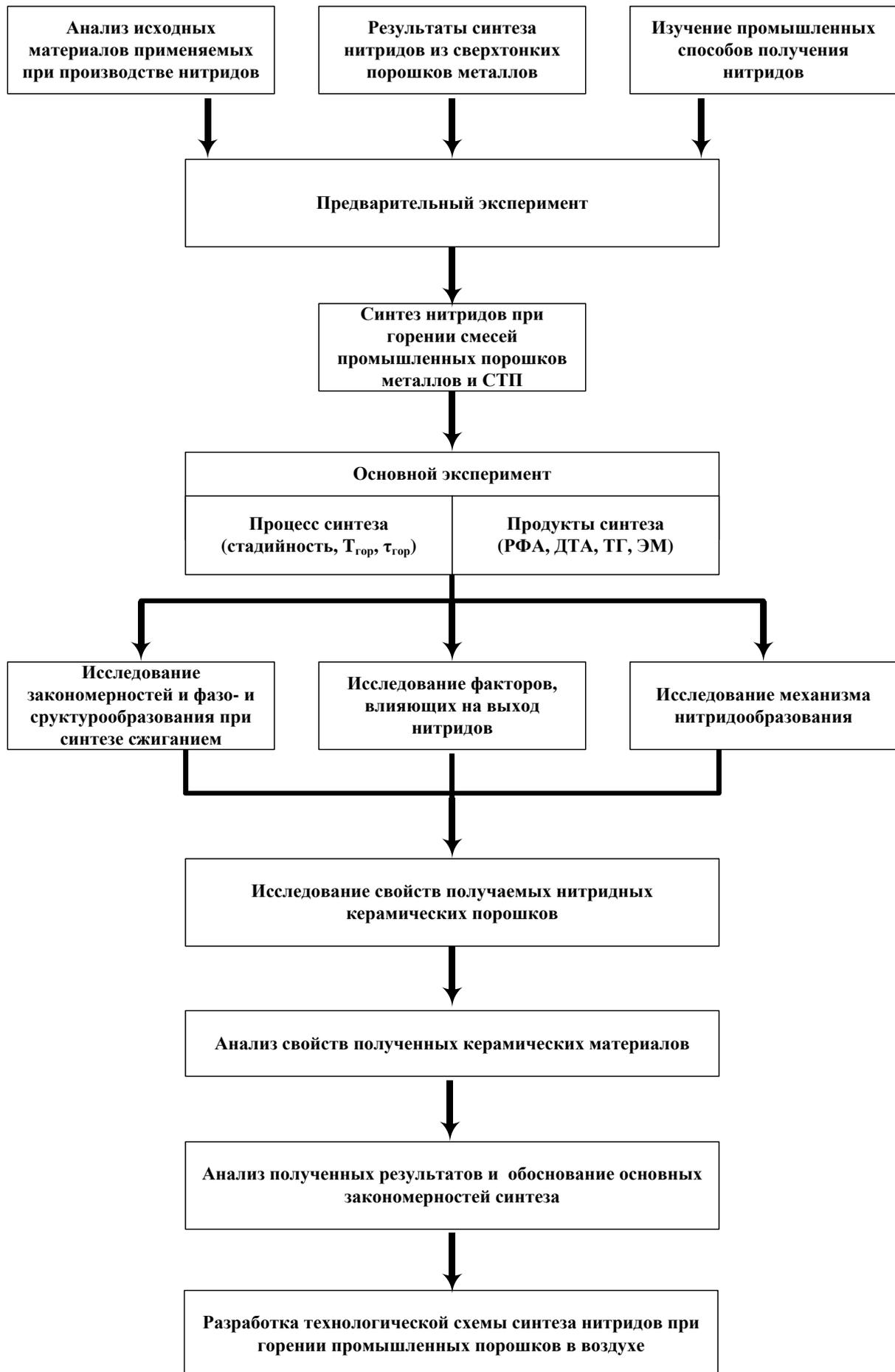


Рисунок 2.1 – Структурно-методологическая схема работы

2.2 Методы исследований исходных порошков и полученных керамических материалов

Исследуемые в работе материалы можно разделить на две группы:

1. исходные промышленные порошки металлов (Al, Ti, Zr);
2. керамические нитридные материалы - продукты сгорания на воздухе промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr).

Использованные в работе методы исследований являются стандартными и соответствующими ГОСТам, что обеспечивает сопоставимость полученных результатов. Методы исследований также целесообразно разделить на две группы:

- физико-химические свойства исходных порошков и продуктов их сгорания: (плотность, морфология частиц, $T_{н.о.}$ фазовый состав, содержание основного металла, связанного азота в продуктах синтеза),
- регистрация параметров процесса синтеза сжиганием: (температура горения, время горения, скорость окисления, яркость свечения).

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Физической основой рентгенофазового анализа (РФА) является дифракция рентгеновских лучей (длина волн от 10^{-12} до 10^{-5} см) при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества [117]. Необходимым условием возникновения дифракционного эффекта является в свою очередь выполнение уравнения Вульфа – Брегга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

где d - межплоскостное расстояние, Å;

θ - угол падения рентгеновского луча, град;

$n = 1, 2, 3$ (целое число длин волн);

λ - длина волны рентгеновского луча, Å (для CuK_α - излучения $\lambda = 0,0709$ нм, для MoK_α - излучения $\lambda = 0,154$ нм).

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных порошков и продуктов сгорания проводился на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием рентгеновских трубок БСВ-24 с CuK_α -излучением ($2\theta = 10 \div 90$ град). Скорость съемки образцов составляла 4 град/мин, напряжение анод-катод 35 кВ, анодный ток 25 мА.

Расшифровка рентгенограмм [117] заключалась в определении значений межплоскостных расстояний (d/n) и относительных интенсивностей рефлексов.

Для регистрации показаний дифрактометра использовалась четырехканальная плата аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Прибор реализован на микросхеме AduC816 ANALOG DEVICES. В данном микроконтроллере использован нулевой сигма-дельта АЦП. Программа микроконтроллера ведет непрерывное сканирование четырех входов в биполярном режиме. В программе предусмотрено усреднение результата по восьми измерениям. Все параметры и данные доступны через последовательный интерфейс (COM – порт).

Расшифровку полученных данных проводили по картотеке PCPDFWIN.

При изучении нитридсодержащих КМ - продуктов сгорания промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) методом РФА не всегда точно удается определить все присутствующие в образцах фазы из-за капсулирования. После визуального осмотра продуктов сгорания, они тщательно измельчались в агатовой ступке до гомогенного состояния.

Некоторые затруднения в расшифровку вносит и полиморфизм. Так для циркония существует α -модификация с гексагональной решеткой, которая при температуре 863°C переходит в β -модификацию с кубической решеткой. Для титана наблюдается аналогичная ситуация, при температурах ниже 883°C титан находится в α -модификации с гексагональной плотноупакованной решеткой, а выше в β -модификации с кубической объемно-центрированной решеткой.

Рентгенофазовый анализ является наиболее надежным для идентификации фаз в исходных порошках и в синтезируемых материалах.

2.2.2 Измерение температуры и яркости свечения при горении

Для измерения температуры горения промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) использовали контактный метод (высокотемпературные вольфрам-рениевые термопары ВР-5/20).

Термопарные измерения. Термопарный метод измерения температуры при горении позволяет измерять температуры с точностью до $\pm 3^\circ\text{C}$ [121]. Работа термопар основана на явлении Зеебека, которое состоит в том, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из разнородных материалов, возникает электродвижущая сила, если места контактов находятся при разной температуре [121]. Термопара состоит из разнородных проводников - термоэлектродов. Спай проводников образует "рабочий конец" термопары. Свободные концы проводников присоединяются к проводам прибора, регистрирующего термо-ЭДС (E), которая изменяется прямо пропорционально изменению температуры (T) рабочего конца термопары. В работе необходимо было осуществлять контроль температуры образцов до 2000 – 2500 $^\circ\text{C}$, что позволяет сделать термопара ВР 5/20 [121]. При 100 $^\circ\text{C}$ они дают термо-ЭДС, равную 1,4 мВ; при 2000 $^\circ\text{C}$ – 30 мВ. Показания термопар автоматически регистрировались с помощью светолучевого осциллографа Н115. Термопара ВР 5/20 предварительно градуировалась путем сравнения с ЭДС гостированной термопары Pt-Pt(Rh).

Во время эксперимента рабочий спай термопары погружался в образец исходной смеси, которой придавалась коническая форма. Процесс горения характеризуется следующими параметрами: температура воспламенения ($T_{\text{воспл}}$, $^\circ\text{C}$), максимальная температура при горении (T_{max} , $^\circ\text{C}$), время полного сгорания смеси (τ_{max} , с). Термопары обладают значительной инерционностью, что приводит к запаздыванию показаний регистрирующей

системы и искажению формы регистрируемой кривой изменения температуры.

Яркость свечения. Яркость свечения регистрировали с помощью фотодиода ФД-3, тензостанции ЛХ 7000 и осциллографа Н 115.

2.2.3 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет исследовать фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении по термическим эффектам и изменению веса. 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 [123]. Наряду с ДТА в работе использовался метод с регистрацией массы нагреваемого вещества - термогравиметрический анализ (ТГА).

Исходя из потребностей, можно одновременно применить оба этих метода, совмещенных в одном приборе – дериватографе. В данной работе были использованы дериватограф системы Paulik-Paulik-Erdey марки Q-1500 D [124] в воздухе и синхронный термический анализ или совмещенный метод ТГ и ДТА и дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) - (NETZSCH, Германия) при температурах до 900°C в азоте.

Результаты дериватографического анализа представлены четырьмя кривыми – Т, ТГ, ДТГ, ДТА. Нагрев образцов проводили до 1000 или 1500°C со скоростью 10°C/мин или 15°C/мин.

Термогравиметрическим методом диагностировались исходные промышленные порошки металлов (Al, Ti, Zr), что позволило определить содержание основного вещества в них, скорость окисления и степень превращения при определенных температурах. Метод надежен, так как промышленные порошки окисляются полностью до 1000°C-1500°C. Полнота окисления подтверждается динамикой процесса и рентгенофазовым анализом

продуктов термообработки. Наибольшую сложность при проведении дифференциально-термического анализа порошков представляет изучение быстропротекающих процессов и отдельных стадий окисления [125]. На кривых ДТА и ТГ для исходных металлических порошков фиксировали процессы окисления и плавления.

2.2.4 Химический анализ содержания связанного азота (метод Кьельдаля)

Для анализа нитридных КМ в работе был использован метод Кьельдаля [126]. Этот метод является важным для оценки содержания нитридов в КМ. Метод основан на гидролизе нитридов металлов водным раствором гидроксида натрия или калия, на отгонке образующего аммиака и поглощении его титрованным раствором соляной кислоты.

Стандартная методика проведения анализа [127] заключалась в следующем: навеску 0,10 – 0,15г исследуемого образца помещали 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 % раствора NaOH. Затем включали плитку и упаривали раствор до 1/3 объема. После упаривания тщательно ополаскивали холодильник и аллонж, и раствор сливали в приемник. Остаток кислоты оттитровывали раствором щелочи с известной концентрацией.

Расчет количества связанного азота производили по формуле:

$$N = \frac{(V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot 0,14}{m} \quad (2.2)$$

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.

Определяли содержание связанного азота в образцах продуктов сгорания порошка алюминия, затем пересчитывали на содержание нитрида алюминия в образцах. Суммарная погрешность определения содержания связанного азота (в пересчете на AlN) в нитридсодержащих КМ не превышала $\pm 3\%$.

2.2.5 Методика определения металлического алюминия в нитридных керамических материалах и исходных порошках

Для определения содержания металлического алюминия в промышленном порошке алюминия марки ПАП-2 и продуктах сгорания использовали волюмометрический анализ. Суть метода заключается в растворении алюминия в растворах соляной кислоты и определении объема выделившегося водорода [126].

Анализируемый образец (~0,1 г), закрепленный в держателе, подводят под перевернутый мерный цилиндр с делениями, укрепленный в лапке штатива и полностью заполненный 5% р-р NaOH.

В результате реакции между Al и раствором выделяется водород, вытесняющий раствор NaOH из пробирки. После окончания процесса, объем выделившегося газа становится постоянным - необходимо произвести измерения объема выделившегося водорода. При расчете учитывается барометрическое давление и температура окружающей среды во время опыта.

Для расчета массы выделившегося водорода следует вычислить парциальное давление выделившегося газа:

$$P = P_{\text{атм}} - P_{\text{воды}}, \quad (2.3)$$

где $P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление во время опыта, мм.рт.ст.;

$P_{\text{воды}}$ - давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм.рт.ст.

Объем водорода рассчитывают, используя уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T}, \quad (2.4)$$

где P - парциальное давление выделившегося водорода, мм.рт.ст.;

V - объем водорода в цилиндре, мл;

T - температура опыта, $^{\circ}\text{C}$;

$T_0 = 0^{\circ}\text{C}$;

$P_0 = 760$ мм.рт.ст.

Далее по уравнению Менделеева - Клапейрона находят массу выделившегося водорода:

$$g = \frac{P \cdot V_0 \cdot M}{R \cdot T} \quad (2.5)$$

где M - молекулярный вес водорода ($M=2$);

R - газовая постоянная ($R=8,314$).

Затем по объему выделившегося водорода определяют массу металлического алюминия в навеске образца. Суммарная погрешность определения металлического алюминия в образцах не превышает $\pm 1\%$.

2.2.6 Определение среднеповерхностного диаметра частиц

Размер частиц исходных промышленных порошков определяли из значений площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$). Величину $S_{\text{уд}}$ порошков определяли с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Этот метод основан на теории молекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (теория БЭТ) [126]. Суть классической методики БЭТ сводится к измерению объема газообразного азота, адсорбированного твердым телом при температуре жидкого азота. Измерения проводили на вакуумной

адсорбционной установке. Для каждого образца выполняли 5 измерений величины площади удельной поверхности, затем находили среднюю величину[128].

После проведения измерений вычисляли значение площади удельной поверхности порошка, зная которое можно рассчитать значение условного среднеповерхностного размера частиц порошка, считая, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая:

$$a_s = 6/(\sigma \cdot S_{уд}) \quad (2.6)$$

где a_s - среднеповерхностный диаметр частиц, м;

σ - плотность материала исследуемого порошка, кг/м³;

$S_{уд}$ - площадь удельной поверхности порошка, м²/кг.

2.2.7 Распределение частиц по размерам

Этот метод предназначен для измерения распределения частиц по размерам в эмульсиях, суспензиях, сухих порошках аэрозолях методом лазерной дифракции. Графическая зависимость распределения частиц промышленных порошков по размерам была получена на установке "Mastersizer 2000" (Великобритания). Рабочий диапазон анализатора Mastersizer 2000: 0,02 – 2000 мкм.

2.2.8 Электронная микроскопия

Для изучения исходных частиц и морфологических изменений, происходящих при физико-химических превращениях в процессе горения промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr), а также для определения формы и размеров частиц использовалась сканирующая электронная микроскопия. Определение микроструктурных характеристик исходных порошков и продуктов сгорания - спеков производилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором фирмы "LINK", а также электронного микроскопа JSM 6500 F. Микроскоп позволяет получить

объемное изображение с увеличением 40000 раз, что дает возможность различить фрагменты размером 10 нм [129]. Непроводящие образцы - продукты сгорания перед съемкой покрывались тонким слоем платины (0,1-0,2 нм) для устранения зарядки поверхности. После напыления платины на образцы, они помещались в фокус электронной пушки микроскопа, затем производилась их съемка при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10 – 15 кВ, рабочее расстояние съемки 0,02-0,05 м и увеличение до 15000 раз.

2.3 Физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) – исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием в воздухе

В данном разделе представлены результаты комплексных исследований физико-химических свойств исходных промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr). Используемые в работе промышленные порошки металлов (Al, Ti, Zr) 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 медицине, для производства имплантатов. Наибольшую информативность для определения химического и фазового состава порошков, их морфологии дает сочетание рентгенофазового, дифференциально-термического, электронно-микроскопического и химического анализов.

В работе проведено определение необходимого набора параметров, характеризующих индивидуальность порошков (табл. 2.1).

Таблица 2.1 — Физико-химические характеристики промышленных порошков — реагентов синтеза

Параметр	Способ определения	Значение		
		Порошок алюминия марки ПАП-2	Порошок титана марки ПТМ	Порошок циркония марки ПЦрК-3
Цвет порошка	Спектрофотометр М40 (по спектру отражения)	Серебристо-Белый с металлическим блеском	Серебристо-черный	Темно-серый с металлическим блеском
Насыпная плотность, кг/м ³	Стандартная методика	440	1142	1860
Средне поверхностный 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 "Masterziser 2000"	0,3% менее 63мкм 0,5% менее 56мкм остальные менее 45мкм	Кривая бимодальна: 1 максимум в области размеров 50-60 мкм 2 максимум в области размеров 1000 мкм	Кривая бимодальна: 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 термогравиметрии	86,7	99,8	98,6
Содержание неметаллических примесей, %	Термогравиметрия в вакууме и воздухе и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	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 работе использовались следующие промышленные порошки: порошок алюминия марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), порошок циркония (ТУ 48-4-234-84) и порошок титана марки ПТМ, а так же порошок оксида алюминия (ТУ 6-09-426-75).

В таблицах 2.2, 2.3, 2.4 представлены физико-химические характеристики промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr).

Таблица 2.2 — Физико-химические свойства промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 по ГОСТ 5494-95

Марка	Кроющая способность на воде, м ² /г, не менее	Гранулометрический состав			Химический состав, мас.%				Всплываемость% не менее
		Остаток на ситах, % не более			Примеси				
		008	0056	0045	Fe	Si	Cu	Mn	
ПАП-2	1	-	0,3	0,5	0,5	0,4	0,05	0,01	80

Таблица 2.3 — Физико-химические свойства промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 по ТУ 48-4-234-84

Марка	Гранулометрический состав		Химический состав, мас.%				
	Остаток на ситах, % не более		Основного		Примеси		
	0045	005	Zr+Hf	Zr	Fe	Cl	Ca
ПЦрК-3	5,0	-	99,2	96	0,05	0,002	0,05

Таблица 2.4 — Физико-химические свойства промышленного порошка титана марки ПТМ

Марка	Химический состав, мас.%								
	основного	Примеси							
		Ti	O ₂	Si	Ni	H ₂	N ₂	C	Fe
ПТМ	98,26	0,3	0,3	0,3	0,35	0,2	0,07	0,1	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 20-30мкм и толщиной порядка 0,1-0,8 мкм (рис. 2.2).

Порошок титана представляет собой ограненные частицы объемной неправильной формы с гранями, размер частиц 10×30 мкм (рис. 2.3).

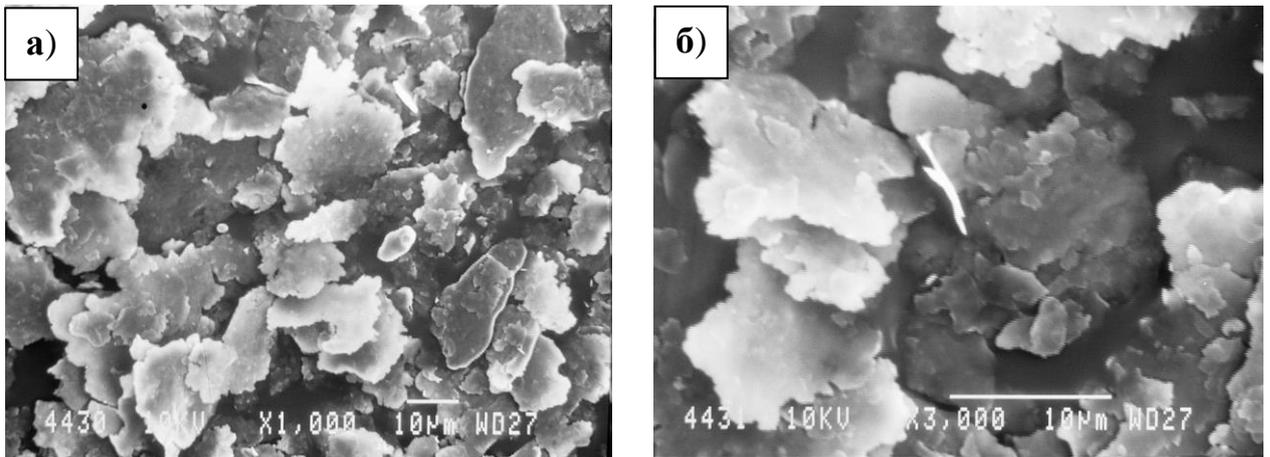


Рисунок 2.2 — Микрофотография промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 а)×1000, б)×3000

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

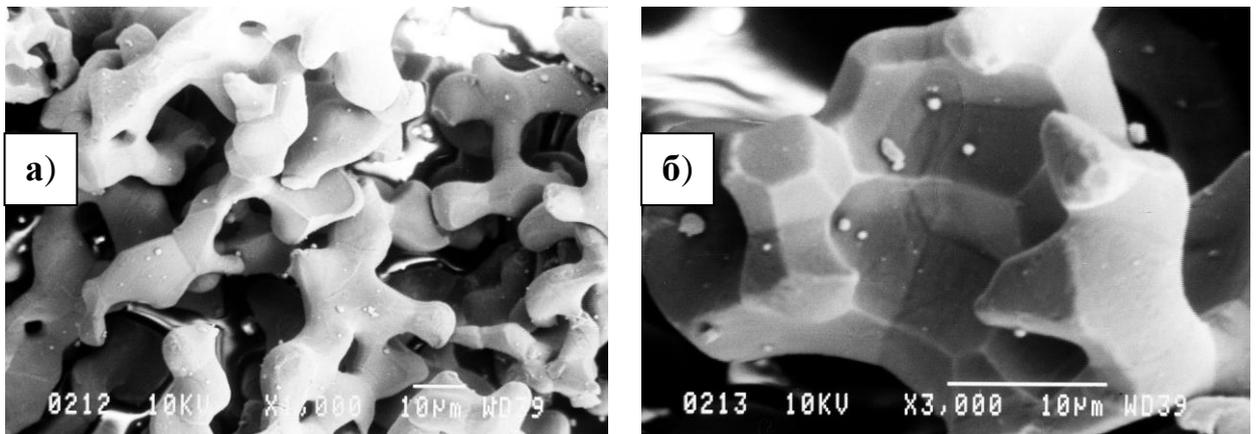


Рисунок 2.3 — Микрофотография промышленного порошка титана марки ПТМ а)×1000, б)×3000

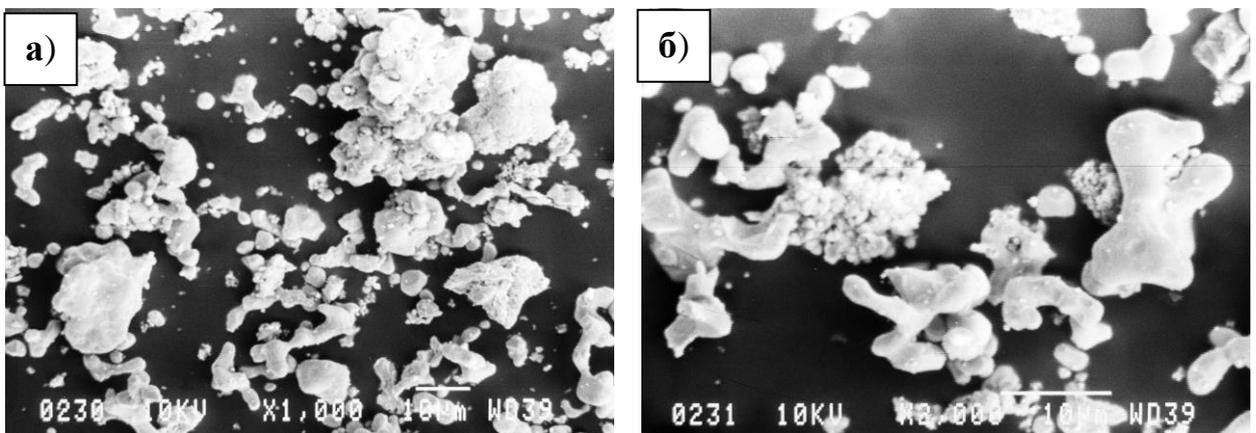


Рисунок 2.4 — Микрофотография промышленного порошка циркония марки ПЦрК – 3 а)×1000, б)×2000

На рисунках 2.5, 2.6, 2.7 представлены результаты рентгенофазового анализа исходных промышленных порошков. На рентгенограмме порошка алюминия видны рефлексы соответствующие металлическому алюминию (номер карточки JCPDS 04-0787) (рис. 2.5). На рентгенограмме порошка титана (рис. 2.6), видны рефлексы соответствующие металлическому титану (номер карточки JCPDS 05-0662). 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 гидроксида циркония (номер карточки JCPDS 17-0314) (рис. 2.7); образование гидроксида циркония связано с хранением порошков циркония в воде и их окислением протонами с последующим гидрированием.

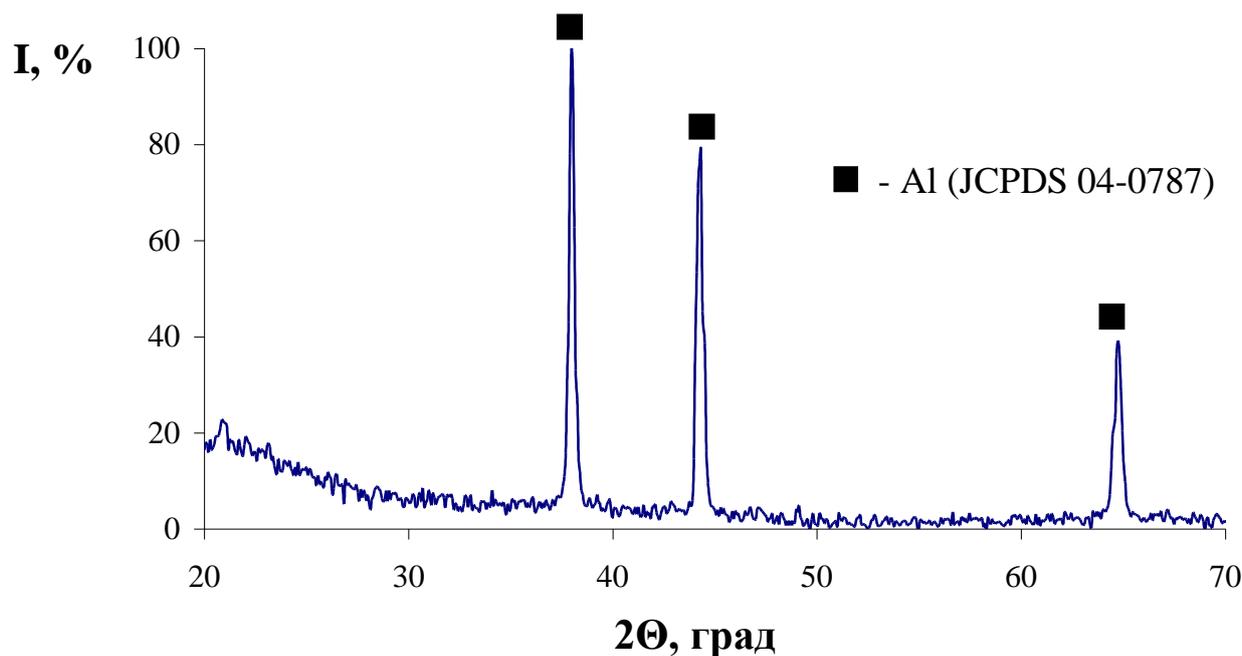


Рисунок 2.5 – Рентгенограмма промышленного порошка алюминия марки ПАП-2

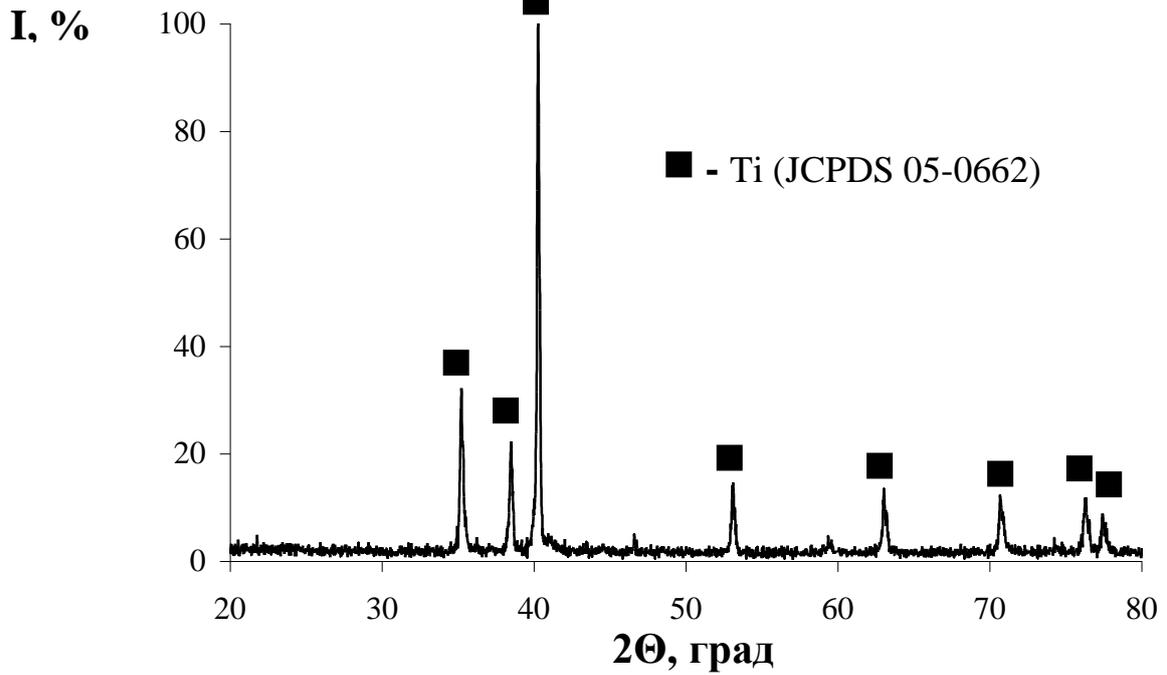


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма промышленного порошка титана марки ПТМ

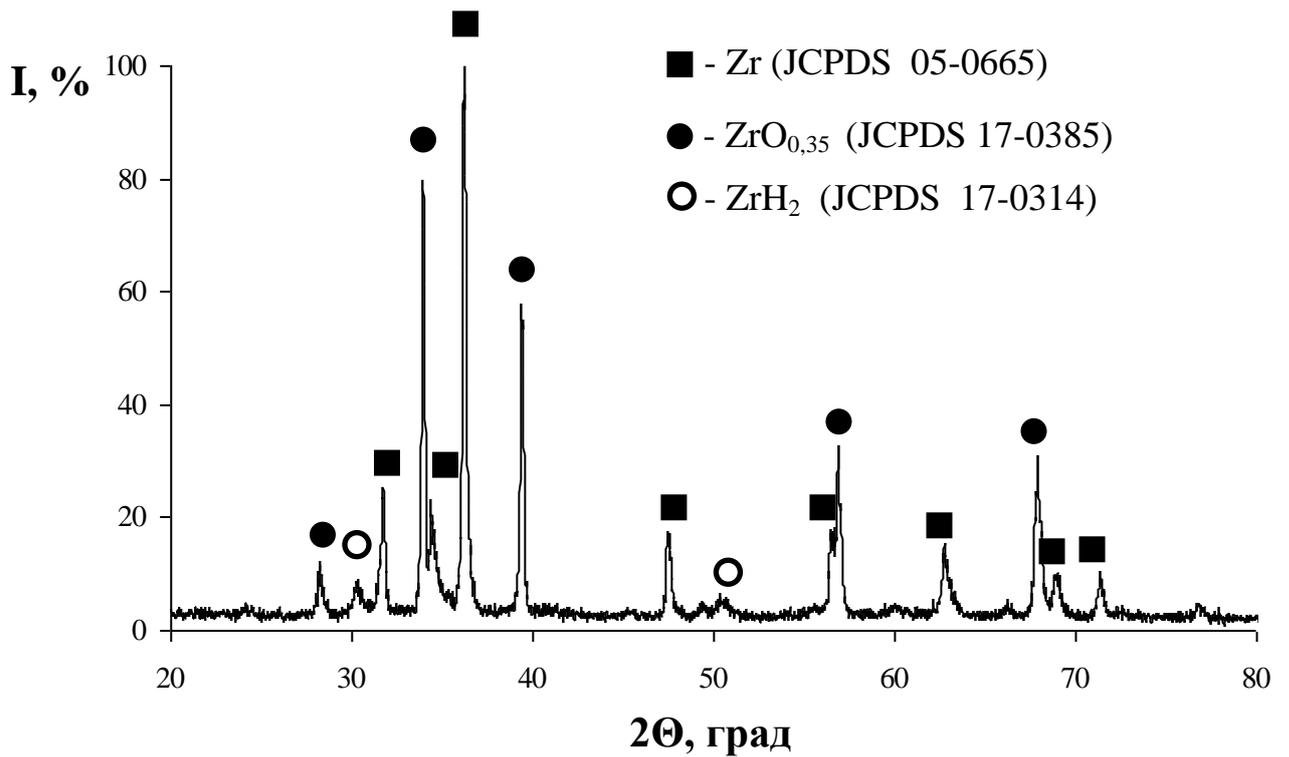


Рисунок 2.7 – Рентгенограмма промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3

Дериватограммы исходных промышленных порошков алюминия (рис. 2.8), порошка титана (рис. 2.9) и порошка циркония (рис. 2.10) записывались

с помощью дериватографа Q -1500D в стандартных для данной работы условиях. На дериватограмме промышленного порошка алюминия (рис. 2.8) в интервале 200-410⁰С наблюдалось незначительное уменьшение массы образца на кривой ТГ и эндоэффект на кривой ДТА, связанный с испарением парафинового покрытия на частицах. Далее следует экзоэффект на кривой ДТА и резкое увеличение массы по кривой ТГ, связанное с окислением алюминия и его азотированием в воздухе. Затем снова эндоэффект на кривой ДТА и небольшая площадка на кривой ТГ, связанный с плавлением алюминия; эта характеристическая точка для алюминия температура плавления алюминия = 660⁰С. Далее на кривой ТГ наблюдалось увеличение массы образца и экзоэффект на кривой ДТА, связанный с окислением расплавленного алюминия и доокислением нитрида алюминия.

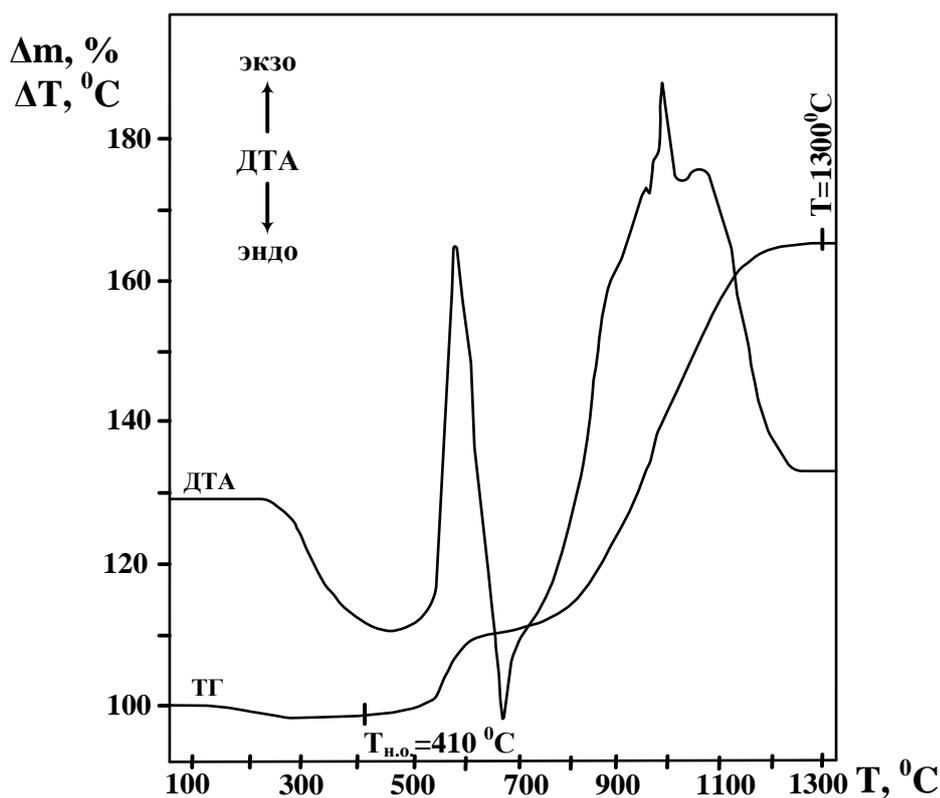


Рисунок 2.8 – Дериватограмма промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Следующий эндоэффект связан с тем, что основная часть металла прореагировала и происходит его остывание. Окисление алюминия заканчивается при температуре 1300⁰С.

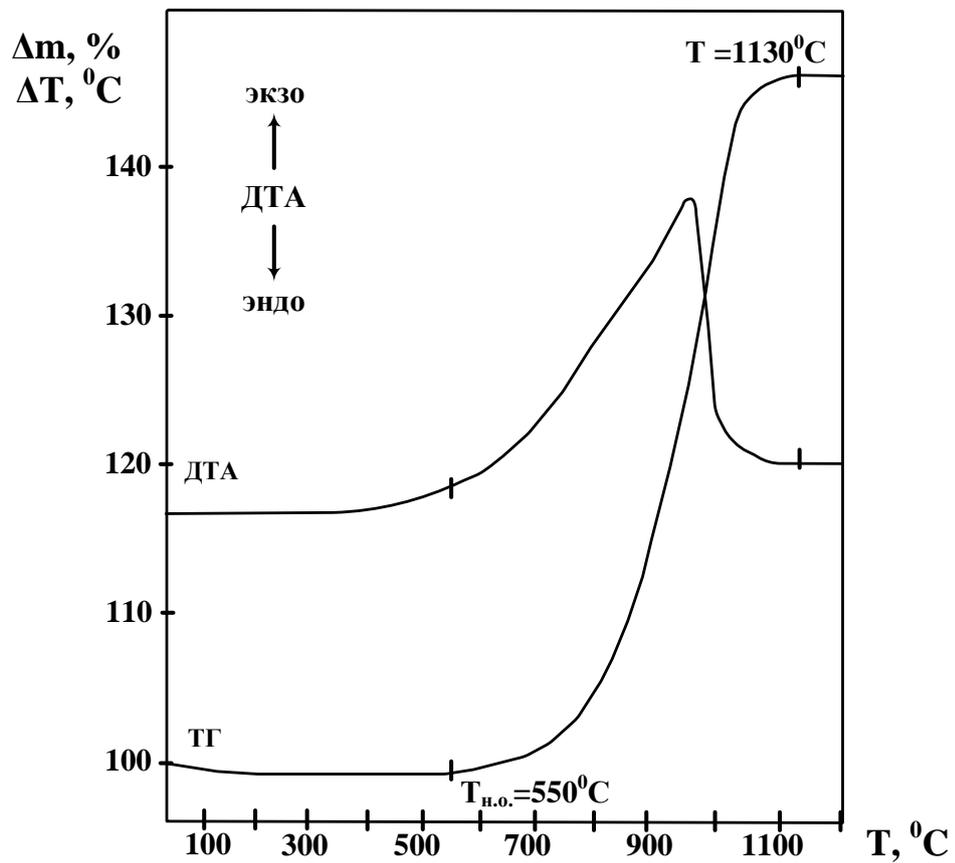


Рисунок 2.9 – Дериватограмма промышленного порошка титана марки ПТМ (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

На дериватограмме промышленного порошка титана (рис.2.9) в интервале температур 100-550⁰С на кривой ТГ наблюдалось незначительное уменьшение массы образца, а на кривой ДТА нет эффектов – это связано с десорбцией сорбированных газов. При температуре 550⁰С начинается интенсивное окисление и азотирование титана до температуры 1130⁰С.

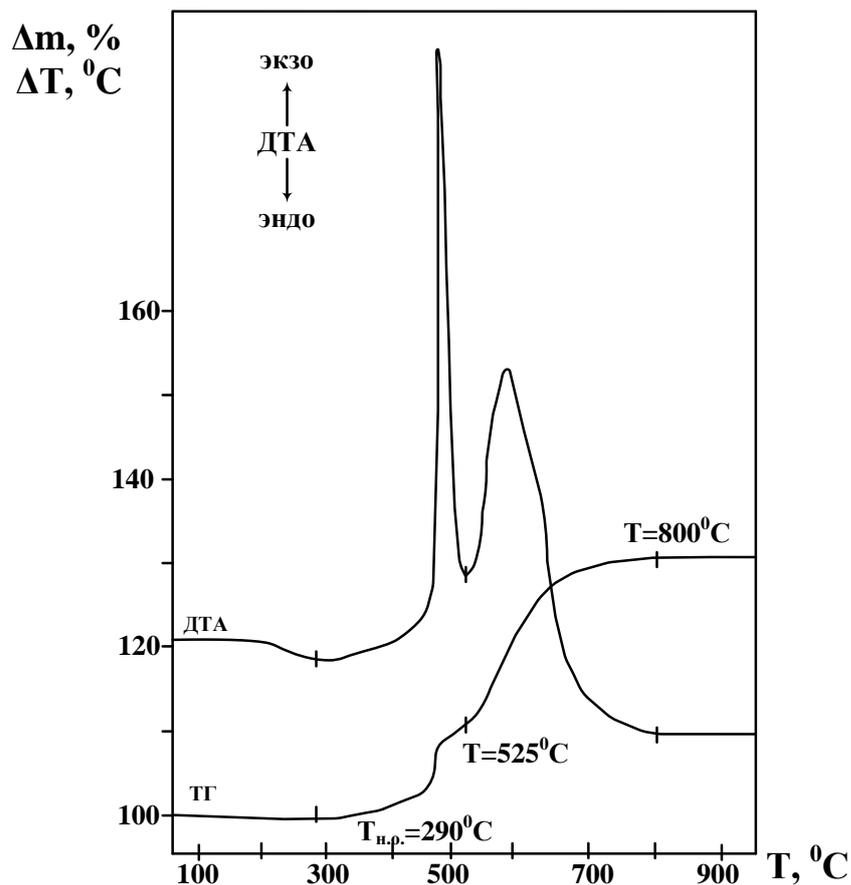


Рисунок 2.10 – Дериватограмма промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 (атмосфера – воздух, скорость нагрева 15град/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

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

В таблице 2.5 представлены значения параметров активности промышленных порошков по данным ДТА и ТГ.

Таблица 2.5 – Параметры активности промышленных порошков

Промышленный порошок	Параметр активности (ДТА, ТГ)		
	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	Степень превращения, α %	Скорость окисления $V_{ок}, \text{мг/с}$
Алюминия марки (ПАП-2)	410	76,2 (до 1300°C)	0,05 ($800-820^\circ\text{C}$)
Циркония марки (ПЦрК-3)	290	88,5 (до 800°C)	0,11 ($460-470^\circ\text{C}$)
Титана марки (ПТМ)	550	99,5 (до 1100°C)	0,06 ($940-990^\circ\text{C}$)

По данным таблицы 2.4 наименьшую температуру начала окисления имеет порошок циркония, а наибольшую порошок титана. Быстрее всех окисляется порошок циркония (скорость окисления 0,11 мг/с в интервале температур $460-470^\circ\text{C}$), а медленнее порошок титана (скорость окисления 0,06 мг/с в интервале температур $940-990^\circ\text{C}$). 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.

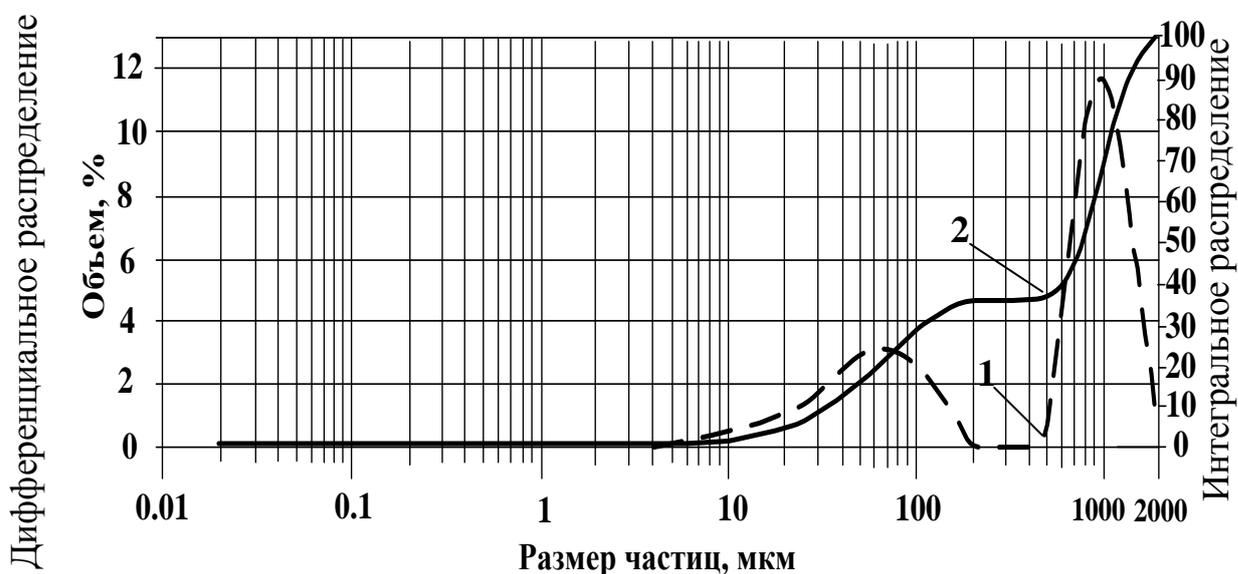


Рисунок 2.11 — Распределения частиц по размерам промышленного порошка титана марки ПТМ: 1 дифференциальное распределение, 2 интегральное распределение

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.

Кривая распределения 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 подтверждают данным электронно-микроскопического анализа.

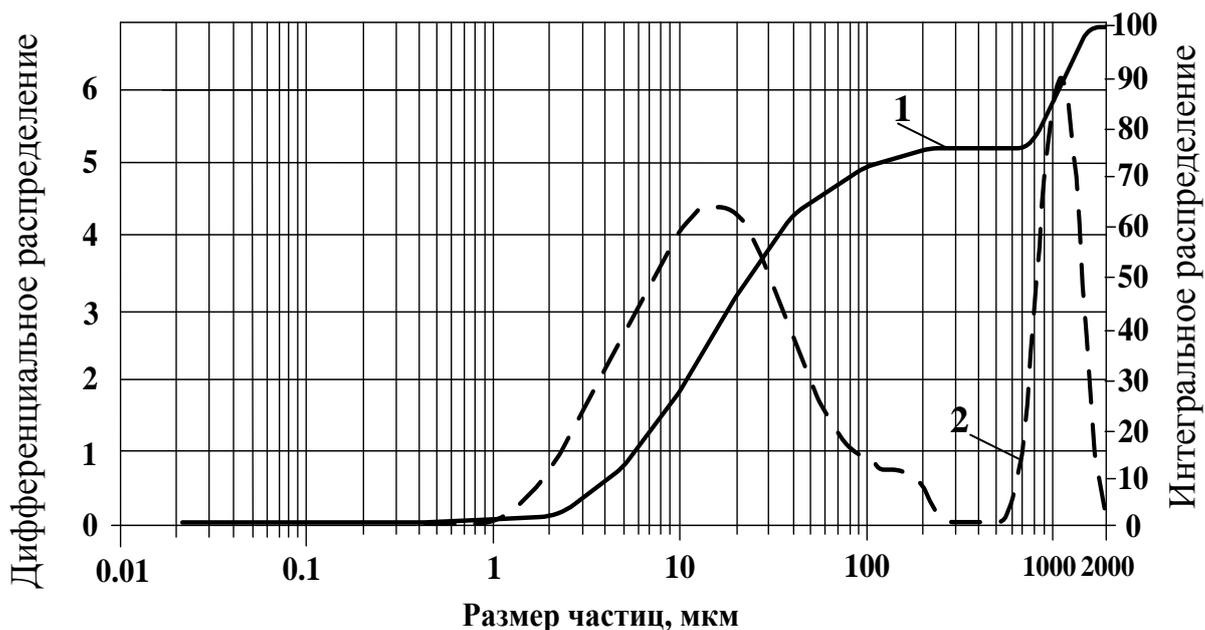


Рисунок 2.12 — Распределения частиц по размерам промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3: 1 дифференциальное распределение, 2 интегральное распределение

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 промышленных порошков металлов (Al, Ti, Zr) с оксидами проводилось в сухом виде механическим способом. С целью выравнивания концентрации 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 пропусклся импульс 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°C. 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°C, после чего происходило медленное остывание. Выбор навески массой 2г объясняется надежным обеспечением двухстадийного процесса горения, т.к. при навеске массой менее 2г горение порошков может протекать без второй (высокотемпературной) стадии.

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

Несколько по-другому горит промышленный порошок циркония. После инициирования процесса горения образец, минуя первую стадию (низкотемпературную), переходил во вторую стадию (высокотемпературную).

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 трудносжигающихся 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 (десятки и сотни МПа) внешних давлений.

Поэтому скорость спекания зависит от процессов, которые осуществляются за счет нагревания и прикладываемого давления (первое и второе слагаемые в уравнении (2.7)):

$$(dK_{ТВ}/d\tau)_{ГП}=(dK_{ТВ}/d\tau)_{с}+(3P/4\eta)(1-K_{ТВ}), \quad (2.7)$$

где: $K_{ТВ}$ — относительная плотность спекаемой керамики;

P - прикладываемое давление;

η -вязкость;

τ -время.

При небольших давлениях ГП и высоких температурах, доля обычного спекания под действием капиллярных сил может быть значительной, но она резко снижается (более чем на два порядка) при давлениях более 10-20 МПа и уменьшении температуры [131].

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: $\Pi \sim (\lg P)^{-1}$; при этом уплотнение осуществляется за счет перемещения частиц друг относительно друга до образования многочисленных взаимных контактов. На второй стадии протекает процесс пластической деформации, происходит перераспределение упаковки частиц, которые, деформируясь, заполняют поры. Уплотнение описывается уравнением (2.8):

$$\ln((1-K_{ТВ})/(1-K_0)) = (3P/4\eta)\tau, \quad (2.8)$$

где: $K_{ТВ}$ — относительная плотность спекаемой керамики;

K_0 - исходная относительная плотность;

P - прикладываемое давление;

η -вязкость;

τ -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, так как 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 0,5-1ч; имеется возможность спекания материалов, которые не уплотняются при обычном спекании; снижение температуры термообработки на 200-300⁰С, по сравнению со спеканием без давления, обеспечивает минимальную степень рекристаллизации при полном спекании и сохранение исходного размера кристаллов; эффективное уплотнение многофазных материалов при существенном различии температур спекания составляющих фаз, например, керметов или композиционных материалов, армированных волокнами; обеспечение максимальной прочности за счет высокой плотности и мелкокристаллической структуры. [132]

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 менее 1 мкм, а процесс спекания осуществлять быстро при сравнительно невысоких температурах и высоких давлениях.

Чаще всего для ГП применяют высокопрочный графит, который можно использовать при температурах выше 2000⁰С и давлениях 40-50 МПа. Электрическая проводимость графита позволяет использовать форму одновременно в качестве нагревателя в высокочастотных установках и печах

сопротивления при непосредственном пропускании тока через форму. Графит постепенно сгорает в воздушной среде и оказывает восстанавливающее действие на ряд керамических материалов, что иногда недопустимо.

Методом ГП можно изготавливать изделия только простой формы. Поэтому интенсивно разрабатывали метод горячего изостатического прессования (ГИП). По механизму спекания этот метод подобен ГП, а по схеме осуществления – процессу холодного изостатического прессования. При ГИП в качестве среды, создающей давление на изделие, используют инертные газы. Отличительной особенностью ГИП 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. [131]

В отличие от ГП, метод ГИП позволяет изготавливать изделия сложной формы.

2.6 Определение свойств полученной керамики

Для определение свойств полученной керамики, в работе использовались стандартные методики соответствующие ГОСТам, что обеспечивает сопоставимость полученных результатов.

Таблица 2.6 – Свойства керамики и методики их определения

№	Свойство	Методика ГОСТ	Примечание
1	Плотность	Гидростатическое взвешивание	
2	Микротвердость	Стандартная методика	На приборе ПТМ-3 (среднее из 10 определений)
3	Трещиностойкость	Стандартная методика	Определяли размеры трещины
4	Микроструктура	Стандартная методика	Сканирующий (растровый) электронный микроскоп JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония), JSM 6500 F

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОКСИНИТРИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГОРЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ВОЗДУХЕ

В работах профессора Ильина А.П. с соавторами [2] показано, что при горении сверхтонких порошков алюминия (СТПА) и циркония, в виде порошка “циаль” (сплав $Zr/Al = 84/14$ мас. долей), на воздухе возможно связывание азота в виде нитридов и оксинитридов соответствующих металлов. Содержание нитридов в продуктах горения превышает 50 мас.% [1]. Процесс горения образцов разной массы происходит 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°C . На второй стадии происходит резкое увеличение температуры до 2500°C . Продукты сгорания СТПА представлены фазами Al , $AlON$, Al_2O_3 , AlN , причем фаза нитрида алюминия была основной (более 50 мас.%). Процесс синтеза нитрида алюминия при горении СТПА в воздухе изучали на образцах разной массы (0,1-7г). 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 [2].

На сегодняшний день сверхтонкие (нано-) порошки не являются уникальными, но продолжают оставаться дорогостоящим сырьем. Поэтому в работе эксперименты проводились с целью замены СТП металлов на более доступные и дешевые промышленные порошки.

Синтез керамических нитридных порошков осуществлялся из промышленных порошков металлов Al , Zr , Ti , характеристики которых представлены в главе 2. Особенность предлагаемого метода синтеза

заключается в том, что синтез ведется на воздухе, а порошкообразный образец сжигается в свободно насыпанном состоянии. При использовании промышленных порошков металлов в качестве реагентов синтеза, в продуктах синтеза основными фазами также как и в случае с СТПА являются нитриды ($AlN \approx 50$ мас.%) соответствующих металлов. По своим характеристикам процесса синтеза нитридов и оксинитридов из промышленных порошков практически не уступают процессу синтеза из сверхтонких порошков алюминия.

3.1 Процессы синтеза нитрида и оксинитрида алюминия из промышленного порошка алюминия марки ПАП-2

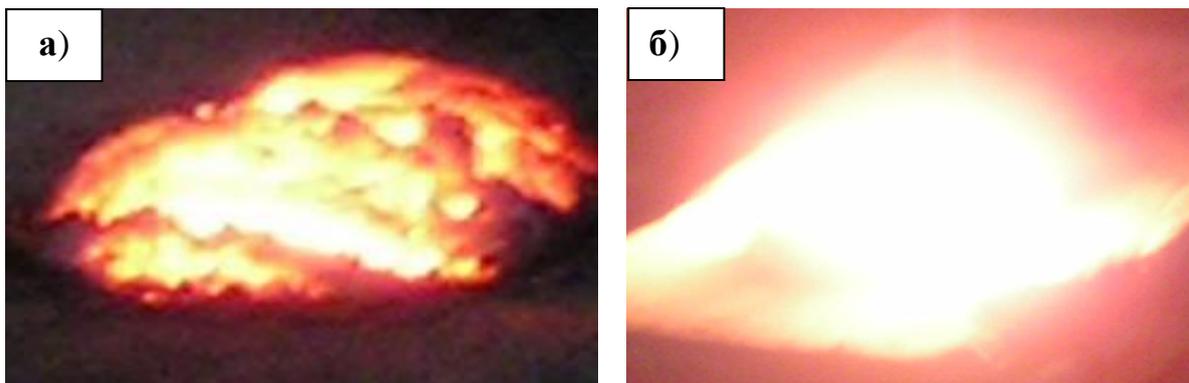
Для синтеза нитридных материалов использовали промышленный порошок алюминия марки ПАП-2 (глава 2). Порошок свободно насыпали на металлическую подложку. Инициирование процесса горения проводили с помощью нагретой до $600^{\circ}C$ нихромовой спирали. В процессе горения регистрировали время горения ($\tau_{гор}$),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

После локального инициирования, по поверхности образца наблюдали распространение тепловой волны от точки воспламенения к периферии образца - первая стадия (низкотемпературная) (рис. 3.1 а).

Затем, в зоне минимального теплоотвода (чаще всего середина образца), наблюдалось возникновение яркого свечения, температура образца самопроизвольно увеличивалась – вторая стадия (высокотемпературная) (рис. 3.2 б). После того как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал.

Температуру горения образцов измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20 $d=100\mu m$, показания термопары автоматически регистрировались с помощью осциллографа. Температура воспламенения ($T_{в}$) составляла $500-600^{\circ}C$, т.е. была выше, чем температура начала

окисления ($T_{\text{но}}$) для промышленных порошков (глава 2), чтобы гарантировано произвести инициирование исследуемых образцов.



Время горения от инициирования $\approx 25\text{с}$
1см

Время горения от инициирования $\approx 37\text{с}$
1см

Рисунок 3.1 – Фотографии процесса горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 в воздухе. а – первая стадия (низкотемпературная), б – вторая стадия (высокотемпературная)

Для всех образцов замерялось время горения ($\tau_{\text{г}}$) от инициирования до достижения образцом температуры 600°C . Результаты приведены на рисунке 3.2. Кроме времени горения измерялась яркость свечения образцов, и температура горения. На рисунке 3.3, 3.4 представлены термограммы процесса горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 разной массы.

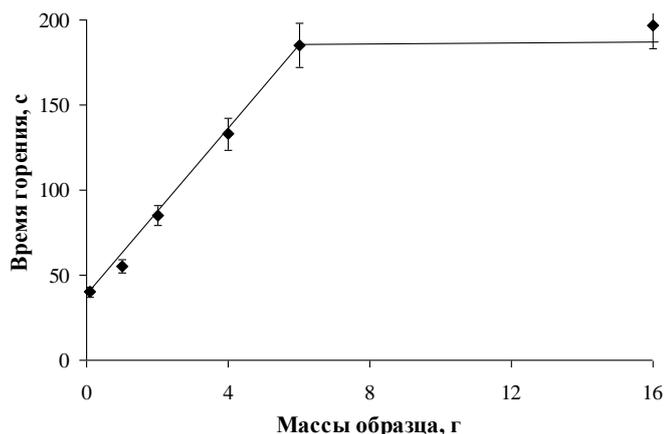


Рисунок 3.2 – Зависимость времени горения образцов промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 от массы

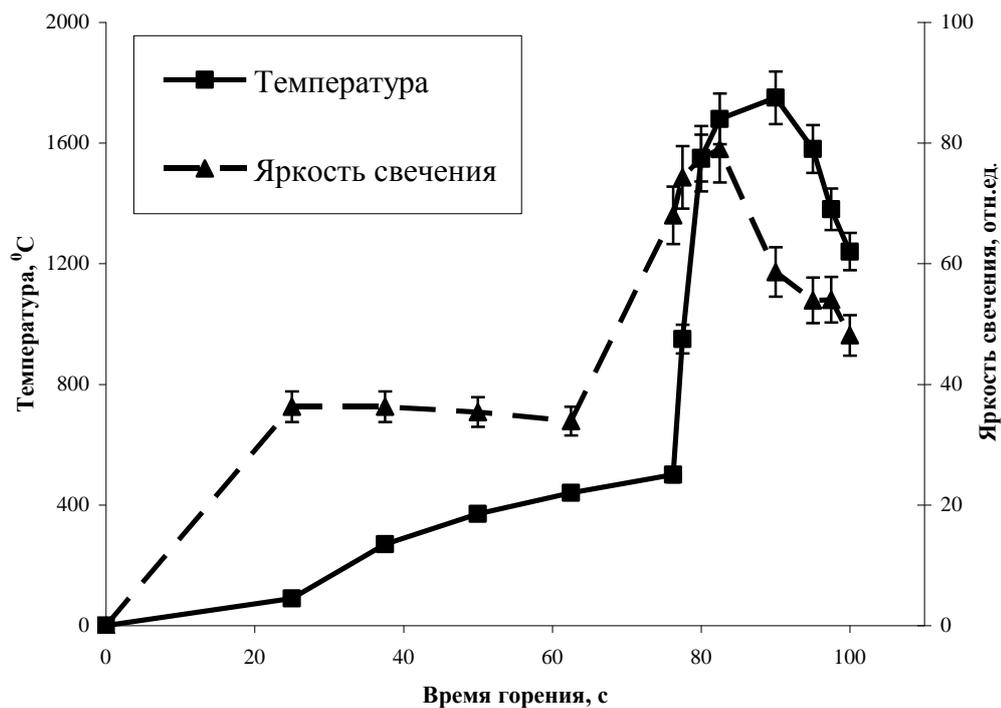


Рисунок 3.3 – Термограмма процесса горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2, $m=0,66$ г ($M=0,025$ моль)

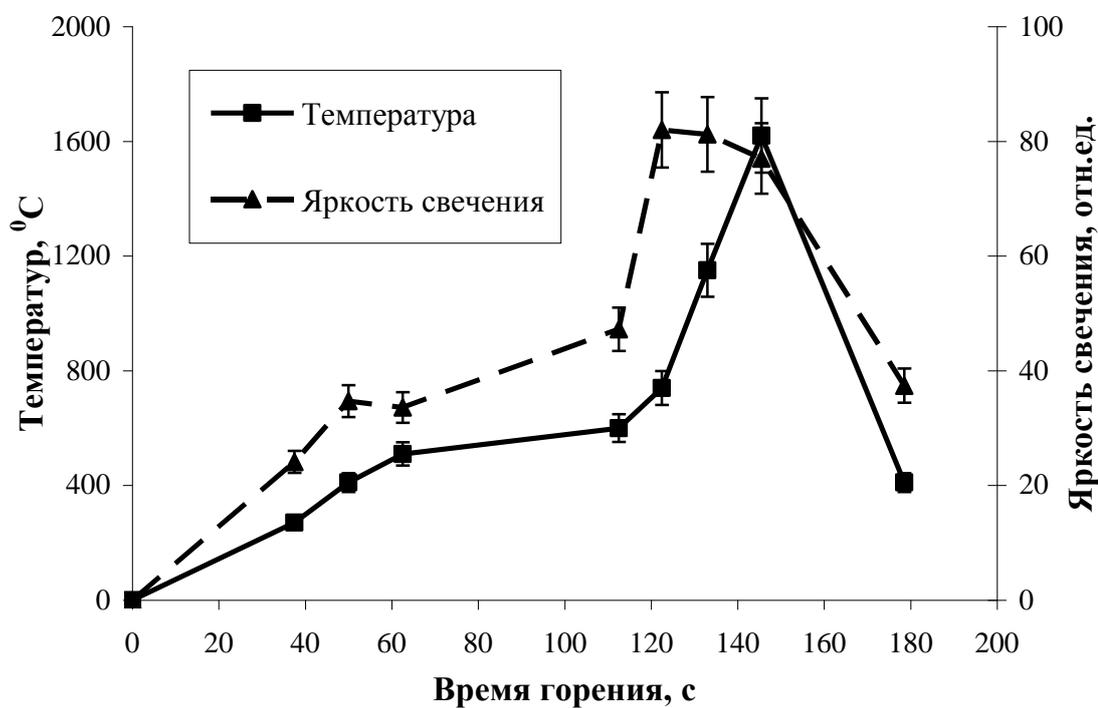


Рисунок 3.4 – Термограмма процесса горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2, $m=2,7$ г ($M=0,1$ моль)

Из кривой зависимости времени горения от массы (рис. 3.2) можно отметить, что время горения увеличивается с ростом массы до образца $m=6\text{г}$, а далее с образца $m=6\text{г}$ время горения увеличивалось незначительно (близко к стационарному режиму горение).

На термограммах (рис.3.3, 3.4) хорошо видна стадийность процесса горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2. На первой стадии (низкотемпературной) горения ($\tau=0 \div 75\text{с}$) максимальная температура достигала значений не выше 600°C , а светимость не выше 35 отн.ед. На первой стадией происходило плавление алюминия, после которого процесс горения образца переходил во вторую стадию. При этом происходило резкое увеличение температуры и яркости свечения.

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

Сравнивая термограммы (рис.3.3, 3.4), можно сказать, что режимы горения образца $m=0,66\text{г}$ и образца $m=2,7\text{г}$ похожи. После инициирования начиналась первая стадия ($\tau=0 \div 75\text{с}$) для образца $m=0,66\text{г}$ и ($\tau=0 \div 120\text{с}$) для образца $m=2,7\text{г}$, соответственно, на которой, по данным термопарных исследований, температура не поднималась выше 600°C , а яркость свечения 50 отн.ед. При достижении в локальной зоне образца $T=660^{\circ}\text{C}$, горение переходило во вторую стадию (высокотемпературную), где температура достигала значения 1750°C , а светимость 85 отн.ед.

Сравнивая полученные данные с данными работ [1, 2], можно проследить сходства и различия в режимах горения СТПА и промышленного порошка алюминия марки ПАП-2.

На термограмме горения СТПА (рис.3.5) также видна стадийность процесса горения. На первой стадии температура достигала значения порядка $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$.

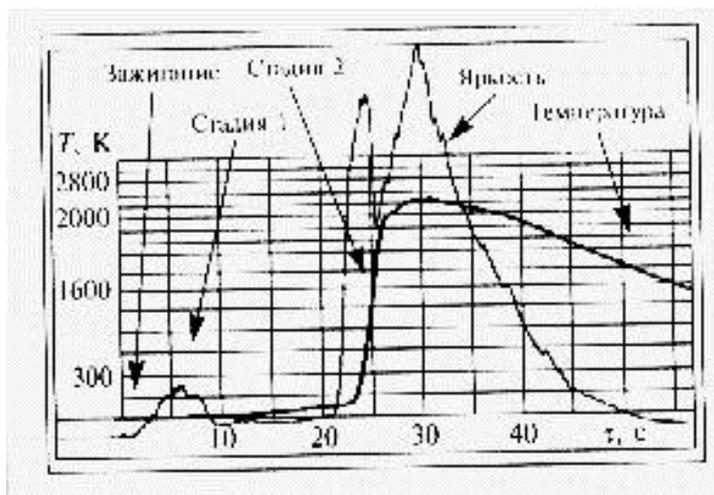


Рисунок 3.5 – Осциллограмма процесса синтеза AlN сжиганием СТПА

Как и для промышленных 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 2000-2200⁰С [136].

3.1.1 Фазовый и структурный состав продуктов синтеза

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

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 (менее 1 мм) капельки металла, а иногда и прожилки. Все спекы достаточно легко измельчались. Затем проводился рентгенофазовый анализ образцов.

На рисунке 3.6 представлены штрихрентгенограммы продуктов сгорания образцов различных масс. По данным РФА состав продуктов сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами: AlN (JCPDS 25-1133), Al₃O₃N (JCPDS 36-0050), Al (JCPDS 04-0787), α-Al₂O₃ (JCPDS 46-1212).

На всех штрихрентгенограммах присутствует 100% рефлекс металлического алюминия ($d=0,2338$ нм), на рентгенограммах можно проследить, как его интенсивность меняется. Для образцов с небольшой массой (0,1-0,2г) его относительная интенсивность менее 90%, а для образцы $m=16$ и 35г самый интенсивный рефлекс металлического алюминия становится 100%-ным. Интенсивность же 100% рефлекса AlN ($d=0,2695$ нм) при небольших массах максимальна, и только с увеличением массы образца до 16 и 35г немного снижается. Рефлексы α-Al₂O₃ присутствуют на всех рентгенограммах, и с увеличением массы образцов 100% рефлекс ($d=0,2550$ нм) становятся 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, которое не успевает отводиться, в результате чего большее количество нитрида алюминия доокисляется.

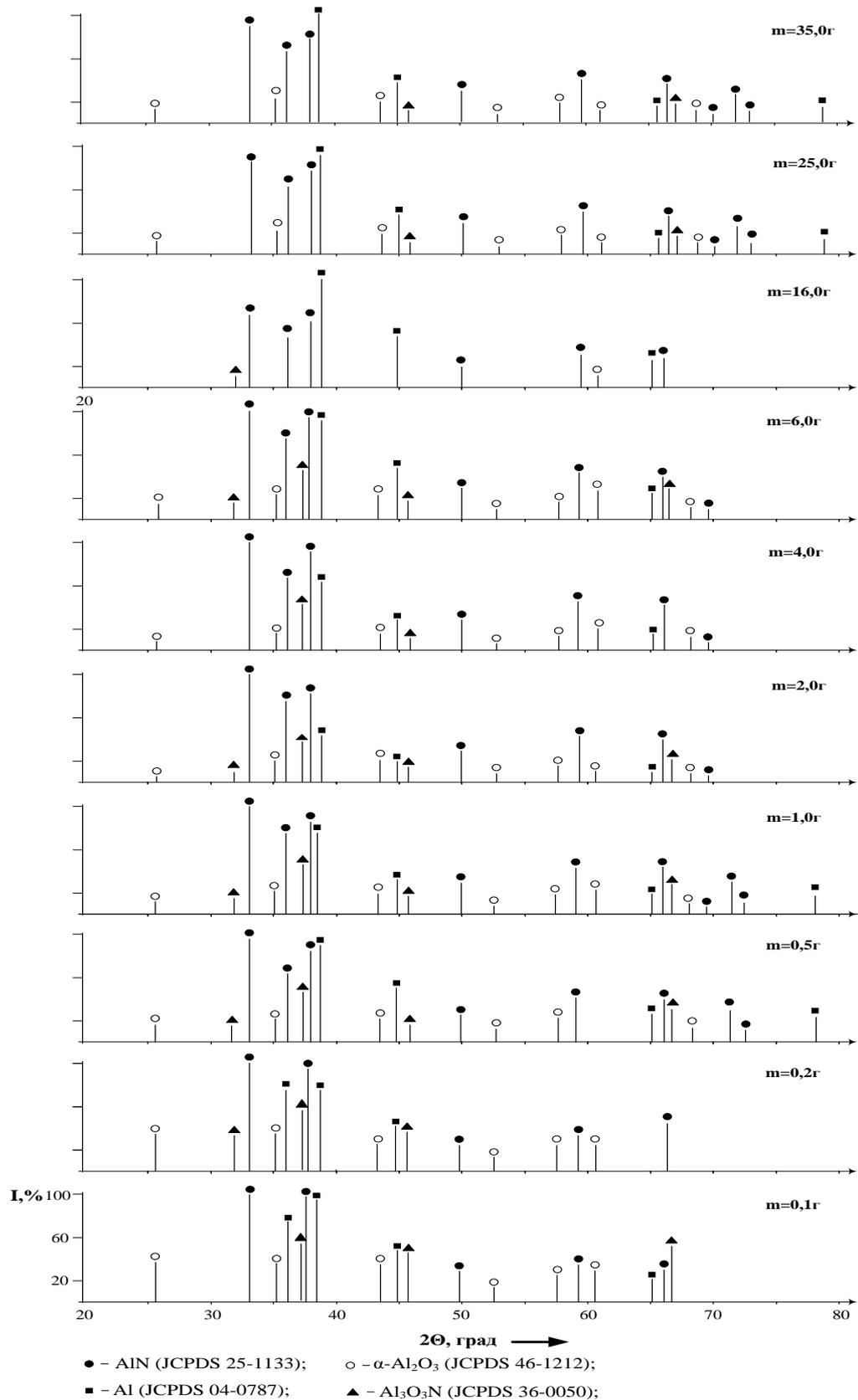


Рисунок 3.6 – Штрихрентгенограммы продуктов сгорания образцов различных масс промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 на воздухе

По данным электронно-микроскопических исследований продукты синтеза промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 представляют

собой нитевидные волокнистые кристаллы (рис. 3.7) с размерами 10-15 мкм и десятиными долями мкм диаметре.

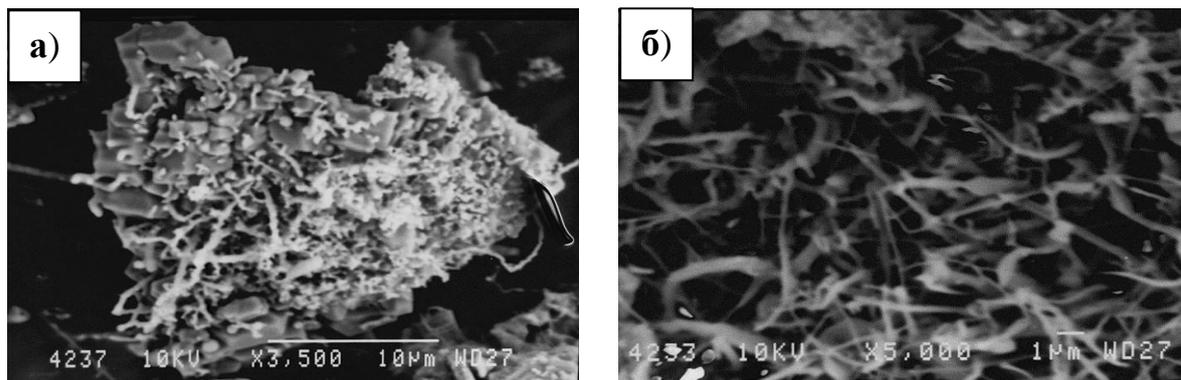


Рисунок 3.7 – Электронные микрофотографии продуктов сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 на воздухе, а) $\times 3500$, б) $\times 5000$

В работе [136] приводятся электронно-микроскопических фотографии продуктов горения сверхтонких порошков алюминия (рис. 3.8).

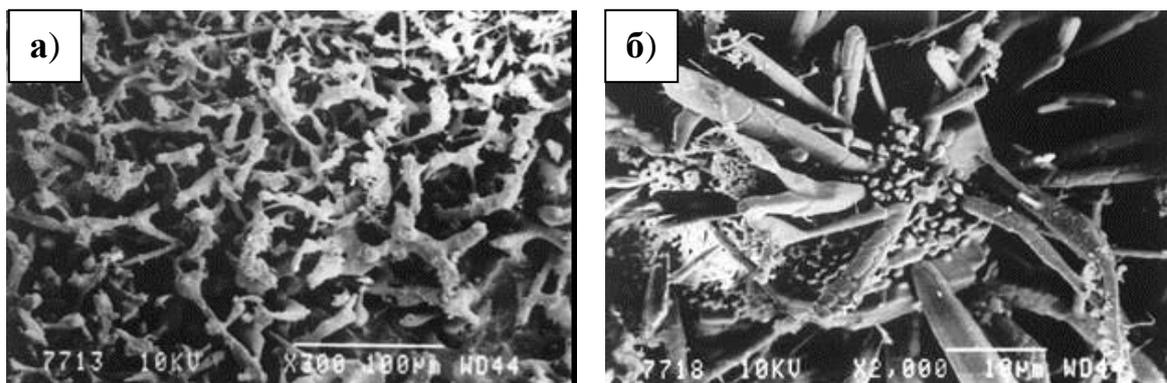


Рисунок 3.8 – Электронные микрофотографии продуктов сгорания сверхтонкого порошка алюминия в воздухе, а) $\times 700$, б) $\times 2000$

Структурными фрагментами, составляющими каркас продуктов горения СТПА, являются игольчатые кристаллы размером несколько десятков мкм длиной и 1-15 мкм толщиной. Исходные частицы СТПА имеют сферическую форму.

В то время как частицы порошка алюминия ПАП-2 имеют форму чешуек (глава 2), 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).

3.1.2 Зависимость фазового и химического состава продуктов сгорания промышленного порошка марки ПАП-2 от массы образцов и параметров синтеза

В значительной степени на фазовый состав продуктов сгорания промышленных порошков алюминия влияет теплопроводность материала подложки, отводящей значительную часть тепла от горящего образца. Тепло от горящего образца должно отводиться достаточно быстро, чтобы не давать образовавшемуся нитриду доокисляться. Подложка должна выдерживать высокие температуры $\sim 2000\text{--}2500^\circ\text{C}$, поэтому в экспериментах использовалась нержавеющая сталь с теплопроводностью $\approx 20 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, толщиной 0,005 м.

В таблице 3.1 представлен количественный фазовый состав продуктов синтеза. Содержание связанного азота в образцах определяли по методу Кьельдаля, содержание металлического алюминия определяли волюмометрическим способом.

Таблица 3.1 – Состав продуктов сгорания в воздухе промышленного порошка алюминия марки ПАП-2

№	Масса образца, г	Содержание фаз, масс. %		
		Al	Al ₂ O ₃	AlN (в пересчете на связанный азот)
1	0,1	49	11	40
3	0,5	13	51	36
4	1,0	14	40	46
5	2,0	16	46	38
6	4,0	9	45	46
7	6,0	20	35	45
8	16,0	23	31	46

Наибольший выход нитридов (таблица 3.1) соответствует образцам $m=1,4,6\text{г}$. Содержание непрореагировавшего алюминия минимально для образца $m=4\text{г}$.

На рисунке 3.9 представлен концентрационный треугольник, на нем точками нанесены фазовые составы продуктов горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2, а также продукты горения СТПА.

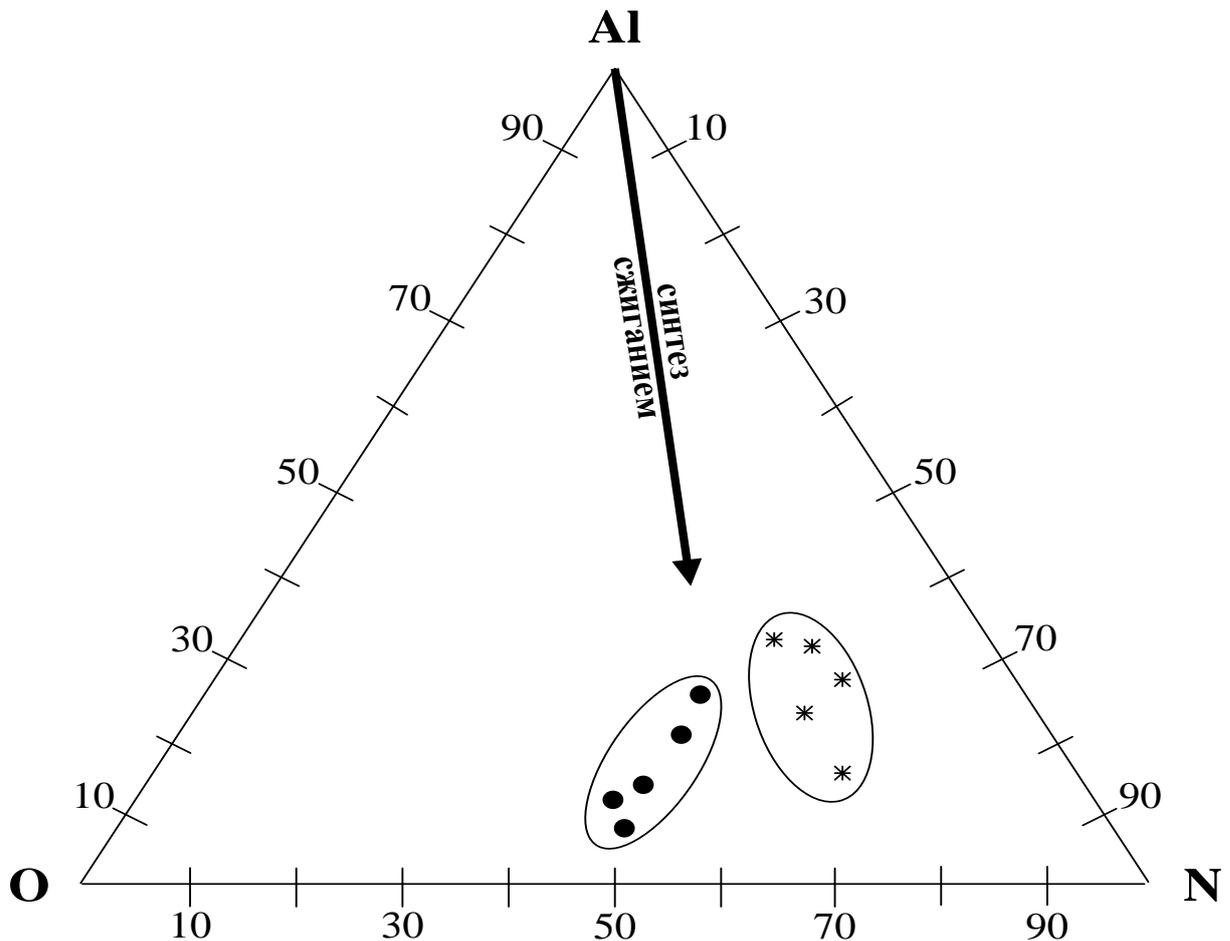


Рисунок 3.9 – Концентрационный треугольник: * - продукты сгорания СТПА, ● - продукты сгорания промышленного порошка ПАП-2

На рисунке 3.10 приведена зависимость содержания металлического алюминия (определенного волюмометрическим методом) от исходной массы образцов. Зависимость имеет минимум в области образцов массой 3-4г, здесь содержание непрореагировавшего металлического алюминия минимально.

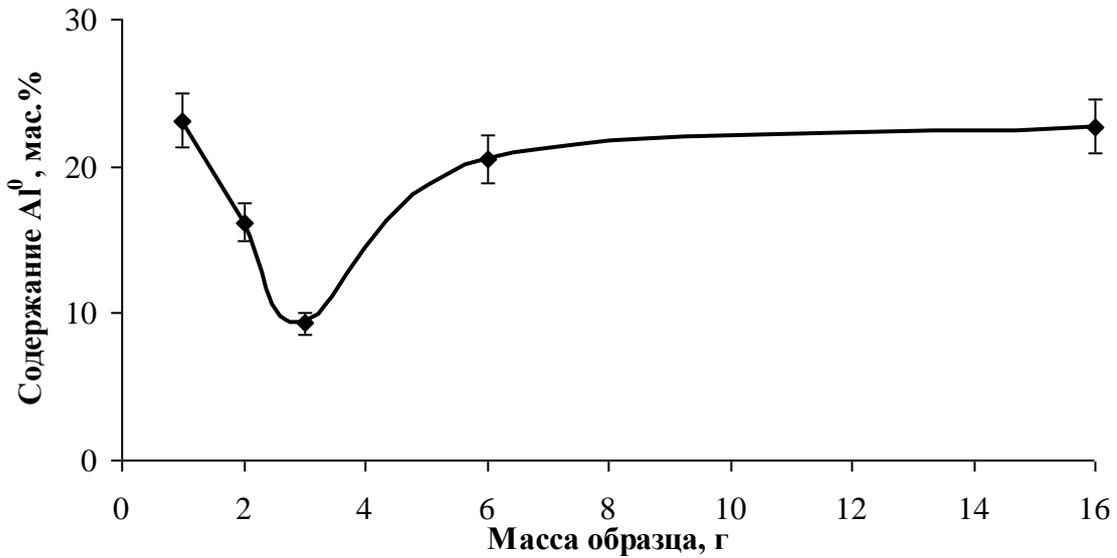


Рисунок 3.10 – Содержание металлического алюминия в продуктах сгорания образцов порошка ПАП-2 различной массы

Из рисунка 3.11 видно, что зависимость содержания AlN от исходной массы образца имеет перегиб в области 2-3г, здесь содержание нитрида максимально, затем количество нитрида снижается вследствие доокисления.

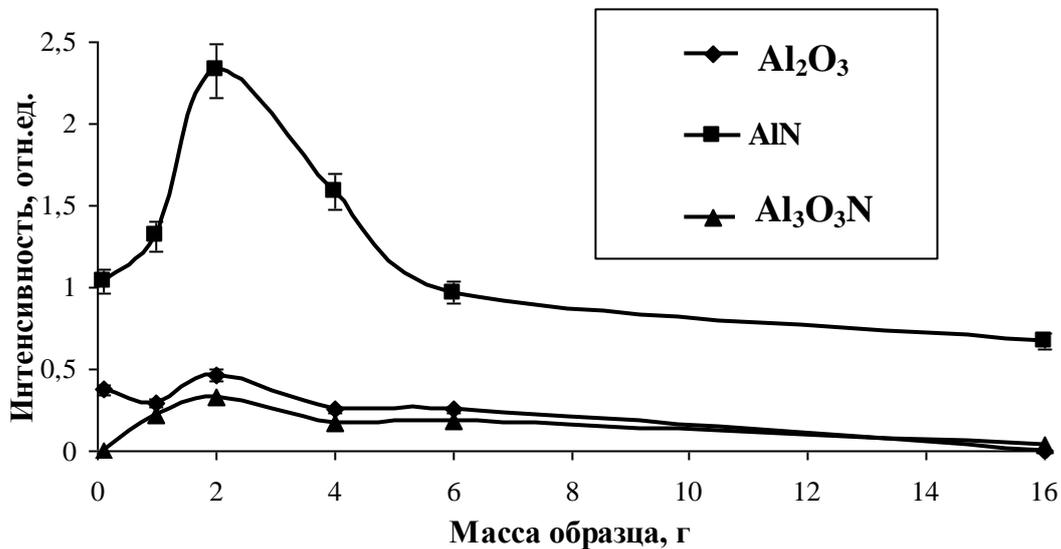


Рисунок 3.11 – Относительная зависимость интенсивности 100% соответствующей фазы продуктов сгорания промышленного порошка алюминия от массы образца

Сравнивая зависимость содержания нитрида с зависимостью содержания связанного азота и зависимостью содержания металлического

алюминия (рис 3.10), можно сделать вывод, что зависимость содержания связанного азота (по методу Кьельдаля) (рис 3.12) и содержания нитрида (по РФА рис.3.11) изменяются симбатно, а содержание металлического алюминия (волюмометрическим способом) от массы исходных образцов – антибатно.

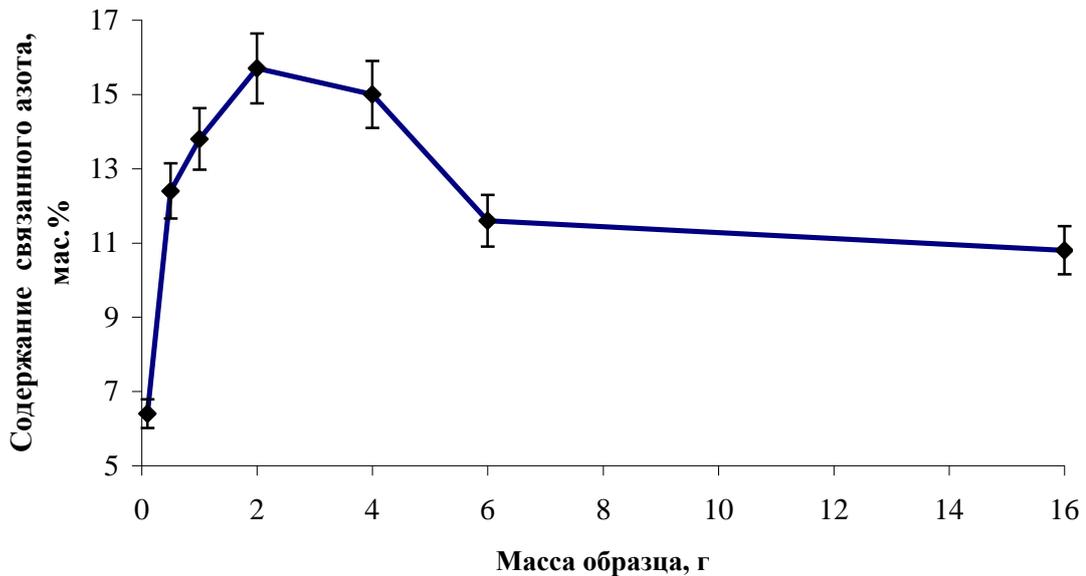


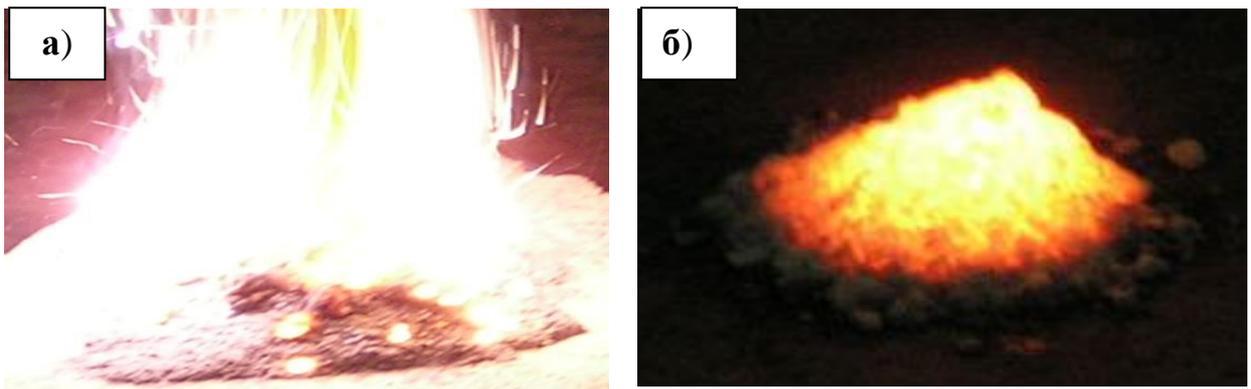
Рисунок 3.12 – Зависимость содержания связанного азота в продуктах сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 от массы образца

Такая закономерность, вероятно, связана с тем, что для образцов $m=2-4$ г, при горении в свободно насыпанном состоянии, создаются условия, (скорость горения, теплоотвод, скорость потока воздуха), для того, чтобы прореагировало большее количество металлического алюминия.

3.2 Процессы синтеза $ZrN-ZrO_2$ из промышленного порошка циркония марки ПЦрК -3

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

Для порошка циркония процесс горения отличался от процесса горения алюминия. После локального инициирования, образец моментально вспыхивал, наблюдалось возникновение яркого белого свечения, температура образца мгновенно (0,1-0,5с) увеличивалась. Первой стадии (низкотемпературной) горения практически не наблюдалось (менее 1 с), можно отметить, что образец сразу переходил во вторую стадию (высокотемпературную) (рис. 3.13 а).



Время горения от инициирования ≈ 2 сек
1см

Время горения от инициирования ≈ 2 мин
1см

Рисунок 3.13 – Фотографии процесса горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 в воздухе, а – вторая стадия (высокотемпературная), б – остывание

После того, как основная часть металла прореагировала, образец медленно остывал (рис. 3.13 б).

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

Такое горение порошка циркония связано с наводораживанием его при хранении. При инициировании происходит вспыхивание водорода. Температура резко повышается, и образец, минуя первую стадию

(низкотемпературную), сразу переходит во вторую стадию (высокотемпературную).

В работах [1] авторами описывается процесс горения СТПА и сплава “циаль” (86 мас.% Al и 14 мас.% Zr). СТП циркония пиррофорны и поэтому их не используют для работы. Процесс горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 не значительно отличается от горения смеси (СТПА + циаль (20-80%)). Для промышленного порошка циркония и для смеси СТПА и “циаль” практически отсутствует первая стадия (низкотемпературная) горения.

Зависимость времени горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 от массы образца представлена на рисунке 3.14. Из данной зависимости видно, что время горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 увеличивалось с ростом массы образца.

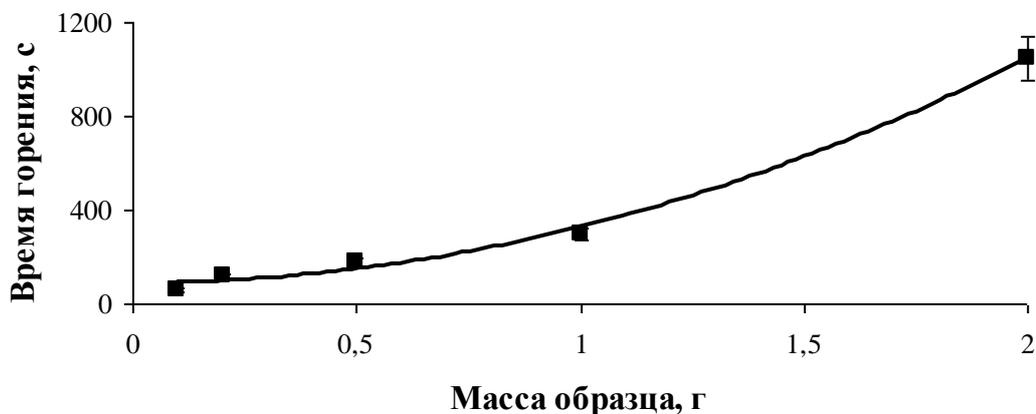


Рисунок 3.14 – Зависимость времени горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 от массы образца

На рисунках 3.15, 3.16, 3.17 представлены термограммы процесса горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 разной массы. На термограммах хорошо видно, что первая стадия (низкотемпературная) практически отсутствовала, и процесс горения с первых же секунд переходил во вторую стадию (высокотемпературную).

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

Сравнивая термограммы (рис. 3.15, 3.16, 3.17), можно сказать, что режимы горения образцов разной массы схожи. Для образца $m=2,27\text{г}$ максимальная температура достигала 1550°C , а яркость свечения порядка 87 отн.ед. Для образца $m=4,55\text{г}$ температура достигала 1530°C , а яркость свечения порядка 89 отн.ед.. Для образца $m=9,1\text{ г}$ максимальная температура достигала 1470°C , а яркость свечения порядка 96 отн.ед.

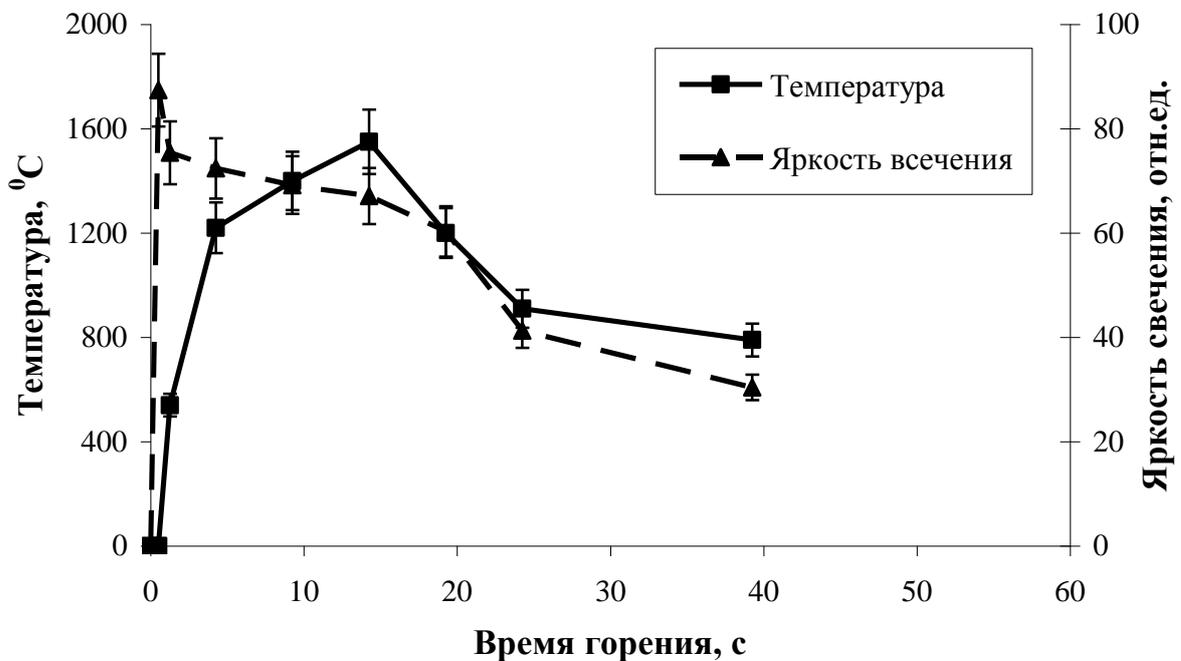


Рисунок 3.15 – Термограмма процесса горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3, массой 2,27г ($M=0,025\text{моль}$)

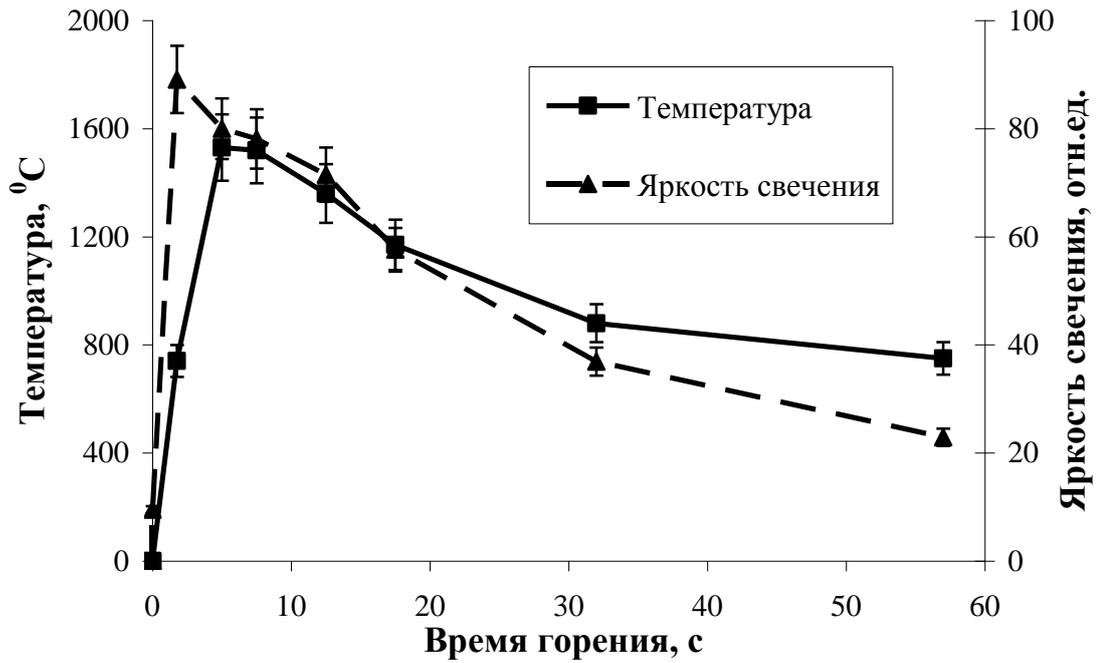


Рисунок 3.16 – Термограмма процесса горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3, массой 4,55г (M=0,5моль)

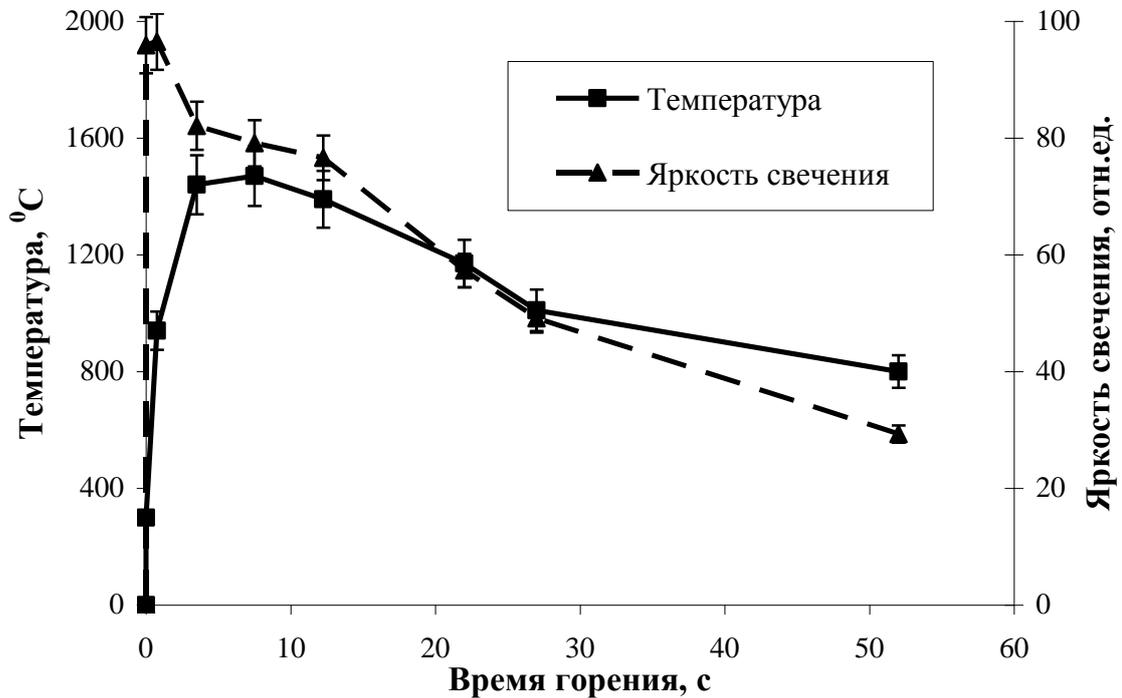


Рисунок 3.17 – Термограмма процесса горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3, массой 9,1г (M=0,1моль)

3.2.1 Фазовый и химический состав продуктов синтеза

При горении на воздухе продукты сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 представляют собой пористые спеки.

По литературным данным 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.

После визуального осмотра, спеки (продуктов сгорания) были подвергнуты измельчению в агатовой ступке для проведения дальнейших анализов.

На рисунке 3.18 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов.

По данным РФА, состав продуктов сгорания образцов промышленного порошка циркония представлен следующими основными фазами: ZrN (JCPDS 35-0753), Zr (JCPDS 05-0665), ZrO_2 (JCPDS 13-0307) - бадделит.

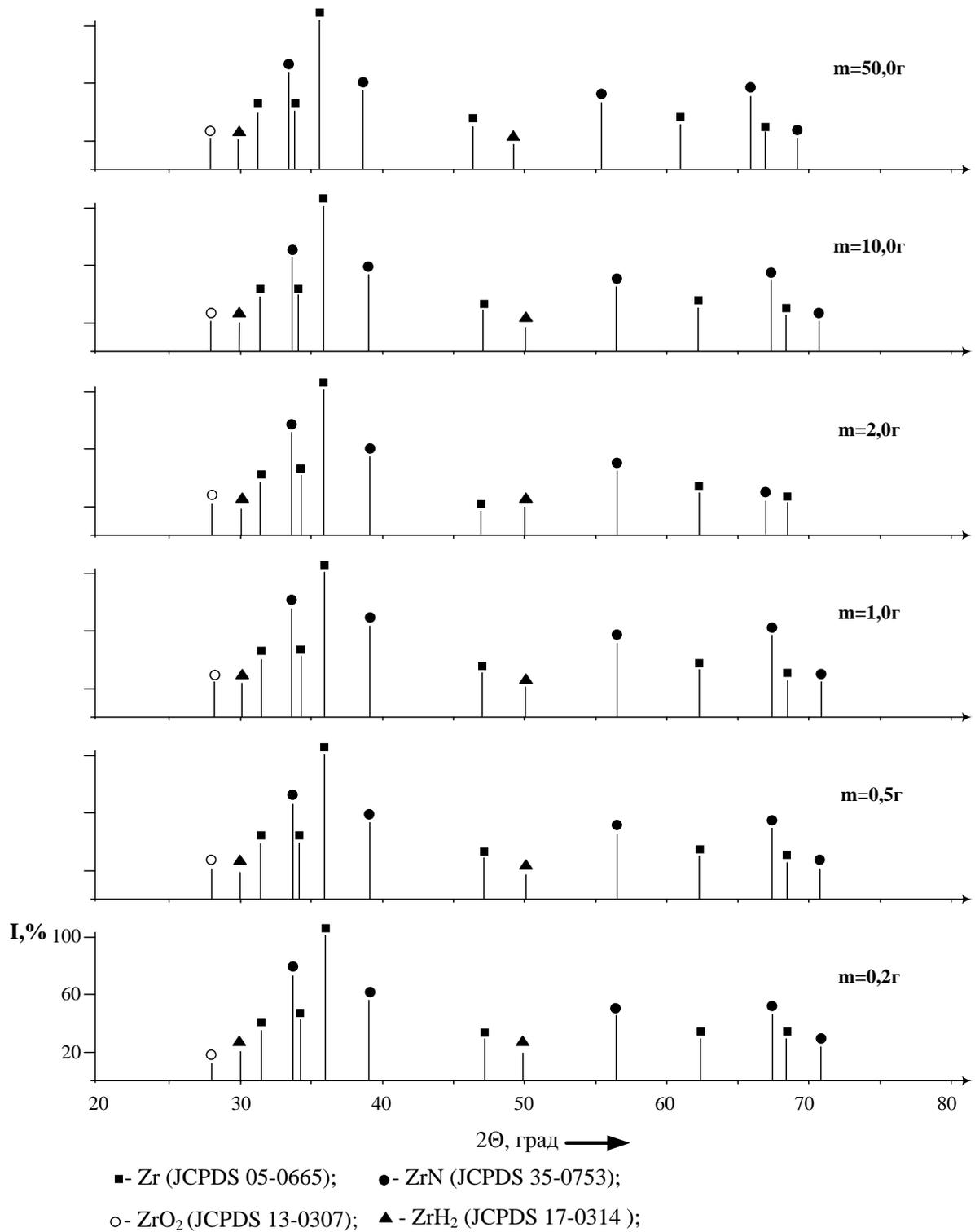


Рисунок 3.18 – Штрихрентгенограммы продуктов сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 разной массы

Из анализа данных штрихрентгенограмм (рис. 3.18), следует, что на всех штрихрентгенограммах присутствует 100% 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 рисунка 3.19 видно, что интенсивность рефлекса ZrN увеличивается с ростом массы образцов до 2г, здесь содержание нитрида циркония максимально, а содержание недогоревшего циркония минимально. Для образцов массой больше 2г 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 2г и далее с увеличением массы значительно не изменяется. Это связано с тем, что для образцов массой более 2г процесс горения протекает в условиях близких к стационарным.

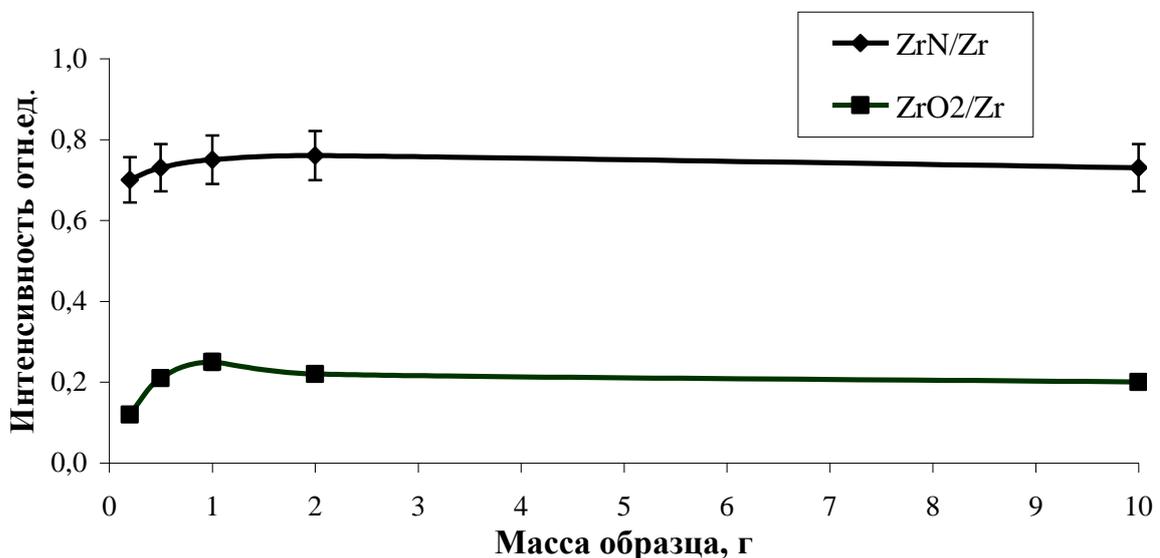


Рисунок 3.19 – Относительная зависимость интенсивности 100% соответствующей фазы продуктов сгорания промышленного порошка циркония от массы образца

По данным работ [1, 136] 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_2 , Al_2O_3 , и Al.

По данным электронно-микроскопических исследований, продукты сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 (рис.3.20) представляют собой оплавленные агрегаты размером 3×10 мкм.

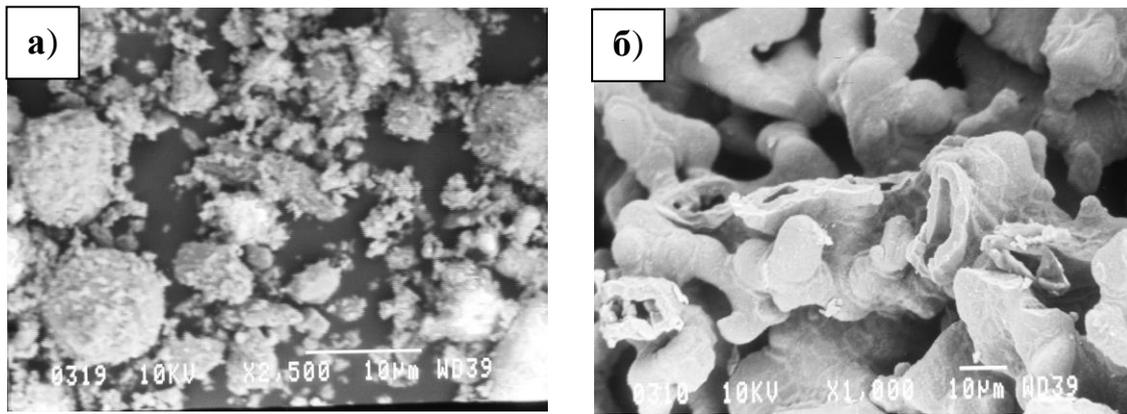


Рисунок 3.20 – Электронные микрофотографии продуктов сгорания промышленного порошка циркония в воздухе, а) $\times 2500$ б) $\times 1000$

В то время как частицы исходного порошка циркония марки ПЦрК-3 представляют собой частички объемной, неправильной, вытянутой формы (глава 2), то продукты синтеза имеют структуру высокопористой губки (рис.3.20) т.е. образуются из расплава.

3.3 Процессы синтеза TiN-TiO_2 из промышленного порошка титана марки ПТМ

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

Для порошков титана процесс горения имел особенности по сравнению с горением порошка алюминия. После локального инициирования, наблюдали двухстадийный процесс горения (рис. 3.21).

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

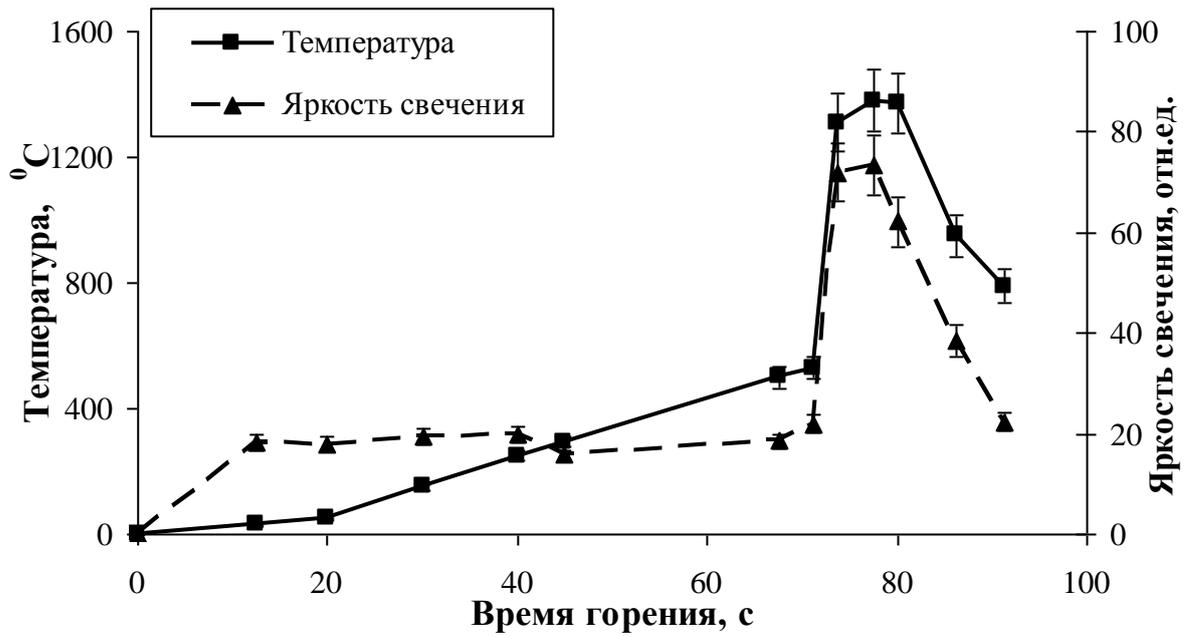


Рисунок 3.23 – Термограмма процесса горения промышленного порошка титана марки ПТМ, массой 1,2г ($M=0,025$ моль)

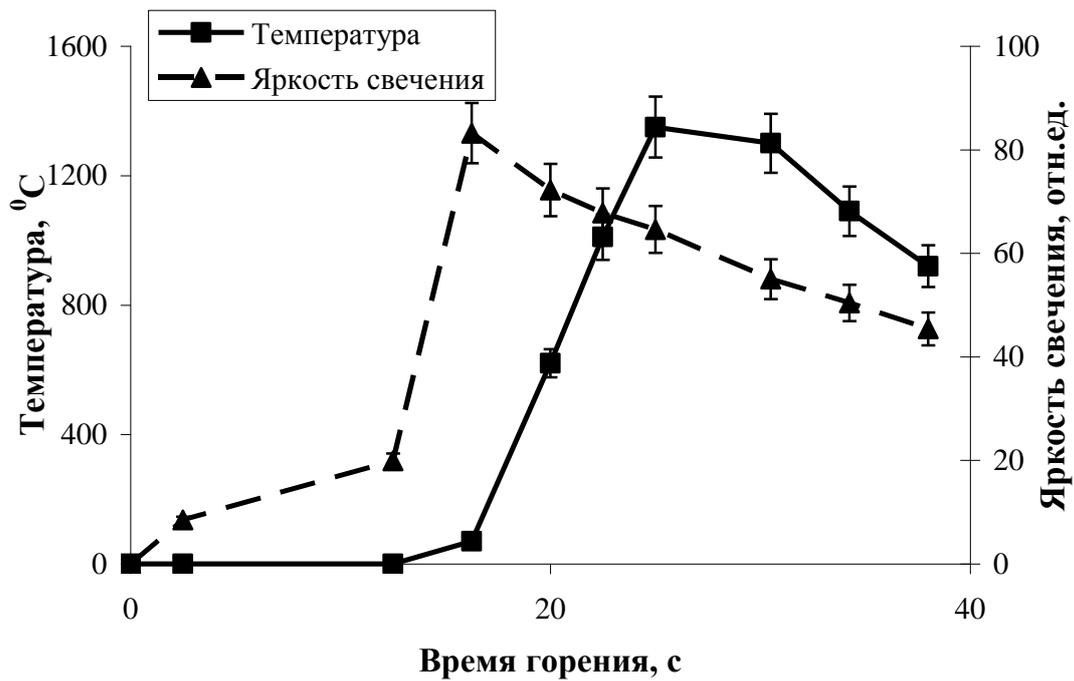


Рисунок 3.24 – Термограмма процесса горения промышленного порошка титана марки ПТМ, массой 2,4г ($M=0,05$ моль)

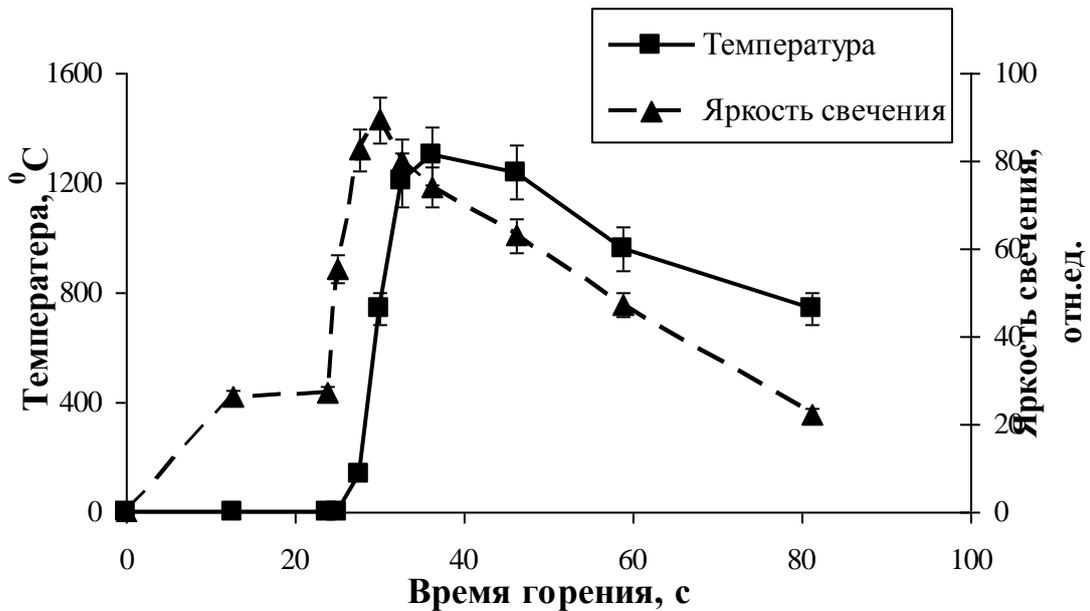


Рисунок 3.25 – Термограмма процесса горения промышленного порошка титана марки ПТМ, массой 4,8г ($M=0,1$ моль)

На термограммах (рис. 3.23, 3.24, 3.25) хорошо видна стадийность процесса горения промышленного порошка титана.

Сравнивая термограммы, можно сказать, что режимы горения порошка титана разной массы схожи. Для образца $m=1,2$ г максимальная температура достигала 1380°C , а яркость свечения порядка 79 отн.ед. Для образца $m=2,4$ г температура достигала 1350°C , а яркость свечения порядка 83 отн.ед.. Для образца $m=4,8$ г температура достигала 1300°C , а яркость свечения порядка 89 отн.ед.

3.3.1 Фазовый и химический состав продуктов синтеза промышленного порошка титана марки ПТМ

Продукты сгорания промышленного порошка титана марки ПТМ представляли собой пористые спёки.

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 рисунке 3.26 представлены штрихрентгенограммы продуктов сгорания промышленного порошка титана марки ПТМ.

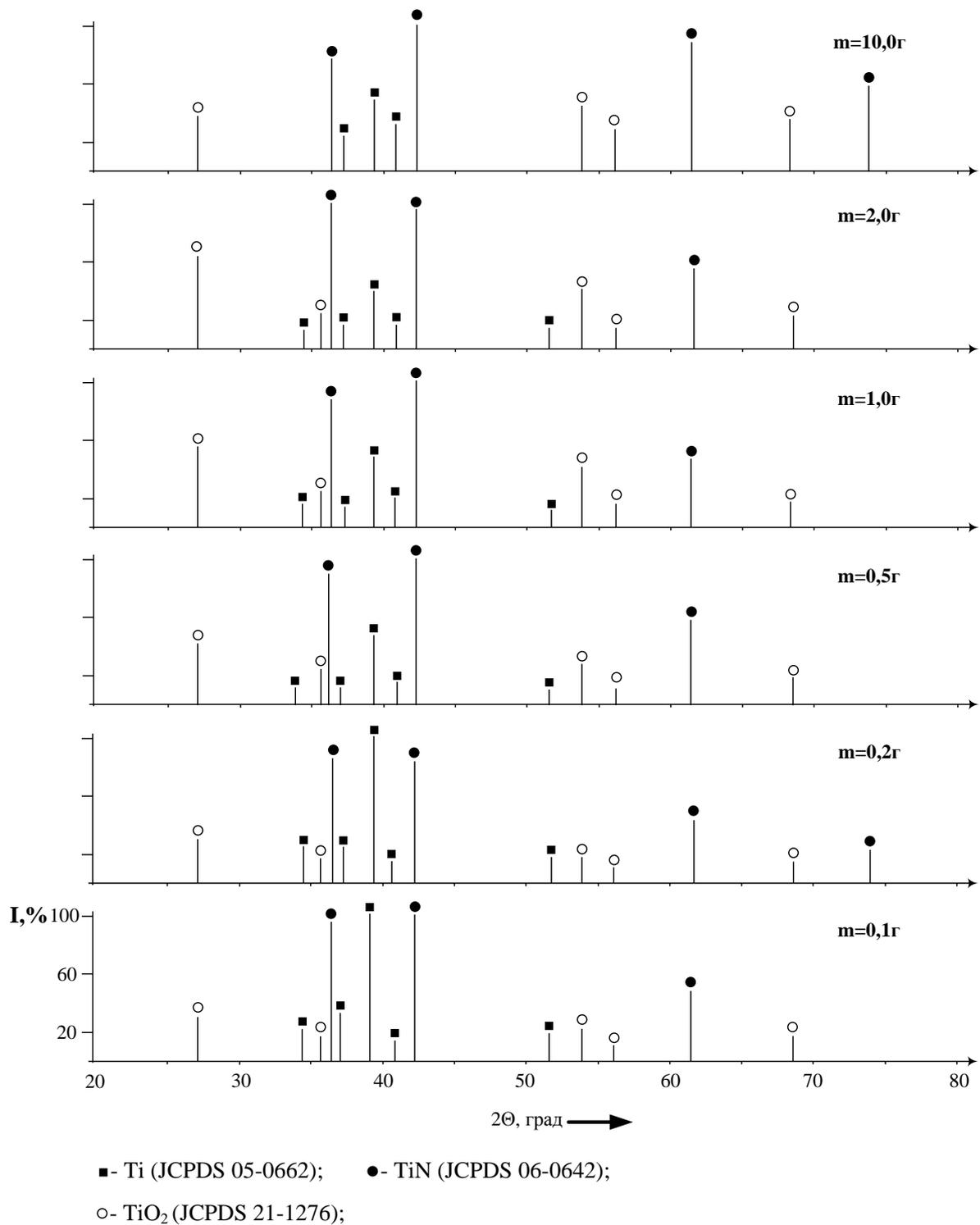


Рисунок 3.26 – Штрихрентгенограммы продуктов сгорания промышленного порошка титана марки ПТМ

По данным рентгенофазового анализа состав продуктов горения промышленного порошка титана марки ПТМ представлен основными

фазами: TiN (JCPDS 06-0642), Ti (JCPDS 05-0662), TiO₂ (JCPDS 21-1276) – рутил.

На всех штрихрентгенограммах (рис.3.26) присутствует 100% рефлекс металлического титана ($d=0,22440$ нм), на рентгенограммах можно проследить, как его интенсивность меняется. Для образцов с массой 0,1 и 0,2г интенсивность максимального рефлекса 100 %, но с увеличением массы образца его интенсивность резко снижается. Интенсивность же 100% рефлекса TiN ($d=0,2120$ нм) при небольших массах образцов порядка 90%, и с увеличением массы достигает 100%.

Рефлексы оксида титана присутствуют на всех рентгенограммах, и с увеличением массы образца 100% рефлекс ($d=0,3247$ нм) становятся более интенсивным. При увеличении массы образца, тепла, выделяемого в результате горения металлического титана, становиться все больше, и оно не успевает отводиться подложкой и окружающей средой, в результате чего нитрида титана докисляется.

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

Содержания нитрида титана начинает расти с увеличением массы образца, до $m=2$ г (рис. 3.27); здесь содержание нитрида титана достигает максимального значения, а содержание недогоревшего металлического титана минимально. С увеличением массы образцов содержание нитрида титана менялось незначительно. Это объясняется тем, что для образцов более 2г процесс горения протекал в условиях, близких к стационарным.

По данным электронно-микроскопических исследований продукты горения промышленного порошка титана (рис. 3.28) представляли собой объемные частицы осколочной формы с размерами поверхности 10×15 мкм.

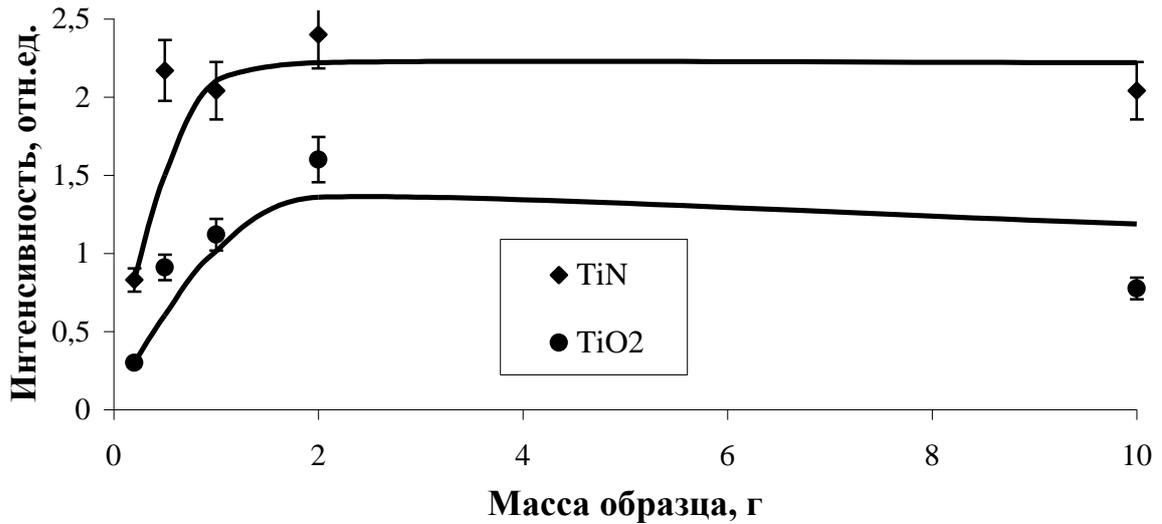


Рисунок 3.27 – Зависимость относительной интенсивности 100% рефлекса от массы образца

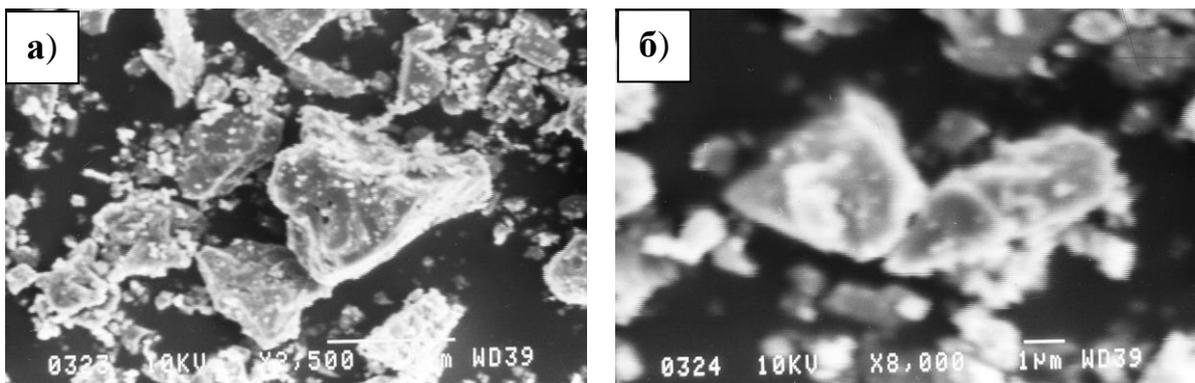


Рисунок 3.28 – Электронные микрофотографии продуктов сгорания промышленного порошка титана марки ПТМ в воздухе а) $\times 2500$ б) $\times 8000$

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

3.4 Механизм нитридообразования при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе

Наличие связанного азота в продуктах горения металлов в воздухе вполне закономерно, так как в составе воздуха содержится 79 об.% азота. К сожалению, в большинстве работ по горению металлов в воздухе исследовались, в основном, кинетические характеристики горения и не проводился анализ промежуточных и конечных продуктов, что обусловлено методическими трудностями в определении состава промежуточных соединений. Спектральные методы имеют небольшую точность, поэтому большинство исследований состава промежуточных соединений проводилось по косвенным характеристикам процесса горения.

Формирование самостоятельных фаз нитридов в продуктах сгорания металлов III-IV групп является особенностью их горения в воздухе. При этом существенным является стабилизация больших количеств (более 50 мас.%) нитридов, то есть в условиях высоких температур происходит их капсулирование: в противном случае согласно термодинамическим данным (Приложение 3), вероятно, происходило бы их доокисление. Полученные в работе экспериментальные результаты и термодинамический анализ дают основания предполагать об образовании нитридов на второй стадии (высокотемпературной) горения. Использование промышленных порошков вместо СТПА в качестве исходных реагентов не ухудшает условия для синтеза нитридов в воздухе. По литературным данным, при сжигании порошков металлов в смесях с обычными окислителями в атмосфере воздуха или в факеле содержание нитрида алюминия в конечных продуктах будет значительно меньше, чем при сжигании порошков в слое, т.е. в условиях фильтрационного горения образцов.

Таблица 3.2 – Термодинамические свойства оксидов и нитридов алюминия титана и циркония [250]

Соединение	Температура плавления, °С	Энтальпия образования, ΔH_f^{298} , кДж/моль	Стандартная энтропия, ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	Теплоемкость C_p , Дж/(моль·К)
α -Al ₂ O ₃	2044	-1675	51	79
γ -Al ₂ O ₃ (т)	-	-1657	53	83
AlO(г)	-	+67	218	31
Al ₂ O(г)	-	-144	257	51
Al ₂ O ₂ (г)	-	-406	280	61
AlN (т)	2430 (возг.)	-319	20	30
TiO (т)	1780	-526	35	40
Ti ₂ O ₃ (т)	1842	-1518	77	96
TiO ₂ рутил (т)	1870	-944	50	56
TiO ₂ анатаз (т)	-	-939	50	56
TiN _x (т)	2947	-323	30	37
ZrO ₂ (т)	2170	-1100	50	56
ZrN (т)	2990	-371	39	40

3.5 Особенности физико-химической стадийности горения порошков металлов в воздухе

Стадийность процессов горения порошков металлов и бора наблюдается не только в атмосфере воздуха, но и при наличии только одного окислителя – кислорода, азота или, например, углекислого газа [138]. В этом случае наличие стадий может быть связано с формированием промежуточных соединений: металлы III-IV групп, как правило, имеют неустойчивые оксиды в низших степенях окисления [139].

После первой стадии горения порошков металлов в воздухе при атмосферном давлении, содержание металла в образцах уменьшается на 2-7 мас.%, т.е. происходит только поверхностное взаимодействие с воздухом. После первой стадии поверхностного горения в продуктах обнаружены следы связанного азота. Наличие второй стадии (нитридообразующей) горения в воздухе порошков металлов определяется плохой теплопроводностью свободнонасыпанных порошков - частицы имеют точечные контакты друг с другом, и поэтому тепло химической реакции

горения не успевает отводиться и практически полностью тратиться на плавление новых порций металла. Летучесть жидких металлов в присутствии их собственных оксидов увеличивается на порядки [138], газообразные летучие промежуточные оксиды и расплав алюминия быстро реагируют с азотом, образуя нитриды.

3.6 Кинетические и термодинамические факторы при азотировании порошков алюминия при горении в воздухе

Схема возможных реакций горения алюминия с учетом термодинамического состояния исходных, промежуточных и конечных продуктов горения при наличии двух окислителей - кислорода и азота представлена в таблице 3.3. Анализ стадий горения показывает, что наиболее значимым источником теплоты при высокой температуре (более 2000°С) является реакция окисления алюминия до Al_2O_3 . При низких температурах кроме формирования Al_2O_3 , теплоту дают реакции образования Al_2O и AlN (см. табл. 3.3). Нитрид, образующийся из газообразных продуктов, забирая тепло горения на себя, конденсируется и стабилизируется, покрываясь с поверхности $\alpha-Al_2O_3$ устойчивым при высоких температурах соединением. Следовательно, механизм нитридообразования в воздухе, наиболее вероятно, связан с кинетическим торможением термодинамически разрешенных реакций окисления нитрида алюминия.

Результаты термодинамических расчетов полностью подтвердились при экспериментальной проверке нитридообразования в воздухе, выполненной в данной работе. Нитрид алюминия образуется в продуктах сгорания и может догорать при условии плохого теплоотвода от остывающего образца.

Таблица 3.3 – Тепловые эффекты возможных реакций, протекающих при горении алюминия в воздухе

Первая стадия горения (Т=400 - 700°C)					
Возможные эндотермические реакции			Возможные экзотермические реакции		
Реакция	T _p , °C	ΔH _o ²⁹⁸ , кДж/моль	Реакция	T _p , °C	ΔH _o ²⁹⁸ , кДж/моль
Al (т) → Al (ж)	660	11	Al (ж) + Al ₂ O ₃ (т) ↔ Al ₂ O (г)	600-700	-17
γ -Al ₂ O ₃ → α -Al ₂ O ₃	Верхняя 1200	19	Al (к) + O ₂ → Al ₂ O ₃ (т)		-1676
Al (ж) + Al ₂ O ₃ (т) ↔ AlO (г)	600-800	67	Al (к) + N ₂ → AlN (т)		-319
Вторая стадия горения (Т=800 - 2500°C)					
Al (ж) + Al ₂ O ₃ (т) ↔ AlO (г)	600-800	67	Al (ж) + Al ₂ O ₃ (т) ↔ Al ₂ O (г)	600-700	-17
Al (ж) → Al (г)	2467	291	Al ₂ O (г) + O ₂ → Al ₂ O ₃ (к)		-1693
Al ₂ O ₃ (т) → Al ₂ O ₃ (ж)	2047	109	AlO (г) + O ₂ → Al ₂ O ₃ (к)		-1609
Al ₂ O (г) ↔ Al (г) + AlO (г)		544	Al (г) + O ₂ → Al ₂ O ₃ (к)	Нижняя 2467	-1567
Al ₂ O ₃ (к) ↔ Al (г) + O	1763-2321	3037	Al ₂ O (г) + N ₂ → AlN (т)		-302
AlN (т) ↔ AlN (г)	2400	545	AlO (г) + N ₂ → AlN (т)		-386
			Al (г) + N ₂ → AlN (т)		-611
Догорание (Т=1500 - 400°C)					
			AlN (т) + O ₂ → Al ₂ O ₃ (т)		-1038
			Al ₂ O ₃ (ж) → Al ₂ O ₃ (тв)		-109
			Al (ж) → Al (тв)		-11

3.7 Структура волны горения порошков металлов в воздухе

На основе полученных экспериментальных данных можно представить структуру волны горения со следующим распределением по стадиям физико-химических процессов, происходящих в волне горения.

Горение порошков алюминия.

Стадия 1 (воспламенение и медленное поверхностное горение частиц). В условиях проведения процессов горения, реализованных в данной работе, частицы алюминия при воспламенении ($T_{\text{воспл}}=500-600^{\circ}\text{C}$) окисляются с поверхности, практически не изменяя морфологии, т.е. происходит диффузия кислорода через слой оксида на поверхности. Толщина пленки оксида на частицах растет. Но плохая теплопроводность свободнонасыпанных порошков, которая снижается при увеличении размеров частиц и поверхности контакта частиц, способствует накоплению тепла в локальной зоне порошкообразного образца. Затем, в локальной зоне образца, (несколько мкм) алюминий прогревается до температуры плавления.

Стадия 2 (быстрое горение). Алюминий после плавления с увеличением объема (6,6 % при 658°C , 13 % при 1000°C) прорывает пленку оксида, жидкий алюминий вытекает. Далее происходит мгновенное азотирование расплава алюминия, резкий рост температуры до 2000°C и более. Высокая яркость зоны быстрого горения свидетельствует о наличии большого числа газообразных продуктов, которые обладают большой восстановительной способностью и реагируют преимущественно с азотом ввиду больших его концентраций и быстрого расхода кислорода во фронте волны горения.

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

происходит формирование широкой «зоны догорания» (по терминологии, принятой для СВС процессов). Уменьшение температуры происходит очень медленно, зона горения по размерам становится соизмерима с размером образца, на термограмме может наблюдаться второй максимум температуры, связанный с возвратным движением зоны горения. Реакция промежуточных газообразных продуктов сгорания с азотом происходит практически до полного расходования металла, который может вступить в реакции горения. Существуют и газодинамические ограничения полного расхода реагента при атмосферном давлении.

Догорание (зона формирования и кристаллизации продуктов синтеза). Остывание продуктов горения начинается с нижней поверхности конических образцов. Значительная часть продуктов синтеза стабилизируется в виде анизотропных игольчатых кристаллов. Механизм роста игольчатых кристаллов, наиболее вероятно, соответствует схеме «пар-жидкость-кристалл», при которой игольчатые кристаллы нитрида алюминия (основной фазы продуктов сгорания) формируются из газовой реакции через жидкую фазу. Игольчатые кристаллы нитрида алюминия с поверхности покрыты газонепроницаемой пленкой оксида, что позволяет им стабилизироваться и не доокислиться кислородом воздуха. Кроме того, формированию нитридов в воздухе способствует достаточно быстрое охлаждение продуктов синтеза до температур ниже 1000°C , при которой, по данным ДТА, начинается окисление продуктов синтеза в воздухе.

Для подтверждения предложенного механизма проводили эксперименты по закалке образцов. Методика проведения эксперимента, была следующая, навеску промышленного порошка металла свободно насыпали на металлическую подложку в виде усеченного конуса. Инициирование проводили нихромовой спиралью, после чего образцы гасили путем их раздавливания между массивными металлическими пластинами прекращая доступ воздуха) с разным временным интервалом.

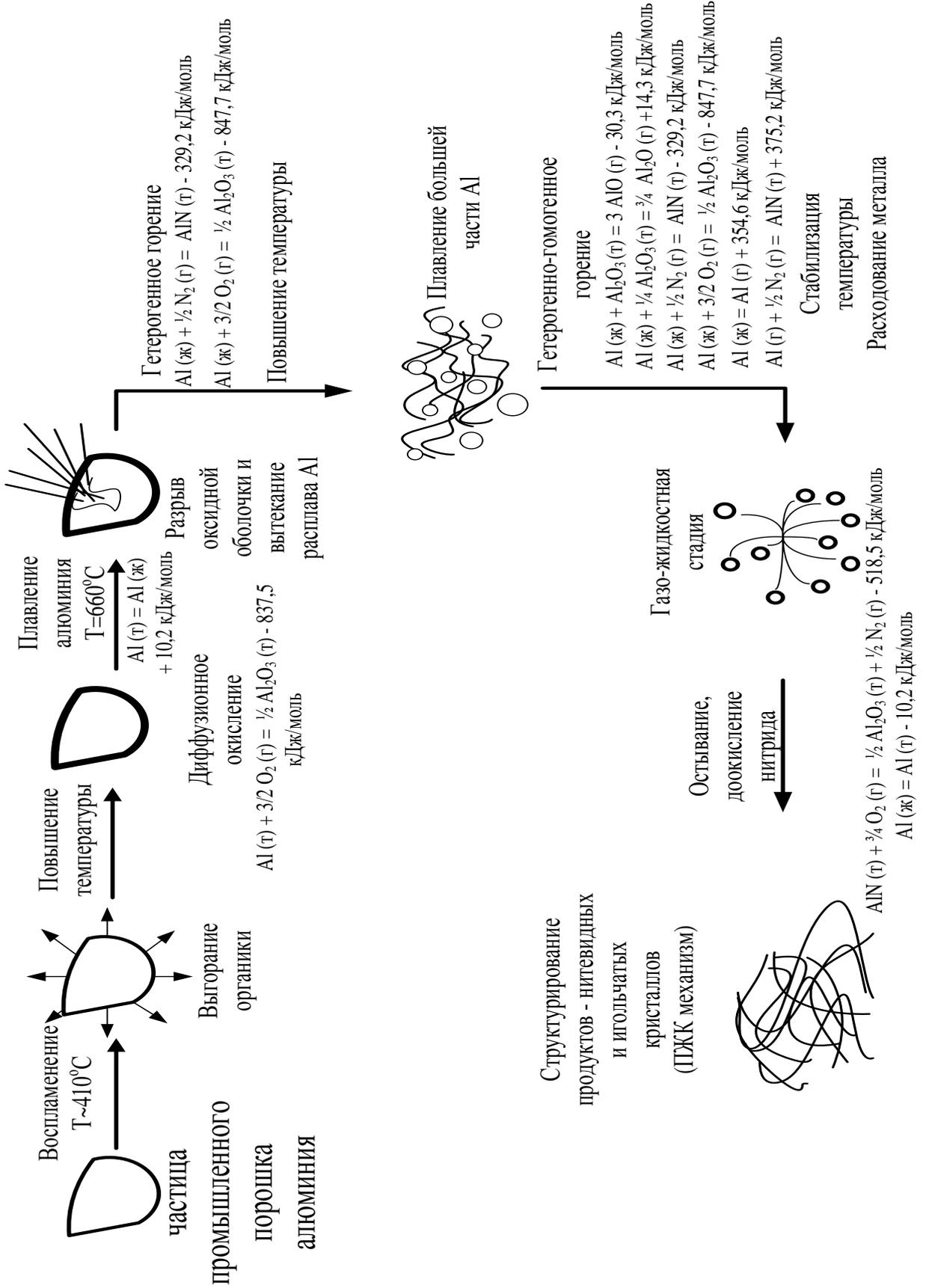


Рисунок 3.29 – Схема образования нитридов и оксинитридов при горении промышленного порошка алюминия марки ПАП-2

После гашения образца проводили визуальный осмотр, измельчение в агатовой ступке, рентгенофазовый и химический анализ. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.30.

На рентгенограмме промышленного порошка алюминия (рис. 3.30) видно, что при гашении образца через 50с после инициирования на первой (низкотемпературной) стадии горения, по данным рентгенофазового анализа нет рефлексов соответствующих нитриду или оксинитриду алюминия, а присутствуют рефлексы металлического алюминия и его оксида. При гашении на второй (высокотемпературной) стадии (60-90с) кроме рефлексов, соответствующих металлическому алюминию и оксиду алюминия, появляются рефлексы нитрид алюминия и оксинитрида алюминия. С увеличением времени горения в пределах второй стадии, происходит увеличение интенсивности рефлексов нитрида и оксинитрида, также незначительно возрастает интенсивность рефлексов оксида алюминия, интенсивность же рефлексов алюминия уменьшается. На третьей стадии (остывание 90-∞с) интенсивность рефлексов алюминия начинает более интенсивно уменьшаться, как и рефлексов соответствующих нитриду алюминия, и происходит доокисление нитрида алюминия. Содержание оксида и оксинитрида не меняется.

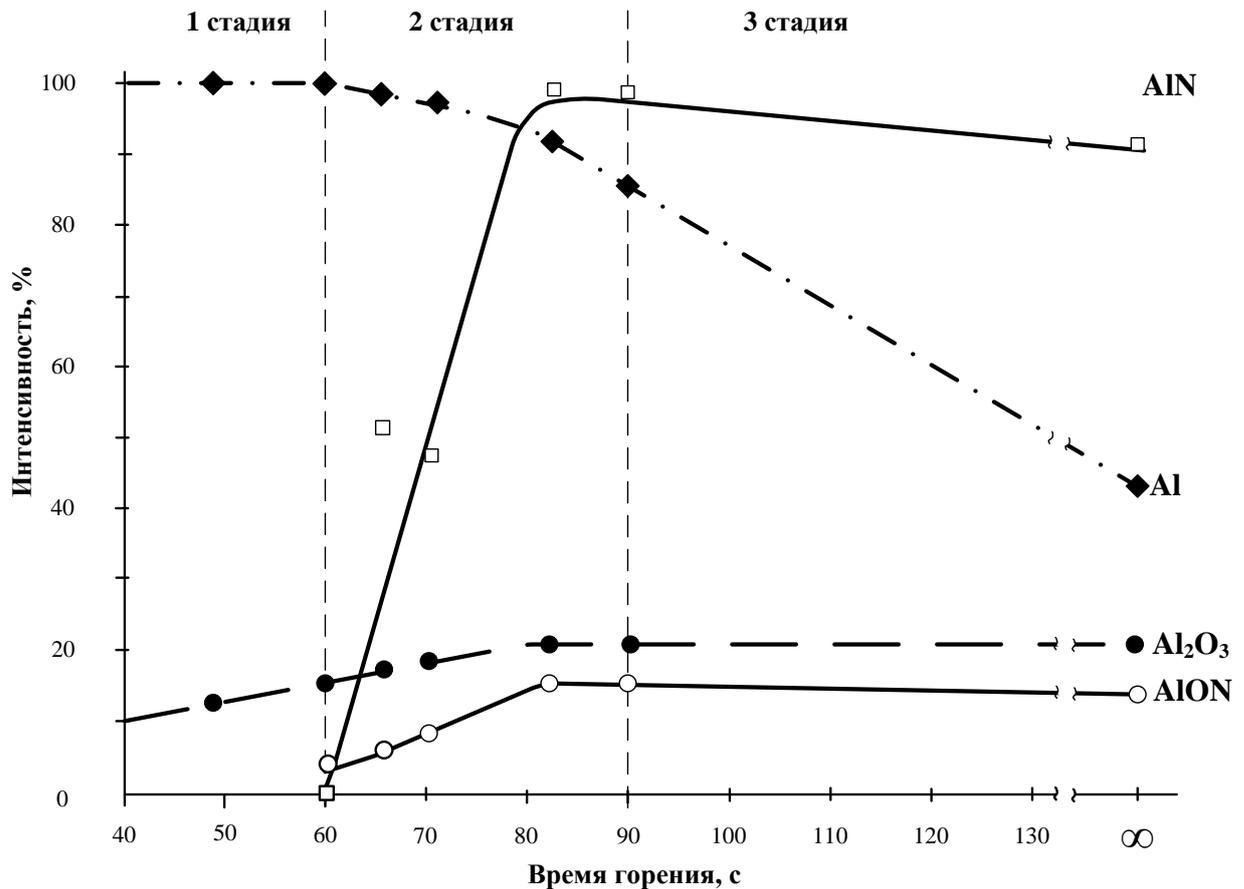


Рисунок 3.30 – Зависимость интенсивности рефлексов погашенных продуктов сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 от времени горения

Методика закалки промышленного порошка титана $m=2\text{г}$ была аналогична предыдущей. После гашения, образец измельчался и проводился рентгенофазовый анализ. На рентгенограмме промышленного порошка титана (рис. 3.31) на первой (низкотемпературной) стадии горения (5-13с) по данным РФА нет рефлексов, соответствующих нитриду титана, а присутствуют рефлексы металлического титана и его оксида. На второй (высокотемпературной) стадии (13-27с) кроме рефлексов, соответствующих металлическому титану и оксиду титана, присутствуют рефлексы нитрид титана, и с увеличением времени горения это рефлексы возрастают. После, на стадии остывания, как и в случае с порошком алюминия, происходит доокисление нитридов титана, соответственно интенсивность рефлексов нитрида падает. Содержание оксида титана на протяжении всего горения изменяется незначительно.

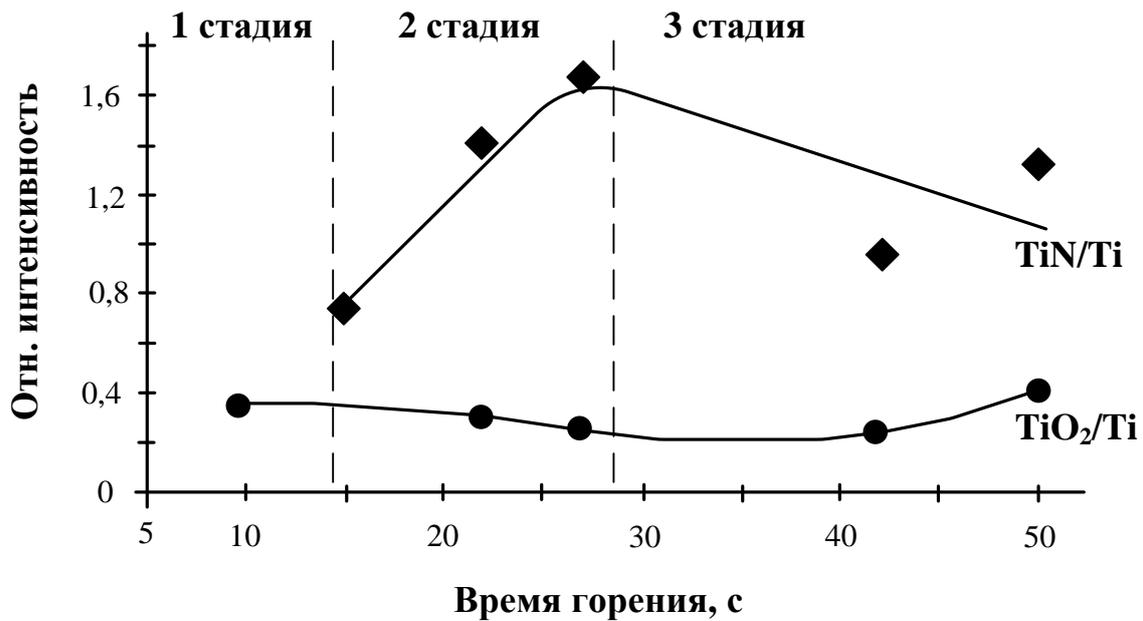


Рисунок 3.31 – Зависимость интенсивности рефлексов погашенных продуктов горения промышленного порошка титана марки ПТМ от времени горения

При закалке промышленного порошка циркония наблюдалась аналогичная картина. Хотя сам процесс горения промышленного порошка циркония отличается очень короткой первой (низкотемпературной) стадией, процесс нитридообразования при горении идет аналогично нитридообразованию алюминия и титана. Нитрид циркония начинает образовываться на второй (высокотемпературной) стадии (рис. 3.32), и максимальное его содержание наблюдается к концу второй стадии. После чего, на стадии (остывания) происходит доокисление нитрида циркония.

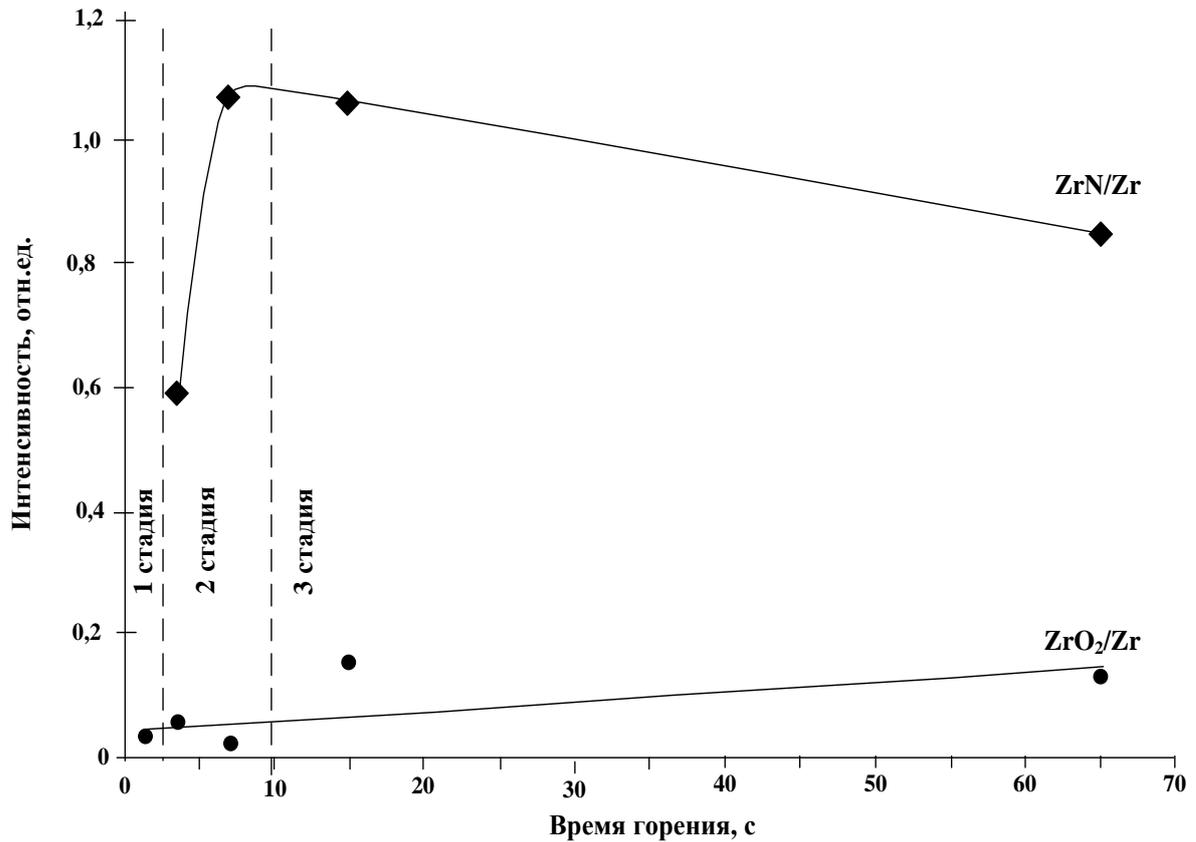


Рисунок 3.32 — Зависимость интенсивности рефлексов погашенных продуктов сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦК-3 от времени горения

Приведенная по стадийная схема синтеза нитрида алюминия при горении порошков металлов в воздухе принципиально согласуется со схемой процесса СВС в азоте, предложенной В.Э Лорян и И.П. Боровинской [141]. В СВС реакциях синтеза AlN в воздухе максимальная температура горения ограничена сверху температурой сублимации AlN при атмосферном давлении — 2400°С, т.к. сублимация требует значительных затрат тепла. То есть, для получения нитрида алюминия в значительных количествах, максимальная температура горения должна быть ниже температуры сублимации AlN.

3.8 Выводы по главе

1. Характерной особенностью горения промышленных порошков алюминия, титана и циркония в воздухе является стадийность. На первой стадии происходит диффузионное окисление поверхности частицы металла (медленная стадия) на этой стадии температура достигает значения. Далее жидко- или газофазное горение (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов - газообразных субоксидов металлов, из которых образуются и стабилизируются нитриды в виде основных фаз в продуктах сгорания (максимально: AlN 69 мас.%; Al₃O₃N 89 мас.%; TiN 88 мас.%, ZrN 90 мас.%) на этой стадии температура достигает значения.
2. Применение промышленных порошков алюминия, титана и циркония для синтеза нитридов и оксинитридов путем сжигания в воздухе при атмосферном давлении позволяет получить продукт с содержанием нитридных фаз не ниже, чем для продуктов сгорания сверхтонких порошков.
3. Параметры активности промышленных порошков металлов при окислении и горении в воздухе увеличиваются в ряду Al→Ti→Zr и коррелируют с теплотами образования оксидов (нитридов) металлов.

ГЛАВА 4. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Оксинитридная керамика была получена методом горячего изостатического прессования из продуктов горения промышленных порошков металлов в воздухе.

Для производства керамики использовались керамические порошки – продукты горения алюминия и циркония. Перед прессованием порошок измельчался и затем просеивался через сито с размером ячейки 100 мкм, после чего поступал на прессование. Пресс-форма была изготовлена из микроуглерода, \varnothing пресс-формы = 0,013м. После анализа литературных данных, были выбраны следующие параметры синтеза: нагрузка предварительного прессования 3т, нагрузка во время синтеза = 460кг, были выбраны следующие температуры 1550⁰С, 1600⁰С, 1650⁰С, и время выдержки 30 мин.

Для определения вещества - источника, из которого образуется нитрид алюминия при горячем прессовании, была исследована механическая смесь, состоящая из AlN 50 мас.% и α -Al₂O₃ 50 мас.%, спрессованная в таких же условиях (температура, давлении, времени спекания).

Полученные керамические материалы были проанализированы методами: РФА, ЭМ, и определены следующие характеристики: плотность, микротвердость, трещиностойкость.

4.1 Технологическая схема получения нитридной керамики

В данном разделе работы приведена принципиальная технологическая схема (рис. 4.1) получения керамики из продуктов горения промышленных порошков в воздухе.

Предложенная технологическая схема может быть реализована практически на любом керамическом производстве, поскольку в производстве задействовано стандартное оборудование керамических

заводов, и не требует производства нового сложного дорогостоящего оборудования.



Рисунок 4.1 – Технологическая схема получения оксинитридной керамики

Подготовка образцов заключается в проведении рентгенофазового анализа и определения содержания основного металла в промышленном порошке. На стадии дозирования порошок насыпается лентами. Во время процесса горения с помощью термопары контролируется температура, а

также скорость горения. После сжигания полученный спек подвергается измельчению, и классификации (просев через сито с размером ячейки 100 мкм). Так же на этом этапе контролируется содержание связанного азота по методу Кьельдаля, и количество непрореагировавшего металла.

На стадии горячего изостатического прессования контролируем следующие параметры: температуры синтеза, давление предварительного прессования и нагрузку во время спекания. Для готовых керамических образцов определяем пористость (гидростатическим взвешиванием), микротвердость (на приборе ПТМ-3) и содержание связанного азота по методу Кьельдаля.

4.2 Физико-химические характеристики полученной нитридной керамики

Полученные керамические порошки исследовались методом рентгенофазового анализа.

По данным рентгенофазового анализа (рис 4.1 а) состав продуктов горения промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 представлен основными фазами: AlN (JCPDS 25-1133), Al₃O₃N (JCPDS 36-0050), Al (JCPDS 04-0787), α-Al₂O₃ (JCPDS 46-1212).

После анализа литературных данных были выбраны технологические режимы (температура, давление прессования, время спекания) для получения керамики.

Температура изменялась в пределах 1550 - 1650⁰С, время спекания изменялась 30 -60 мин.

На (рис 4.1 б) представлена рентгенограмма керамики из продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, полученной при T=1550⁰С. На рентгенограмме можно видеть, что практически исчезли рефлексы соответствующие металлическому алюминию (100% рефлекс d=0,2338 нм). Кроме этого наблюдается снижение интенсивности рефлексов, принадлежащих оксиду (100% рефлекс d=0,2550 нм) и оксинитриду

алюминия (100% рефлекс $d=0,2695$ нм). Вероятнее всего, в процессе спекания металлический алюминий переходит в нитрид алюминия.

На рис. 4.1 в представлена рентгенограмма керамики из продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, полученной при $T=1600^{\circ}\text{C}$. По данным РФА состав керамики по фазовому составу не отличается от состава керамики полученной при более низкой температуре, и представлен основными фазами: AlN (JCPDS 25-1133), $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (JCPDS 36-0050), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 46-1212).

На рисунке 4.1 г представлена рентгенограмма керамики из продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, при $T=1650^{\circ}\text{C}$. По данным РФА, состав керамики представлен основными фазами: AlN (JCPDS 25-1133), $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ (JCPDS 36-0050), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 46-1212). На рентгенограммах видно, что интенсивность рефлексов, соответствующих оксиду и оксинитриду алюминия, снижается, но незначительно, а интенсивность рефлексов, соответствующих нитриду алюминия, растет.

Аналогичные исследования проводились и для керамики на основе продуктов горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3.

На рисунке 4.2 представлены данные рентгенофазового исследования керамики на основе продуктов сгорания промышленного порошка циркония.

Условия синтеза (температура, давление и время спекания) были аналогичными.

По данным РФА состав продуктов сгорания промышленного порошка циркония представлен следующими основными фазами: ZrN (JCPDS 35-0753), Zr (JCPDS 05-0665), ZrO_2 (JCPDS 13-0307) - бадделит.

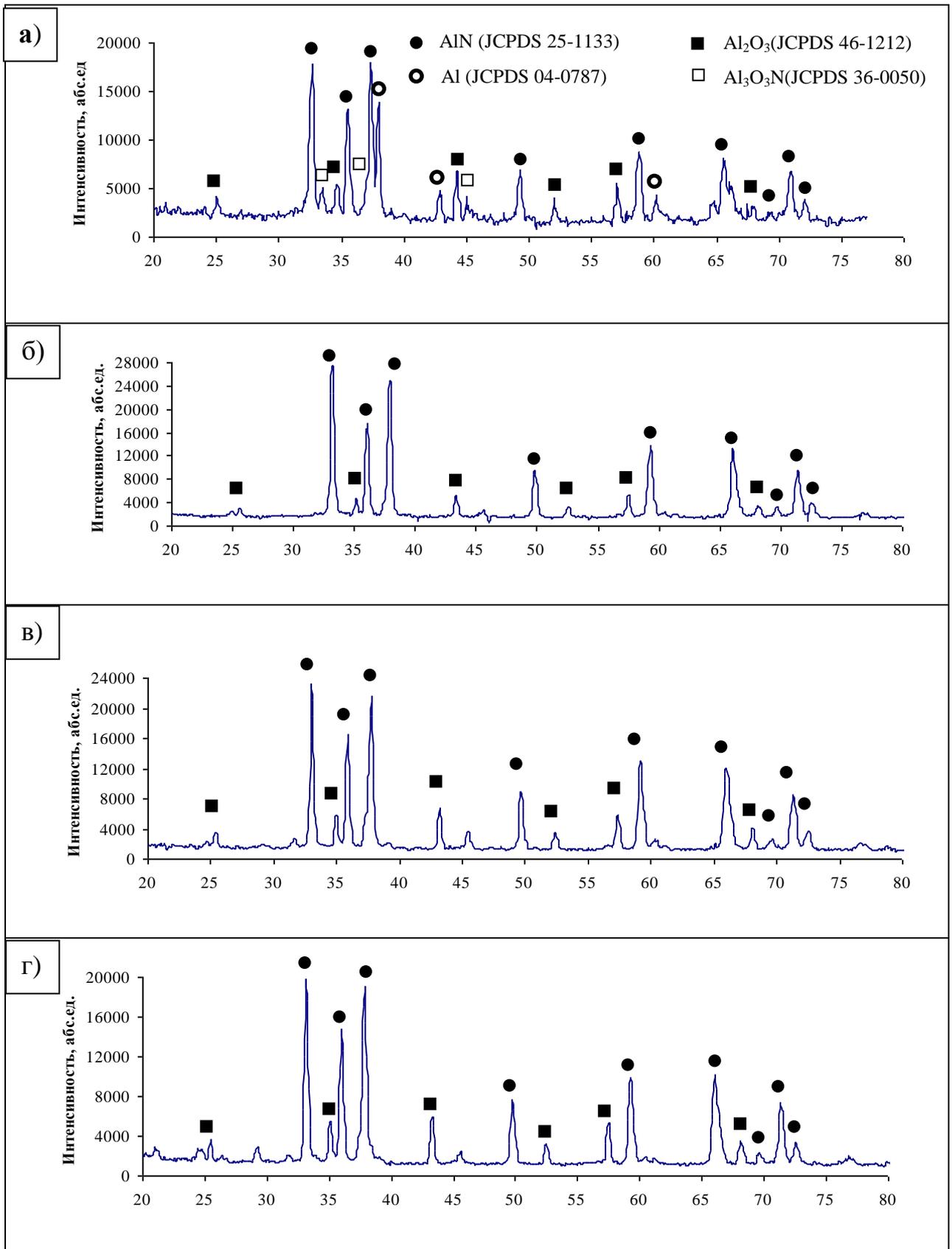


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы а) продуктов сгорания промышленного порошка алюминия марки ПАП-2 в воздухе б) керамики на основе продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, после спекания при $T=1550^{\circ}\text{C}$, в) керамики на основе продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, после спекания при $T=1600^{\circ}\text{C}$, г) керамики на основе продуктов сгорания порошка алюминия в воздухе, после спекания при $T=1650^{\circ}\text{C}$

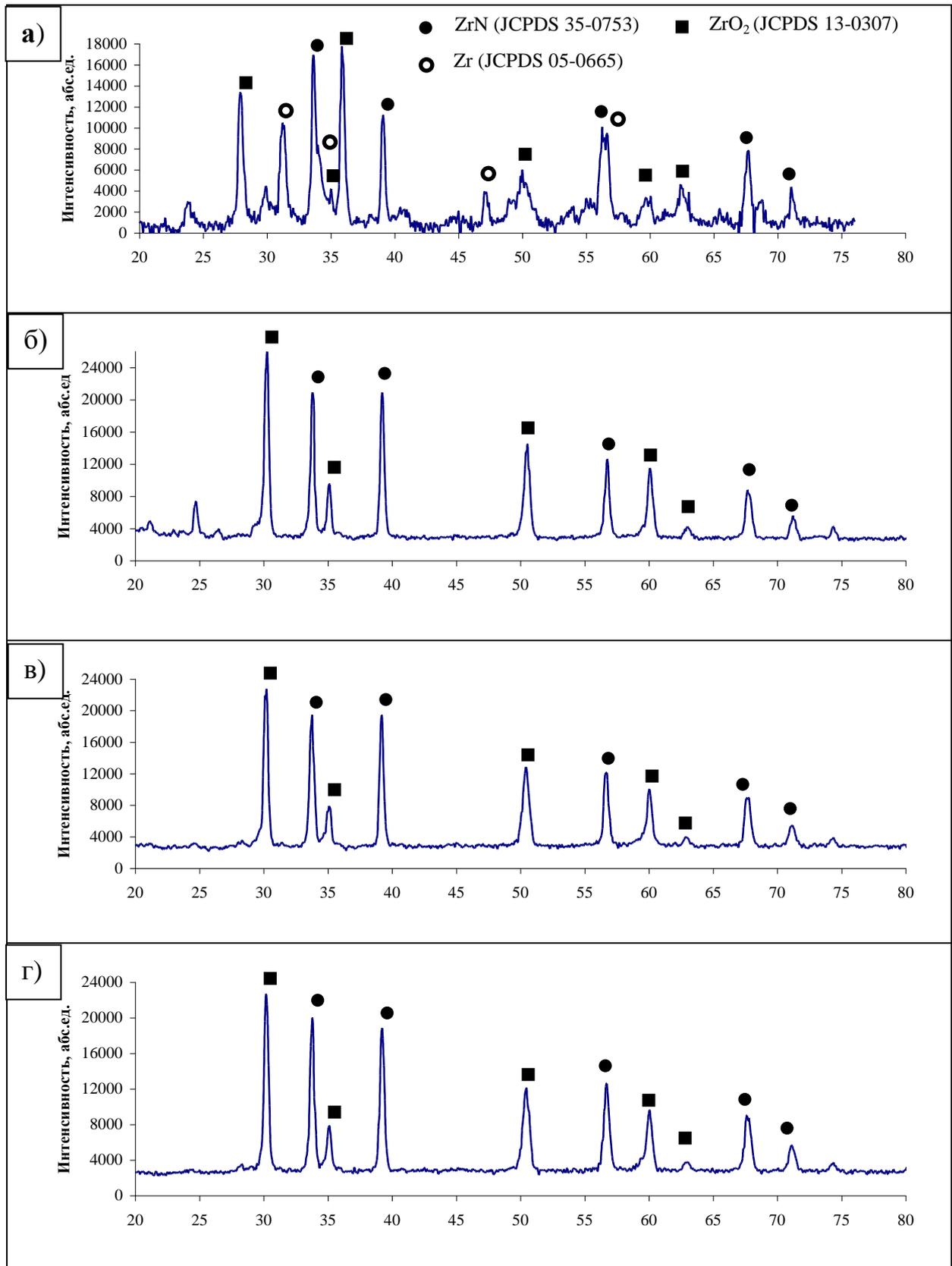


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы а) керамического порошка – продукта горения промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3 в воздухе б) керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3 после спекания при $T=1550^{\circ}\text{C}$, в) керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3 после спекания при $T=1600^{\circ}\text{C}$, г) керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3 после спекания при $T=1650^{\circ}\text{C}$

Для керамических материалов уже при $T=1550^{\circ}\text{C}$ на рентгенограммах (рис 4.2 б) не наблюдалось рефлексов, соответствующих металлическому цирконю (100% рефлекс $d=0,2338$ нм). Вероятнее всего, он, как и алюминий, реагирует с азотом с образованием нитрида циркония.

По данным рентгенофазового анализа при увеличении температуры не происходит значительных изменений

При спекании наблюдается изменение формы оксида циркония. В исходном керамическом порошке оксид циркония представлен ZrO_2 (JCPDS 13-0307)- бадделит, а в керамике он переходил в гексагональную форму ZrO_2 (JCPDS 37-0031), что связано с ее повышенной устойчивостью при высоких температурах.

Для определения вещества - источника, из которого образуется нитрид алюминия при горячем прессовании, была приготовлена и исследована механическая смесь, состоящая из AlN 50 мас.% и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 50 мас.%, спрессованная в таких же условиях (температура, давлении, времени спекания).

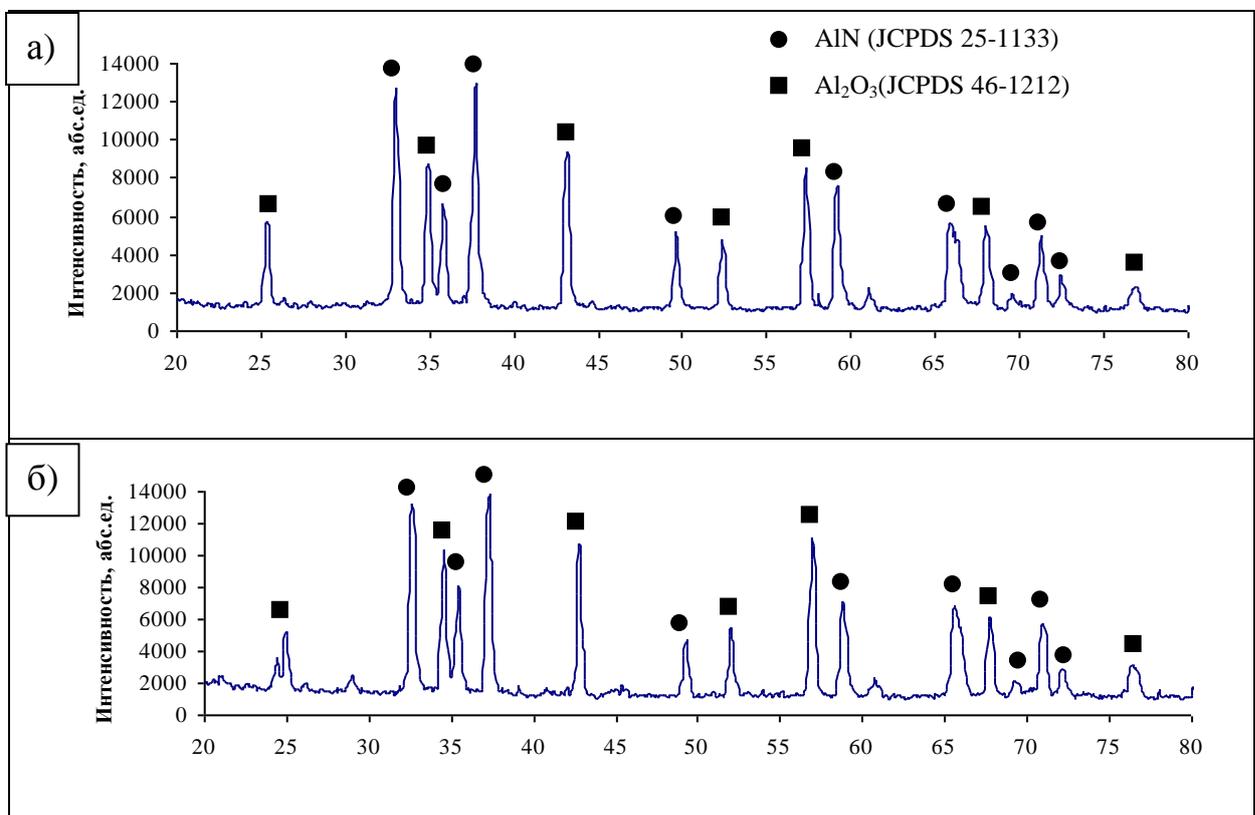


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы керамики состоящей из 50 мас.% AlN и 50 мас.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ а) исходная, б) после спекания при $T = 1650^{\circ}\text{C}$

На рисунке 4.3 представлена рентгенограмма данной исходной смеси и керамики при $T=1650^{\circ}\text{C}$.

По данным РФА состав керамики представлен фазами: AlN (JCPDS 25-1133), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 46-1212). Исследования показали, что механическая смесь в процессе горячего прессования не претерпевала никаких фазовых превращений. Состав спеченной керамики соответствовал составу исходной смеси.

Полученные образцы отличались хрупкостью, было видно, что процесс спекания прошел очень плохо при таких условиях (температура и время, давление)

Для получения сравнительных характеристик была получена керамика методом ГИП из порошка нитрида алюминия, полученного печным способом. На рисунке 4.4 представлена рентгенограмма керамики.

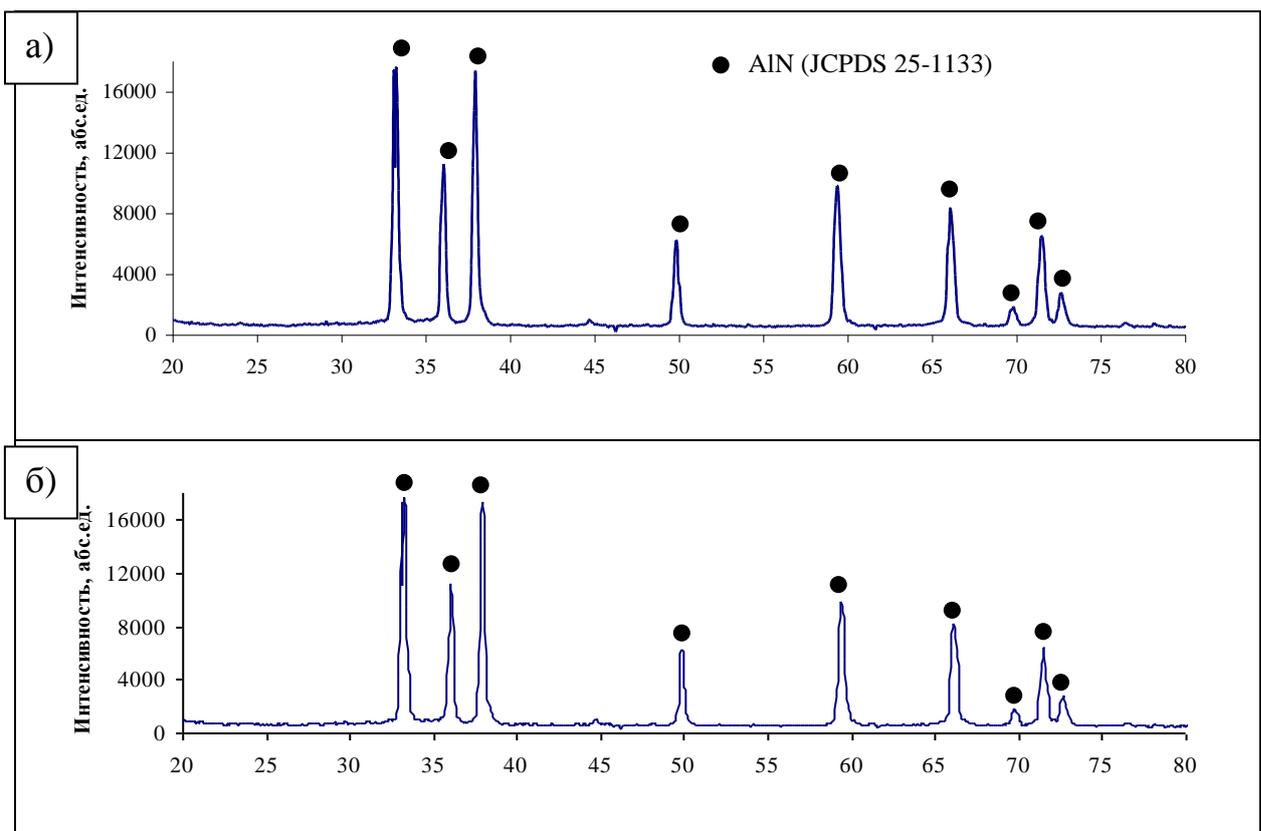


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма а) исходный порошок нитрида алюминия, б) керамики из порошка нитрида алюминия после спекания при $T=1650^{\circ}\text{C}$

Электронно-микроскопические фотографии поверхности шлифов керамики, полученной из различных исходных порошков горячим

прессованием при температуре 1600°C , приведены на рисунке 4.5. Дефектность поверхности керамики в виде трещин и крупной зернистости выражена на фотографиях (рис.4.5 б, в). В то же время поверхность шлифов керамики на основе продуктов сгорания порошков алюминия и циркония является более гладкой, что свидетельствует о наличии однородной плотноспеченной структуры.

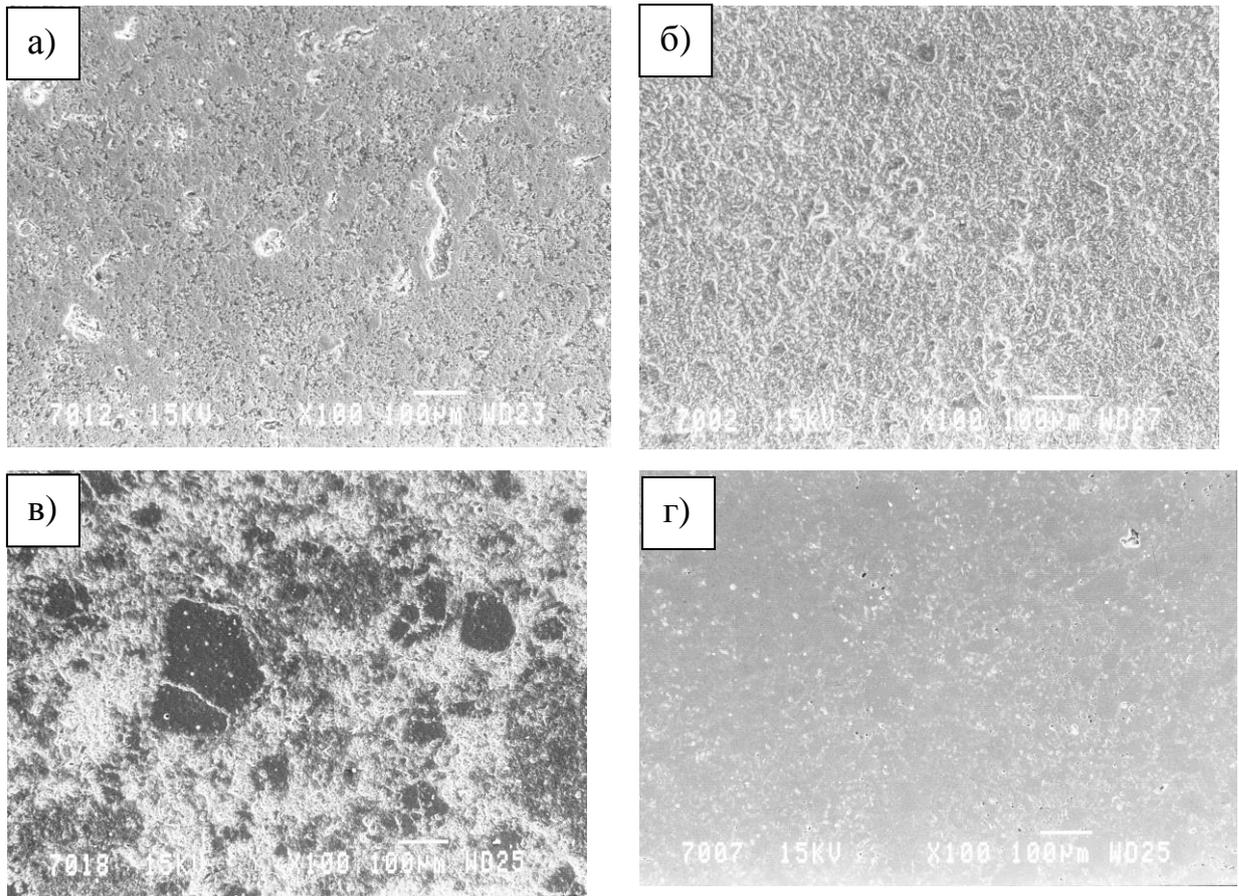
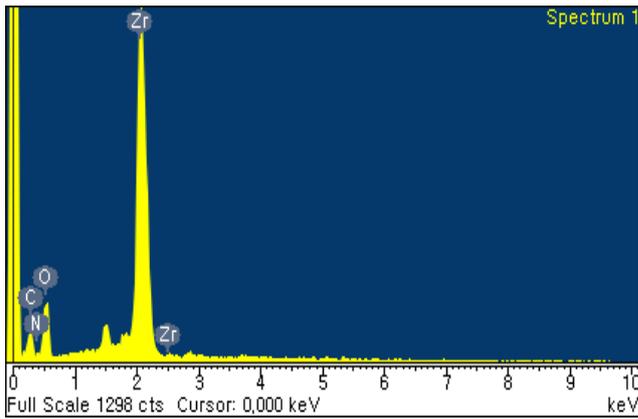


Рисунок 4.5 – Микрофотографии поверхности шлифов керамики ($\times 100$), полученной горячим прессованием при $T=1600^{\circ}$ из: а) продуктов сгорания порошка алюминия марки ПАП-2, б) нитрида алюминия печного синтеза, в) механической смеси порошков оксида алюминия и нитрида алюминия печного синтеза, г) продуктов сгорания порошка циркония марки ПЦрК-3

Для керамики из продуктов сгорания промышленного порошка циркония марки ПЦрК-3, были получены микрофотографии и определен элементный состав (рис. 4.6).



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

Рисунок 4.6 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр и результаты элементного анализа шлифа поверхности керамики после горячего прессования продуктов сгорания порошка циркония ($T = 1600^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{мин}$)

На рисунке 4.7 приведена микрофотография поверхности керамики на основе продуктов сгорания порошка циркония. На фотографии при увеличении в 3000 раз, позволяющем выделить в структуре объекты менее 1 мкм, границы зерен фрагментов неразличимы, что свидетельствует о высокой степени уплотнения и однородности керамики после спекания.

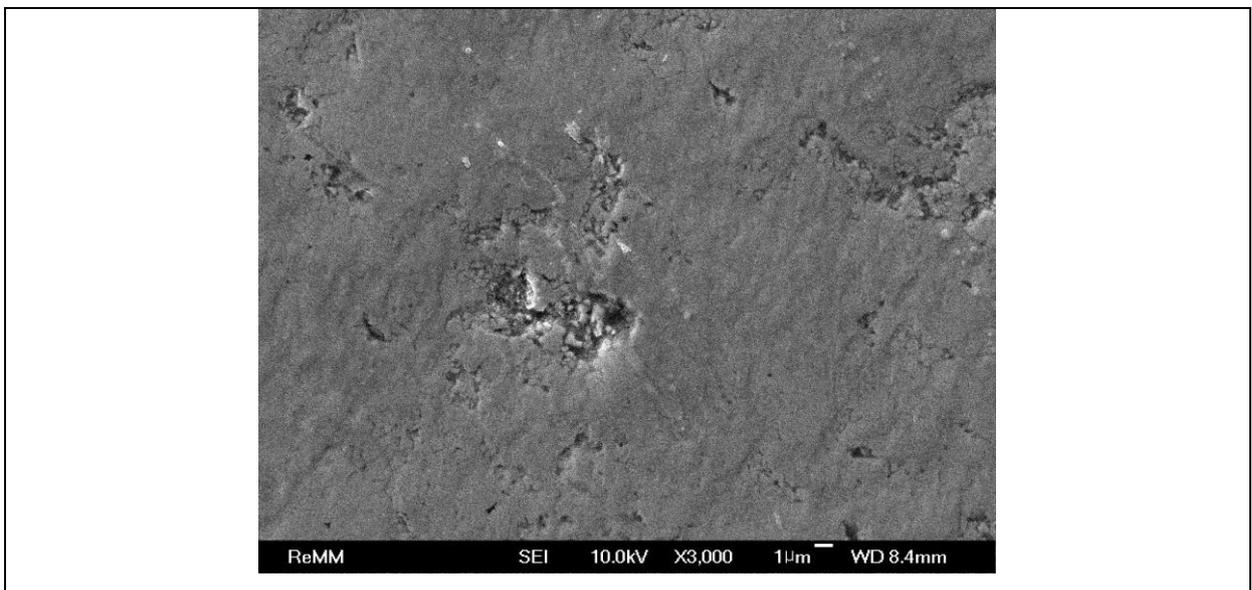


Рисунок 4.7 – Микрофотография ($\times 3000$) поверхности шлифа керамики из продуктов сгорания порошка циркония

4.3. Определение свойств полученной керамики

4.3.1 Определение микротвердости полученных керамических образцов

Микротвердость определяли по стандартной методика на приборе ПТМ-3 (среднее из 10 определений). Результаты определения представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Микротвердость керамических образцов полученных на основе продуктов сгорания промышленных порошков

№	T ⁰ C	Микротвердость Нv ₁₀₀ МПа			
		ПАП-2	ПЦрК-3	Нитрид алюминия (эталон)	Нитрид циркония (эталон)
1	t=1550	-	8574	12000	20000
2	t=1600	-	12148		
3	t=1650	7100	17650		

Из результатов определения микротвердости можно сделать вывод, что керамика, полученная методом горячего изостатического прессования из продуктов сгорания промышленного порошка циркония, имеет высокий показатель микротвердости.

4.3.2 Определение трещиностойкости полученных керамических образцов

Определение трещиностойкость проводили на микротвердомере ПТМ-3, с помощью пирамиды Кнупа. Нагрузка, приложенная на индентор, составляла 11-16 атмосфер. После чего с помощью микроскопа «Zeiss» замерялась длина трещины. Расчет велся по формуле

$$K_{Ic} = 0,085 \cdot P/C^{3/2} \quad ()$$

где: P- нагрузка приложенная на индентор,

C- длина трещины.

Трещины растут за счет фрагментации зерен, т.е. их разворота.

При данных условиях трещиностойкость керамики на основе продуктов сжигания порошка циркония изменяется в пределах 5,5-6,5 МН/м^{3/2}

4.4 Практическое применение синтезированных материалов

Полученные в работе керамические материалы состава $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ использованы в качестве подложек для электрических схем, эксплуатирующихся в условиях высоких температур ($200-800^\circ\text{C}$), вместо импортных материалов.

Материалы состава ZrN-ZrO_2 , обладающие высокой твердостью и плотностью опробованы в качестве режущего инструмента для буровых работ вместо традиционных используемых композитов WC-WMo .

Акты апробации материалов прилагаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор благодарит научных руководителей к.т.н., доцента Громова А.А., д.т.н., профессора Верещагина В.И. за помощь в работе. Автор также благодарит научного консультанта д.ф.-м.н. зав. лаб.14 НИИ ВН при ТПУ Ильина А.П., д.т.н., профессор каф ТС ХТФ ТПУ Хабас Т.А., за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения; сотрудников ФНПЦ "Алтай" Громова А.М, Бычина Н.В.. за помощь в проведении электронно-микроскопического анализ. Весь коллектив кафедры технологии силикатов ТПУ.

ВЫВОДЫ

4. Характерной особенностью горения промышленных порошков алюминия, титана и циркония в воздухе является стадийность: последовательные стадии диффузионного окисления поверхности частиц металла (медленная стадия) и жидко- или газофазное горение (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов - газообразных субоксидов металлов, из которых образуются и стабилизируются нитриды в виде основных фаз в продуктах сгорания (максимально: AlN 69 мас.%; Al₃O₃N 89мас.%; TiN 88 мас.%, ZrN 90 мас.%).
5. Применение промышленных порошков алюминия, титана и циркония для синтеза нитридов и оксинитридов путем сжигания в воздухе при атмосферном давлении позволяет получить продукт с содержанием нитридных фаз не ниже, чем для продуктов сгорания сверхтонких порошков.
6. Параметры активности промышленных порошков металлов при окислении и горении в воздухе увеличиваются в ряду Al→Ti→Zr и коррелируют с теплотами образования оксидов (нитридов) металлов.
7. Технологическая схема производства керамики на основе продуктов синтеза нитридных керамических материалов сжиганием металлов включает следующие операции: сжигание промышленных порошков металлов, измельчение продуктов и их горячее прессование; новые технологические решения – это использование свободнонасыпанных порошков металлов, использование воздуха в качестве азотсодержащего реагента, использование горячего прессования в среде азота продуктов сжигания при T=1550-1650°С и времени обработки 30 мин. для получения спеченных образцов; оптимальные условия процесса сжигания – массы свободнонасыпанных порошкообразных образцов, обеспечивающие определенное сочетание условий синтеза; использование воздуха в качестве источника азота.

8. Для получения максимального выхода целевого продукта оксинитрида алюминия – (89 мас.% $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$) при синтезе сжиганием исходные смеси должны содержать 60-70 мас.% промышленных порошков алюминия в смеси с γ – оксидом алюминия.
9. Использование продуктов синтеза сжиганием промышленных порошков металлов в воздухе позволяет получать из них новые керамические материалы в системах «Zr-O-N» и «Al-O-N». Микротвердость полученных материалов на основе нитрида циркония составляет 17680 МПа, на основе нитрида алюминия 7100 МПа
10. Наличие остаточных металлов в продуктах сгорания промышленных порошков позволяет сформировать промежуточные слои между оксидными, оксинитридными и нитридными кристаллитами в процессе горячего прессования, и получить керамику $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ с плотностью 99 % от теоретической.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан В.В. Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов / В.В. Ан Дисс...к.т.н. Томск: – 1999. – С. 160.
2. Ильин А.П. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.
3. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов – К.: Наукова думка. 1969. – С. 371.
4. Патент 1654258 Россия. МКИ⁵ 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.
5. Н. Shinji. Образование AlN при карботермическом восстановлении Al₂O₃ в токе азота / Н. Shinji, М. Tetsuya, I. Tsutomu, О. Masayoshi, G. Katayama, Hiroshi // J. Jap. Inst. Metals. – 1989. – 53. – №10. – С.1035 – 1040.
6. O'Donnel R.G. Механизм превращения Al₂O₃ в AlN через карботермальный синтез / R.G. O'Donnel, В. Trygy // Micron. – 1994. – Vol.25. – №6. – С.575–579.
7. Кампос–Лориц Д. Ускоренное фторидами азотирование кремния / Д.Кампос–Лориц, С.П. Хаулетт, Ф.Л. Рилей, Ф. Юсаф // Industria Minera. – 1976. – Vol.18. – № 163. – P.19 – 28.
8. S. Hirai. Несколько подтверждений образования AlN при одновременном восстановлении Al₂O₃ и взаимодействии с азотом / S. Hirai, Т. Miwa, Т. Iwata, Н.К. Katayama // J. Jap. Inst. Metals. – 1990. – 54. – №2. – С.181–185.
9. Заявка 1160812 Япония. МКИ⁴ С01 В 21/072. Получение порошка AlN.
10. Заявка 2307813 Япония. МКИ⁵ С 01 В 21/072. Получение порошка AlN.
11. Патент 5279808 США. МКИ⁵ С 01 В 21/072. Получение порошкообразных нитридов металлов.

12. Патент 4975260 США. МКИ⁵ С 01 В 21/06. Способ получения порошка нитрида металла / Jmai Jshii, Sueyoshi, Hiraо Toshiba ceramics Co. Ltd.– № 3333223; Заявлено 05.04.89; опубл. 04.12.90; НКИ 423/412.
13. Заявка 2116616 Япония. МКИ⁵ С 01 В 35/14. Получение порошкообразной смеси нитридов бора и алюминия / Косида Такахиса; Кавасаки Сэйтэцу к.к.– № 63–266126; Заявлено 24.10.88; Оpubл. 01.05.90 // Когай токке кохо. Сер. 3(1). 1990. 26. С.83–87.
14. Заявка 1145310 Япония. МКИ⁴ С 01 В 21/072. Получение УДП AlN высокой чистоты / Тада Киеси, Иосимото Эйдзи, Китамура Акно, Сева аруминуму к.к.– № 62–304361; Заявлено 30.11.87; Оpubл. 07.06.89 // Когай токке кохо. Сер. 3(1). – 1989. – 37. – С.73 – 76.
15. Заявка 1141808 Япония. МКИ⁴ 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; Оpubл. 02.06.89 // Когай токке кохо. Сер. 3(1). – 1989. – 36. – С.39–42.
16. Заявка 2283605 Япония. МКИ⁴ С 01 В 21/072. Непрерывный способ получения порошка AlN.
17. Патент 2064366 Россия. МКИ⁴ В 22 F 1/00. Способ азотирования порошка / С.А. Ревун, Е.Л. Муравьева № 94029220/02; Заявлено 04.08.94 // Изобретения. – 1996. – № 21. – С.173.
18. Шишковский В.И. Получение УДП тугоплавких нитридов и карбидов в плазме высокочастотного разряда / В.И.Шишковский, Ю.Д. Копытин, Н.Е Губайдуллин // Межрегиональная конференция "Ультрадисперсные материалы и наноструктуры". Красноярск: КГТУ. – 1996. – С.56– 57.
19. Вискоков Г.П. Плазмохимический синтез тонкодисперсных AlN, Si₃N₄ и Al₂O₃ для микроэлектроники / Г.П. Вискоков // Известия АН Латв. ССР Серия "Химия". – 1989. – №5. – С. 25.
20. Jru Z.P. Синтез порошка AlN в плазменном реакторе с тремя факелами / Z.P. Jru, E. Pfende, // ISPC– 9: 9–th Int. Symp. Plasma Chem. Pugnochiuso. Sept.. 9– 8. 1989. Symp. Proc. – Vol. 2. – 1989. – С. 675– 680.

21. Holt J.B. The Fabrication of SiC, Si₃N₄ and AlN by Combustion Synthesis / J.B. Holt, Z.A. Munir // Ceram. Comp. Engines: Proc. 1st Int. Symp.. Hakone. Oct.. 17–19. 1983. London; New York. – 1986. – С. 721–728.
22. Marin– Airal R. СВС при высоком давлении / R. Marin– Airal, J.C. Tedenac, M. Bockowsky, M.C. Dumer, // Ann. Chem. (Fr). – 1995. – Vol. 20. – № 3 – 4. – P.169 – 180.
23. Патент 4806330 США. МКИ⁵ С 01 В 21/06. Получение AlN высокой чистоты.
24. Образование и характеристика аморфного порошка AlN и прозрачной пленки AlN методом химического осаждения из газовой фазы // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – 74. – №6. – С.1331–1349.
25. Заявка 94000938/13 Россия. МКИ⁵ С01 В 21/072. Способ получения порошка AlN / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, С.Н. Махонин и др.; Заявлено 11.01.94; УДК 621.762 // Изобретения. – 1995. – №17. – С.40.
26. Патент 1696385 СССР. МКИ⁵ С 01 В 21/068. Способ получения нитрида кремния / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Л.С. Попов и др. № 4422423126; Заявлено 24.05.88 // Открытия. Изобретения. – 1991. – № 45. – С.86.
27. Физикохимия ультрадисперсных систем / Материалы IV Всеросс. Конференции. Обнинск. 29 июня – 3 июля 1998. – М.: МИФИ. – 1998. – С.303
28. Мартынюк М.М. Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева / М.М. Мартынюк, В.И. Цапков, О.Г. Пантелейчук, И. Каримходжаев // Препринт Ун–та Дружбы народов им. П. Лумумбы. – М. – 1972. – С. 130
29. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов // Пер. с англ. Г.С. Петелиной, С.И. Троянова – М.: Мир. – 1969. – С. 432.
30. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс // – М.: Metallurgia. – 1965. – С. 365.

31. Окисление металлов // Под. ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия. – Т.1. 1968. – Т.2. – 1969.
32. Похил П.Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.В. Фролов, В.С. Логачев, А.И. Коротков – М.: Наука. – 1972. – С.
33. Мальцев В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров, – М.: Химия. – 1977. – С.234.
34. Merzhanov A.G. Self- Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search Findings, Proc. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / A.G. Merzhanov // VCH Publishers. – 1990. – P. 1–53.
35. Иванов Г.В. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных порошков металлов. / Г.В. Иванов, Н.А. Яворский, Ю.А. Котов // Докл. АН СССР. – 1984. – Т 272.
36. Боровинская И.П. СВС– керамика: синтез, технология, применение / И.П. Боровинская // Инженер, технолог, рабочий. – 2002. – 6. – С. 28–35.
37. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия. – 1978. – 11. – С. 42–45.
38. Химия синтеза сжиганием / Под. ред. Коидзуми. Перевод с япон. – М. Мир, – 1998. – С. 247
39. А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник // Под. ред. акад. Колотыркина Я.М. М.: Химия. – 1983. – 224 С.
40. А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник // Под. ред. акад. Колотыркина Я.М. М.: Химия. 1983. 224 С.
41. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия / Физика горения и взрыва. 1983. №3. С.22-29.

42. Сычев А.Е, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е Сычев, А.Г Мержанов // Успехи химии. –2004. –Т. 73. –№ 2. –С 157-170.
43. Алямовский С.И. Оксикарбиды и оксинитриды металлов III группы / С.И. Алямовский, Г.П. Швейкин // М.: – 1965. – С.
44. Carole D. Effect of Carbon Addition on High Pressure Combustion Synthesis Between Titanium and Nitrogen/ D.Carole, N.Frey, J.C Tedenac., R.M Marin-Ayral. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. – 2004. – Vol. 13. – № 1. – P. 13-22.
45. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов– Томск: Изд–во Том. Ун–та. – 2002. – С. 154.
46. Давыдов С.Ю. Оценки параметров нитридов элементов третьей группы: BN, AlN, GaN и InN / С.Ю. Давыдов // Физика и техника полупроводников. –2002. Т. 36. –Вып. 1. –С. 45-47.
47. д.л.
48. Колобнев И.Ф. Газы в алюминиевых сплавах. / И.Ф. Колобнев, М.Б. Альтман, – М.: Изд–во АН СССР. – 1948. – С. 345.
49. Воронов С.М. Газы в алюминиевых сплавах и методы дегазации расплавов / С.М. Воронов. ОНТИ. – М.: – 1938. – С. 10.
50. Ключко Ю.А. / Ю.А. Ключко // ЖПХ. – 1941. – 14. – С. 84.
51. Андреева Т.В. Теплофизика высоких температур/ Т.В. Андреева – 1964. – №2. – С. 829.
52. Geffrey G.A. / G.A.Geffrey, G.S Parri // J. Chem. Phys. – 1955. – 22. – P. 201.
53. F.J.-M. Haussone. Review of Synthesis Methods for AlN / Haussone F.J.-M. // Materials and Manufacturing Processes. 1995. Vol.10. #4. P. 717-755.
54. Long G.. / G. Long. L.M. Foster // – J. Electrochem. Soc.. – 1962. – 109. – P. 1176.
55. Лютая М.Д. / М.Д. Лютая, В.Ф. Буханевич // ЖНХ. – 1962. – 7. – С.2487.

56. Mellor I.W. Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry / I.W. Mellor // – 1928. – 8. – P. 111.
57. Renner T. / T. Renner // Z. anorg. Chem. – 1959. – 298. P.– 22.
58. Long G. / G. Long, L Foster // J. Amer. Ceram. Soc.. – 1959. – 42. – P. 53.
59. Palty A. / A. Palty, H. Margolin, I. Nielsen // Trans. Amer. Soc. Metals. – 1954. – 46. – P. 312.
60. Вайнштейн Э.Е. / Э.Е. Вайнштейн, Ю.Н. Васильев // – ДАН СССР. – 1957. – 114. – С. 53.
61. Жураковский Е.А. / Е.А. Жураковский, Э.Е Вайнштейн // – 1959. – 129. – С. 2669.
62. Жураковский Е.А. / Е.А. Жураковский, В.П Дзегановский // Порошковая металлургия. – 1964. – 5. – С. 57.
63. Агеев Н.В. / Н.В. Агеев, М.С. Модель // ЖНХ. – 1958. – 3. – С. 1439.
64. Уманский Я.С. Карбиды твердых сплавов / Я.С Уманский // Металлургиздат. – М.. – 1947. – С.321.
65. Самсонов Г.В. / Г.В. Самсонов, Т.С Верхоглядова // ДАН УССР – 1961. – 2. – С. 617.
66. Самсонов Г.В. / Г.В. Самсонов, В.Б Рукина // ДАН УССР – 1957. – 3. – С. 247.
67. Самсонов Г.В. / Г.В.Самсонов, Г.А. Ясинская, Э.А Шиллер // Огнеупоры. – 1961. – 7. – С. 335.
68. Fichter F. / F. Fichter, C. Scholly // Heiv. Chem. Acta. – 1920. – 3. – P. 164.
69. GmelinsHandbuch. 41 «Titan». – 1951. – 5. – 278.
70. Самсонов Г.В. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов / Г.В. Самсонов, В.С. Нешпор // Изд–во АН УССР. – К.: – 1958. – 5. – P. 3.
71. Заявка 94000938/13 Россия. Способ получения порошка AlN / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, С.Н. Махонин и др. // Изобретения. -1995. № 17. –С. 40.

72. Загоржевский В.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси $Al+AlN$ / В.В.Загоржевский, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1340-1350.
73. Самсонов Г.В. / Г.В.Самсонов, Т.С. Верхоглядова // – Журнал структур. хим. – 1961. – 2. – С. 617.
74. Львов С.Н. / С.Н. Львов, В.Ф. Немченко, Г.В. Самсонов / – ДАН СССР. – 1960. – 135. – С. 577.
75. Самсонов Г.В. / Г.В. Самсонов, Н.К. Голубев.// – ЖФХ. – 1956. – 30. – С. 1258.
76. Федосеев И.В. / И.В. Федосеев, О.Г. Немкова // – ЖФХ. – 1962. – 7. – С. 980.
77. Munster A. /A. Munster// *Angew. Chem.*. – 1957. – 69. – P. 281.
78. Леве Н.Ф. / Н.Ф. Леве, А.Б. Юревич// Зав. лаб. – 1940. – 9. – С. 957.
79. Schafer H. / H.Schafer, W.Furh // *Z. fnorg. Chem.* – 1962. – 319. – P. 52.
80. Guiadner W.. / W. Guiadner L.Wooten // *Trans. Electrochem. Soc.*. – 1948. – 93. – P. 223.
81. Juza R. / R. Juza // *Z.. anorg. Chem.* – 1941. – 248. – P. 118.
82. Juza R. / R. Juza, A.Rabenau // *Z.. anorg. Chem.* – 1964. – 332. – P. 118.
83. Самсонов Г.В. / Г.В. Самсонов Т.С. Верхоглядова // – ДАН УССР – 1962. – 1. – P. 48.
84. Hoch M. / M. Hoch, D. Dingley, H.Johnston // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – 77. – P. 298
85. Смагина Е.И.. / Е.И. Смагина, В.С. Куцев, Б.Ф. Ормонт // ДАН СССР – 1957. – 115. – P. 354.
86. Drsvnieks A. / A. Drsvnieks // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – 72. – 351.
87. Mallet M. / M. Mallet J. Belle V.Cleland // *J. Electrochem. Soc.*. – 1955. – 101. – P. 1.
88. Смагина Е.И. / Е.И. Смагина В.С. Куцев Б.Ф. Ормонт // :ЖФХ. – 1960. – 34. – С. 2328.
89. Beker T.W. / T.W.Beker // *Acta. Cryst.*. – 1958. – 11. – P. 300.

90. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов. Металлургиздат. – М.: – 1963.
91. Самсонов Г.В. Технология цветных металлов. / Г.В. Самсонов, В.С. Нешпор // Научные труды Московского ин-та цветных металлов и золота им. М.И. Калинина. Металлургиздат. – М.: – 1958. – 29. – С. 631.
92. Гузеев В.В. Синтез азотсодержащих тугоплавких соединений методом СВЧ в грубодисперсных системах / В.В. Гузеев, Г.В. Добрикова / в кн. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез». Томск: Изд-во ТГУ. – 1991. – С. 171 – 178.
93. Попова О.И. Труды семинара по жаростойким материалам / О.И. Попова Г.К. Кабанник // Изд-во АН УССР. – К.: – 1961. – 6. – С. 64
94. Самсонов Г.В. Металлургия и топливо / Г.В. Самсонов, Л.В. Страшинская, Э.А. Шиллер // Изд-во АН СССР. – 1962. – 5. – С.174.
95. Guldransen E. / E.Guldransen, K.Andrew // J. Metals – 1949. – 187. – P. 741/
96. Шишковский В.И. Получение УДП тугоплавких нитридов и карбидов в плазме высокочастотного разряда / В.И. Шишковский, Ю.Д.Копытин, Н.Е. Губайдуллин // Межрегиональная конференция "Ультрадисперсные материалы и наноструктуры". Красноярск: КГТУ. 1996. с. 56- 57.
97. Патент 2064366 Россия. Способ азотирования порошка / С.А. Ревун, Е.Л. Муравьева. // Изобретения. 1996. № 21. с. 173.
98. Кабышев А.В. Влияние активирующих спекание добавок на диэлектрические свойства алюмонитридной керамики / Кабышев А.В., Лопатин В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - - 1990. – Т. 26. № 2. – С. 418-422.
99. Алямовский С.И. / С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Гельд // Неорганические материалы – 1969 – Т.5. – С. 1210–1213.
100. Панасюк А.Д. Закономерности смачивания материалов на основе нитрида алюминия никелевыми сплавами / А.Д. Панасюк, И.П. Нешпор, Л.И. Струк / Порошковая металлургия (Киев). – 1993. № 11-12. с. 73-77.

101. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды / Э. Стормс // – М.: Атомиздат 1970. – С.304.
102. Чернецкая М.Д. Керамика из нитрида алюминия / М.Д. Чернецкая, И.Г. Кузнецова // Стекло и керамика. –2003. –№ 10. –С. 29-30.
103. Химическая энциклопедия. Т1. М.: Советская энциклопедия. –1988. – С. 623
104. Новое в химической фиксации азота. Пер. с англ./ Под. ред. Чатта Дж., Камара Пины Л., Ричардса Р. М.:Мир. –1983. – С. 304.
105. Ильин А.П. Особенности взаимодействия малых частиц металлов с реагентами / А.П.Ильин, А.П. Ляшко, Т.А. Федущак, А.Е. Барбашин // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 2. – С. 37-42.
106. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для ВУЗов. М.: Химия, 1989. 464 с.
107. Алямовский С.И. / С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Гельд // Труды ин-та химии УНЦ АН СССР – 1973. – В.25. – С. 15–18.
108. Алямовский С.И. / С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Гельд // Неорганические материалы – 1973 – Т.9. – С. 596–599.
109. Деревяга М.Е. Воспламенение и горение тугоплавких металлов (W, Mo, V) / М.Е. Деревяга, Л.Н. Стесик, Э.А. Федорин // Физика горения и взрыва. 1979. № 4. с. 17-29.
110. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под. ред. В.П.Глушко, в 4-х томах. М.: Наука. – 1981. – Т. 3. Кн. 1. – С. 93.
111. Зайнулин Ю.Г. / Ю.Г. Зайнулин, С.И. Алямовский, Г.П. Швейкин // Журнал Неорганической Химии – 1973 – Т.9. – С. 1210–1213.
112. Гельд Н.В. / Н.В Гельд // Труды ин-та химии УНЦ АН СССР – 1973. – В.25. – С. 21–26.
113. Алямовский С.И. Огнеупоры тугоплавкие материалы и покрытия / С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Гельд Г.П.Швейкин // Научная сессия

- совета АН СССР. Свердловск: Ин-та химии УНЦ АН СССР – 1972. – С. 88.
114. Н.В. Гельд *Металловедение* /Н.В. Гельд, Г.П.Швейкин, С.И. Алямовский // М.: Наука – 1971. – С.373–381.
115. Бахман Н.Н. Горение гетерогенных конденсированных систем / Н.Н. Бахман, А.Ф. Беляев // М.: Наука. – 1967. – С.228.
116. Гетерогенное горение (сборник). Пер. с англ. под редакцией Ильинского В.А. и Солодовского И.Н. // М.: Мир. – 1967. – С.154.
117. Schunberg N./ N. Schunberg // *Acta Chem scand.* – 1954. – 8. – P.627–629.
118. Швейкин Г.П. Труды института химии / Г.П.Швейкин, С.И. Алямовский, Н.В. Гельд // АН СССР. – 1967. – 14. – С.23–27.
119. авпап
120. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ. 1976. – С. 232.
121. X-ray diffraction data card, ASTM.
122. Аппарат рентгеновский ДРОН – 3М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 1978. 128 С.
123. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1966. 180 С.
124. Данилевский К.С., Сведе–Швец Н.И. Высокотемпературные термодпары. М.: Metallurgia. 1977. 232 С.
125. Гордов А.Н. Основы пирометрии . М.: Metallurgia. 1971. 447 С.
126. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 218 С.
127. Инструкция к дериватографу MOM фирмы Paulik–Paulik–Erdey системы Q– 1500 D. 135 С.
128. Яблуновский Г.В. Использование метода дериватографии в исследовании УДП / Г.В. Яблуновский // Получение, свойств и применение энергонасыщенных УДП металлов и их соединений: Тезисы докладов Российской конференции. Томск: НИИ ВН при ТПУ. 1993. С.70.

129. Алесковский В.Б. Физико–химические методы анализа. / В.Б. Алесковский и др. // Практическое руководство. Изд.2–е, пер. и испр. Л.: Химия. –С.424
130. Климов В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. / В.А. Климов // Изд.2–е доп. М.: Химия. –1975. – С.224
131. Шведов Е.Л., Словарь – справочник по порошковой металлургии. / Е.Л. Шведов, Э.Т. Денисенко, И.И. Ковенский // Киев: Наукова Думка. – 1982. – С. 227.
132. Количественный электронно–зондовый микроанализ / Пер. с англ.// Под ред. В Скотта, Г Лава. М.: Мир. – 1986. – С. 352.
133. Sieverts A., Krumbhaar W.–Z. Phys. Chem.. – 1910. – 74. – P. 280.
134. Wilsdorf H. – Acta cryst.. – 1948. – 1. – P. 115.
135. Deniges G. – C.r. 1942. – 214. – 651
136. Ильин А.П. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем / А.П. Ильин, В.В. Ан, В.И. Верещагин // Физика горения и взрыва. – 2000. – 2. – С. 311.
137. Suzuk S. – / S. Suzuk // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. – 1953. – 74. – P. 269.
138. Palti A. / A.Palti, H. Margolin, I. Nielsen // Trans. Amer. Soc Metals. – 1954. – 46. – P. 312.
139. Уманский Я.С. Карбиды твердых сплавов. Металлургиздат. М.: – 1947.
140. Самсонов Г.В.. Уманский Я.С. Твердые соединения тугоплавких металлов. Металлургиздат. М.: – 1957.
141. В. Э. Лорян, И. П. Боровинская. О горении алюминия в азоте // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. с. 45-54.
142. Лютая М.Д. Химическая и термическая устойчивость нитридов элементов третьей группы / М.Д. Лютая, В.Ф. Буханевич // Журнал неорганической химии. – 1962. – Том VII. Вып.11. – С.2487-2494.
143. Химическая энциклопедия. – Т1. – М.: Советская энциклопедия. – 1988. – С.623.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1**Временные технические условия на порошкообразный
азотсодержащий материал на основе нитридов элементов III-IV групп**

ОКП 25714

УДК 541.16: 182

Гр. Г 06

«Утверждаю»

Проректор ТПУ по НР

Власов В.А.

" " 2006 г.

ПРЕПАРАТ "АСМ-34Т"

Срок действия с 01.03.2006

Без ограничения срока действия

Разработчики Громов А.А. _____
 Ильин А.П. _____
 Верещагин В.И. _____
 Дитц А.А. _____

Томск 2006

Характеристика продукции

Порошкообразный азотсодержащий материал **"АСМ-34Т"** на основе нитридов элементов III-IV групп предназначен для использования в качестве компонента шихты для получения керамических и металлокерамических материалов, в качестве наполнителя полимерных материалов, в качестве абразивного материала или добавок к композиционным материалам.

Состав азотсодержащего материала: порошок **"АСМ-34Т"** выпускается 4 марок и представляет собой соответственно:

- **"АСМ-34Т" (А)** - немеханическая смесь нитрида алюминия (более 60 % масс.) с оксидом алюминия (менее 30 % масс.) и металлическим алюминием (менее 10% масс.).

- **"АСМ-34Т" (Б)** - немеханическая смесь нитрида бора (более 60 % масс.) с оксидом бора (менее 30 % масс.) и элементным бором и алюминием (менее 10 % масс.).

- **"АСМ-34Т" (Т)** - немеханическая смесь нитрида титана (более 60 % масс.) с оксидом титана (менее 30 % масс.) и металлическим титаном (менее 10 % масс.).

- **"АСМ-34Т" (Ц)** - немеханическая смесь нитрида циркония (более 80 % масс.) с оксидом циркония (менее 10 % масс.) и металлическим цирконием (менее 10 % масс.).

Азотсодержащий материал **"АСМ-34Т"** обеспечивает спекание без использования плавней, ухудшающих свойства керамики и имеет сформированные переходные слои между фазами. Технические характеристики азотсодержащего материала **"АСМ-34Т"** позволяют получать образцы керамики со свойствами, регламентированными ГОСТ.

Настоящие технические условия распространяются на азотсодержащий материал **"АСМ-34Т"** (далее по тексту **"АСМ-34Т"**), представляет собой

нитриды элементов III-IV групп с добавками. Предназначается для получения спеченных материалов.

Применяется в виде готового к спеканию или дополнительно измельченного материала, обеспечивающего характеристики керамики, соответствующие ТУ.

1. Технические требования.

- 1.1. **"АСМ-34Т"** должен соответствовать настоящим техническим условиям и изготавливаться в соответствии с техническим регламентом и из тех же компонентов, которые применялись при изготовлении образцов препарата, прошедших испытания с положительными результатами.

1.1.1. По физико-химическим показателям "АСМ-34Т" должен соответствовать требованиям, указанным в таблице

Показатель	Марка А	Марка Б	Марка Т	Марка Ц
Внешний вид после длительного хранения на открытом воздухе	Однородный порошок серого цвета	Однородный порошок коричневого цвета	Однородный порошок черного цвета	Однородный порошок черного цвета
Насыпная плотность, г/см ³	1,6-1,7	1,3-1,5	1,7-1,9	2,1-2,3
Содержание соответствующего нитрида, % масс.	50-80 (AlN)	50-80 (BN)	50-90 (TiN)	50-80 (ZrN)
Содержание металла, % масс.	3-10 (Al)	10-40 (B)	3-15 (Ti)	3-20 (Zr)
Фракционный состав порошков,	Менее 63 мкм – 5-10 % масс. 63-200 мкм – 20-40 % масс. 200-2000 мкм - остальное	Менее 63 мкм – 5-10 % масс. 63-200 мкм – 20-40 % масс. 200-2000 мкм - остальное	Менее 63 мкм – 5-10 % масс. 63-200 мкм – 20-40 % масс. 200-2000 мкм - остальное	Менее 63 мкм – 5-10 % масс. 63-200 мкм – 20-40 % масс. 200-2000 мкм - остальное
S _{уд.} , г/см ³	0,8-2,0	0,8-2,0	0,8-2,0	0,8-2,0
Форма частиц	Иглы с отношением длина/диаметр не менее 3	Призматические кристаллы	Ограниченные кристаллы	Ограниченные кристаллы

1.2. Требования к сырью

1.2.1. В качестве исходных реагентов синтеза используются порошки металлов и металлоидов и воздух.

1.2.2. Для получения "АСМ-34Т" используется самораспространяющийся высокотемпературный синтез на воздухе.

1.3. Требования к упаковке и маркировке.

1.3.1. Упаковка и маркировка "АСМ-34Т" проводится в соответствии с ГОСТ.

1.3.2. Партия "АСМ-34Т" сопровождается документом, удостоверяющим соответствие качества препарата требованиям настоящих технических условий, "Сертификатом качества" с указанием:

- наименования и марки препарата;
- наименования или товарного знака предприятия-изготовителя;
- физико-химических показателей качества;
- номера партии;
- объема потребительской тары и количества препарата;
- даты изготовления;
- обозначения настоящих технических условий.

1.3.3. "АСМ-34Т" упаковывается в потребительскую герметичную тару вместимостью не более 50 кг.

1.3.4. Степень заполнения - не регламентируется

1.3.5. Перед заполнением тара должна быть сухой и чистой.

1.3.6. "АСМ-34Т" упаковывается в потребительскую тару с этикеткой, на которой содержится:

- наименование препарата,
- технические данные и назначение,
- знак "Боится воды"
- наименование организации - изготовителя.

2. Требования безопасности

2.1.1. "АСМ-34Т" относится к 4 классу пожароопасных веществ, не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен.

2.1.2. Помещение, в котором проводится работа с "АСМ-34Т" должно быть оснащено средствами пожаротушения в соответствии с требованиями, которые предъявляются к оборудованию, находящемуся в этом помещении.

2.1.3. По степени воздействия на организм человека "АСМ-34Т" относится к 4 классу опасности по ГОСТ с предельно допустимой концентрацией пыли в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 .

2.1.4. При просыпании или распылении "АСМ-34Т" не представляет опасности для человека, кроме абразивного действия.

2.1.5. В случае попадания "АНГ-2Т" на кожу необходимо удалить его промыванием под струей воды.

3. Правила приемки

3.1. "АСМ-34Т" принимается партиями. Партией считается любое количество препарата, однородного по своим показателям качества, п.

1.1.1.

3.2. Объем выборок по ГОСТ 2517 проводится в количестве не менее 1 % от объема единицы транспортной тары или партии, но не менее 2 упаковок.

3.3. При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей по нему проводятся повторные испытания пробы от удвоенной выборки. Результаты повторных испытаний распространяются на всю партию.

4. Методы испытаний.

4.1. Отбор проб проводится по ГОСТ 2517.

4.2. Внешний вид препарата после длительного хранения определяется визуально.

- 4.3. Определение насыпной плотности препарата.
- 4.3.1. Аппаратура. Весы аналитические ГОСТ 24104, мерный цилиндр с ценой деления 1 мл, воронка стеклянная с широким горлом, штатив, лапка с зажимом.
- 4.3.2. Проба порошка "АСМ-34Т" взвешивается на аналитических весах.
- 4.3.3. Воронка закрепляется вертикально на штативе таким образом, чтобы ее горло было опущено в мерный цилиндр на 1-2 см.
- 4.3.4. Проба порошка "АСМ-34Т" свободно высыпается в воронку, из которой порошок проваливается через горло в мерный цилиндр.
- 4.3.5. Объем пробы определяется визуально по заполнению цилиндра. Насыпная плотность в г/см³ определяется по формуле:

$$\rho = m/V,$$

где m - масса пробы порошка, г;

V - объем порошка в мерном цилиндре, мл.

- 4.3.6. Результаты испытаний заносятся в лабораторный журнал. Производится 5-7 измерений.

5. Транспортировка и хранение.

- 5.1. Транспортировка и хранение "АСМ-34Т" проводится в соответствии с ГОСТ.

6. Указания по эксплуатации

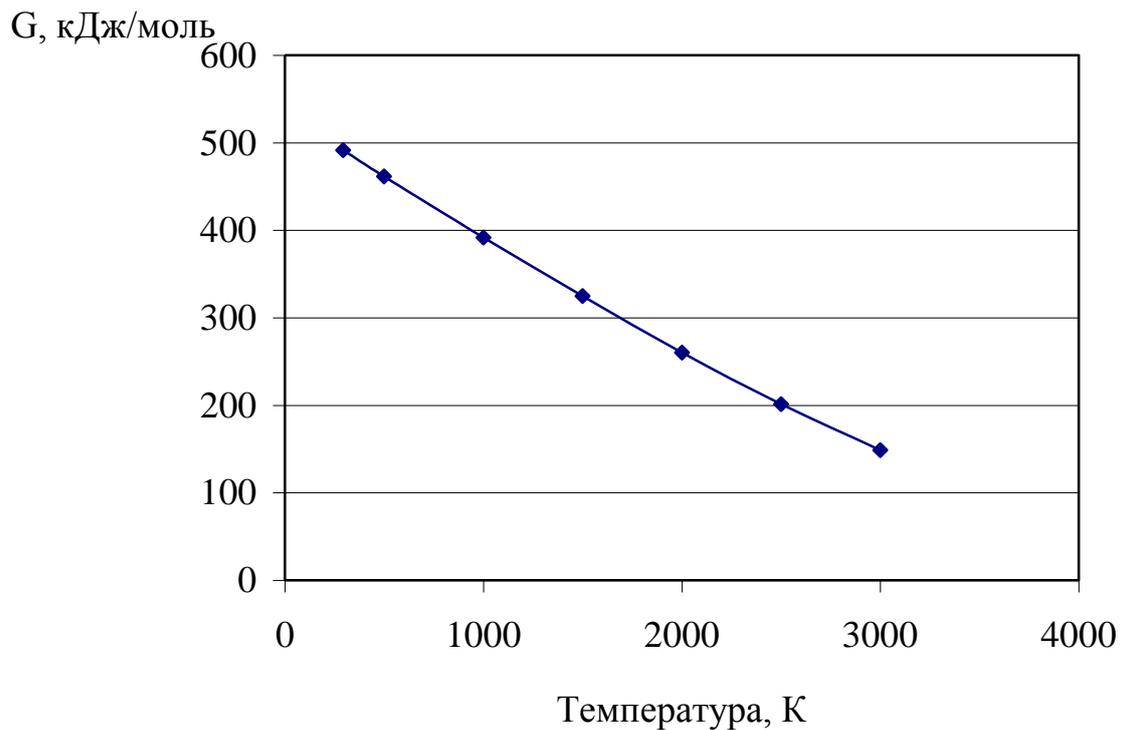
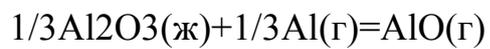
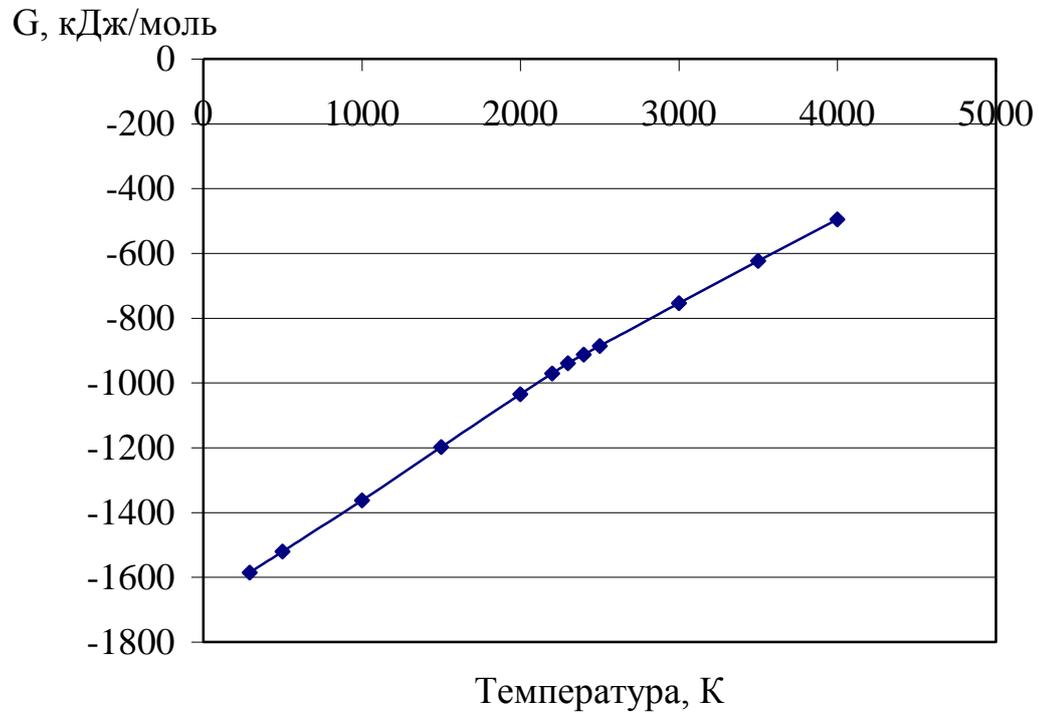
- 6.1. Расход "АСМ-34Т" для получения спеченных образцов регламентируется потребителем.
- 6.2. Получение требуемых характеристик спеченных образцов возможно при проведении процесса спекания в соответствующих условиях.

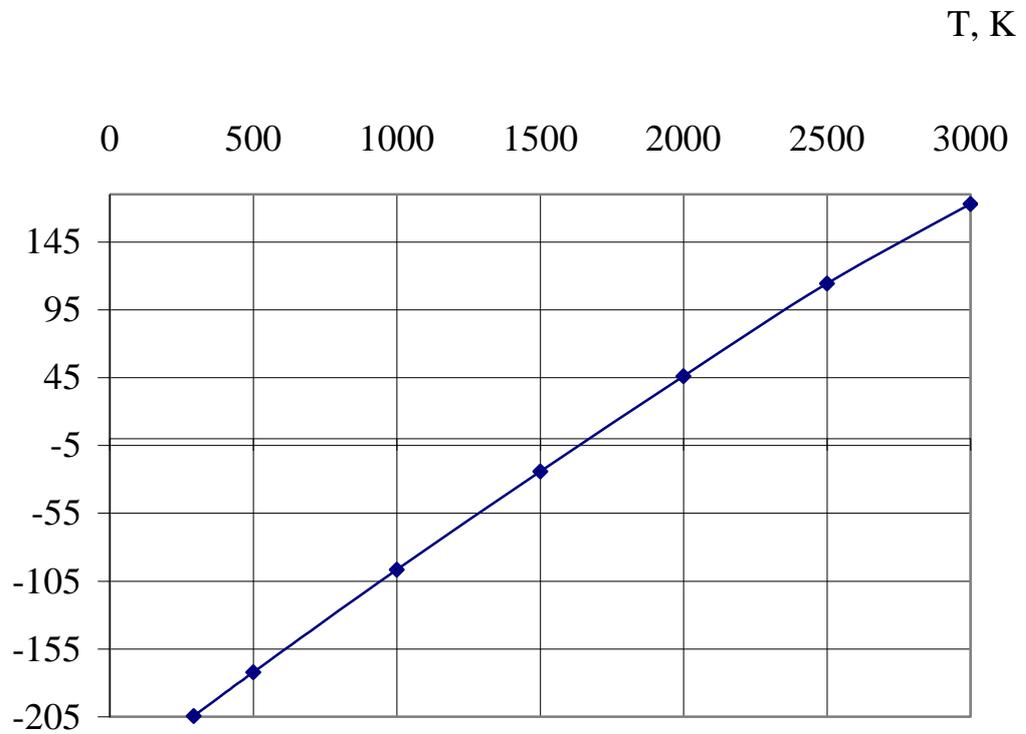
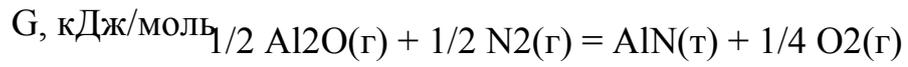
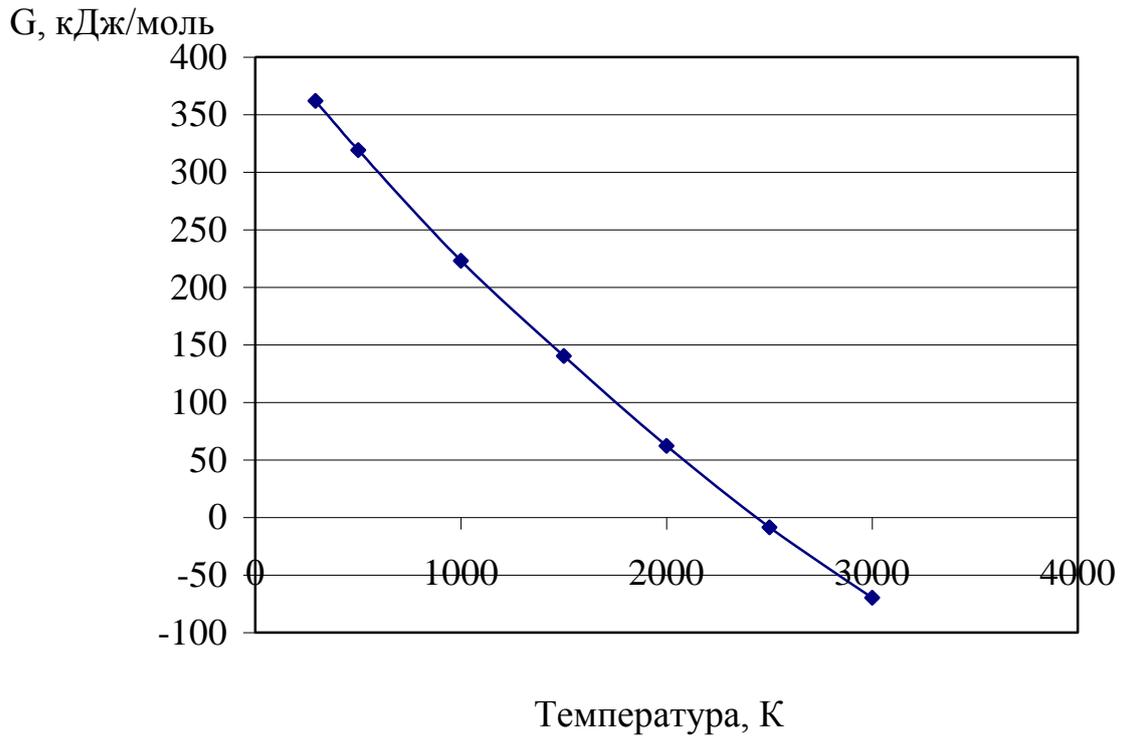
7. Гарантии изготовителя

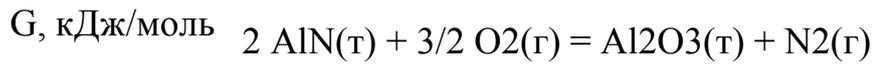
- 7.1. Изготовителем гарантируется соответствие порошка "АСМ-34Т" требованиям настоящих ТУ при соблюдении всех условий хранения в течение десяти лет.
- 7.2. По истечении гарантийного срока хранения препарат может быть применен после его проверки на соответствие всем требованиям настоящих ТУ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

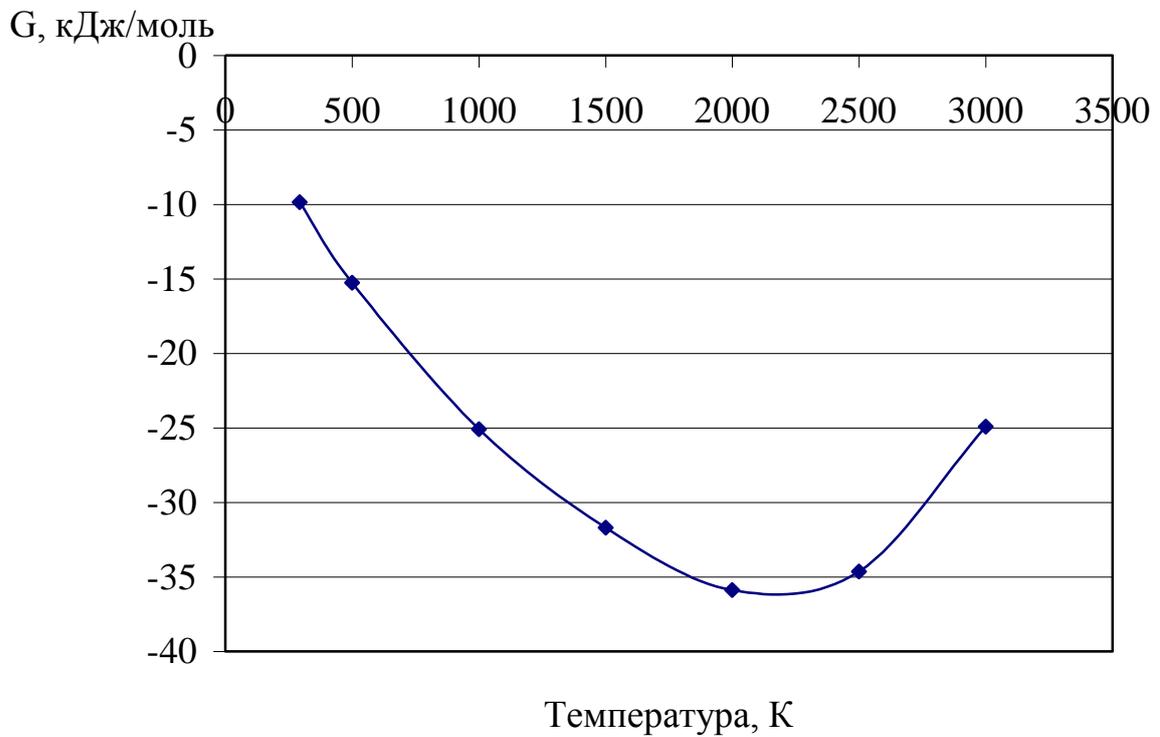
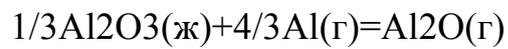
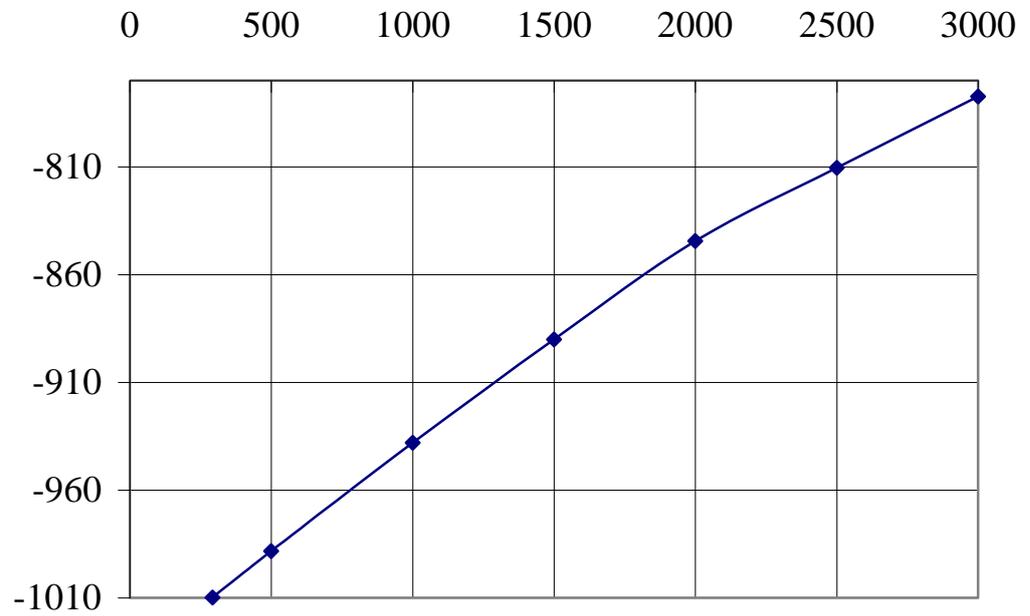
Расчеты изобарно - изотермических потенциалов возможных стадий
процесса окисления металлов на воздухе







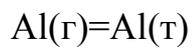
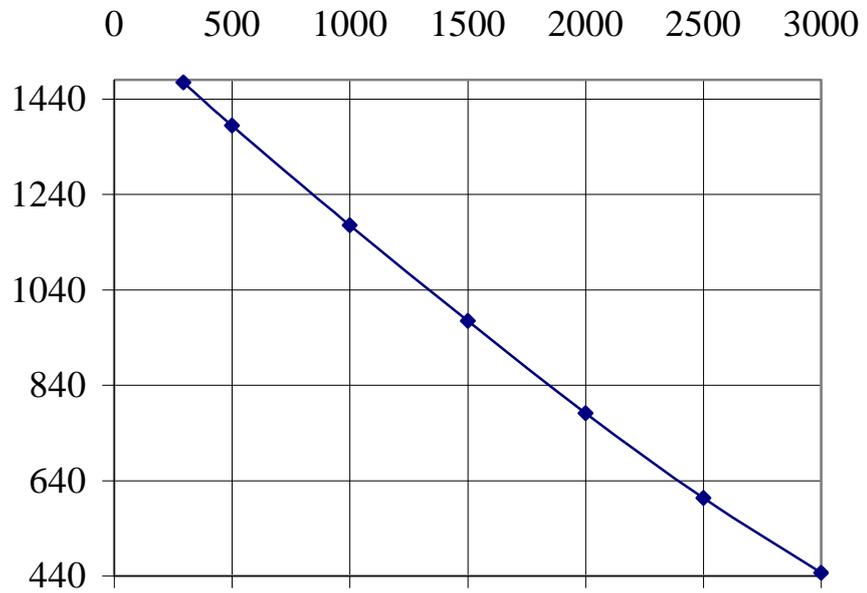
T, K



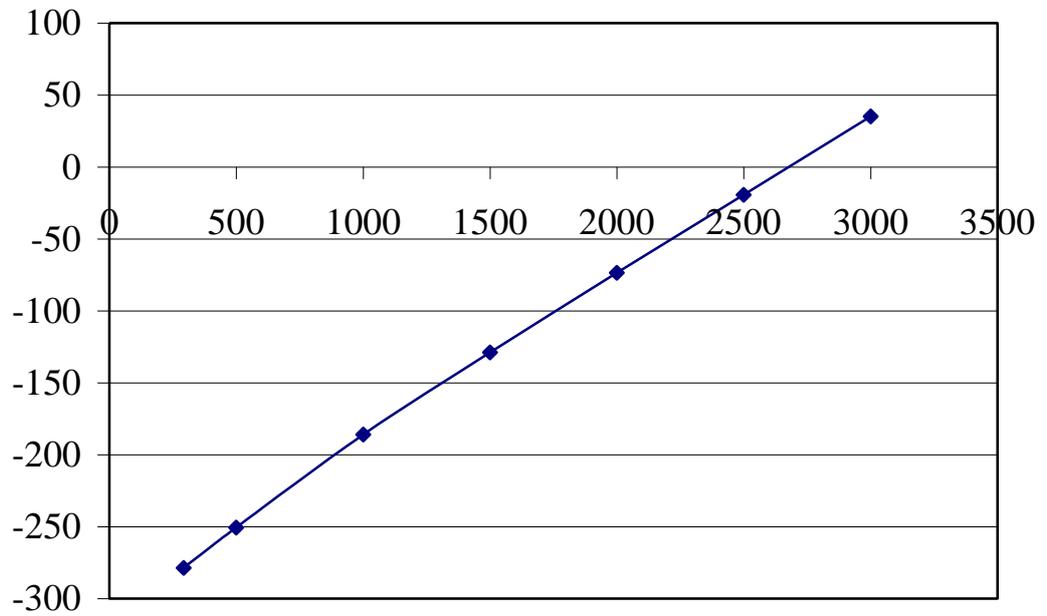
G,
кДж/моль



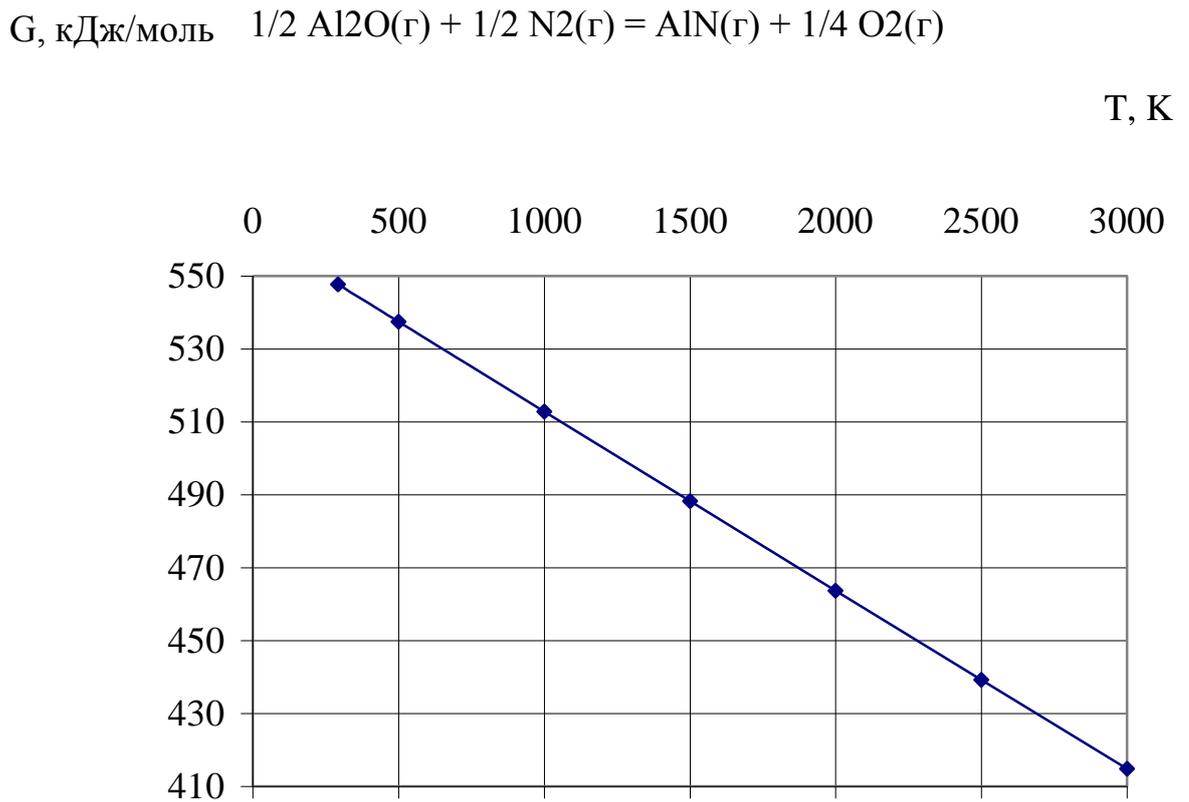
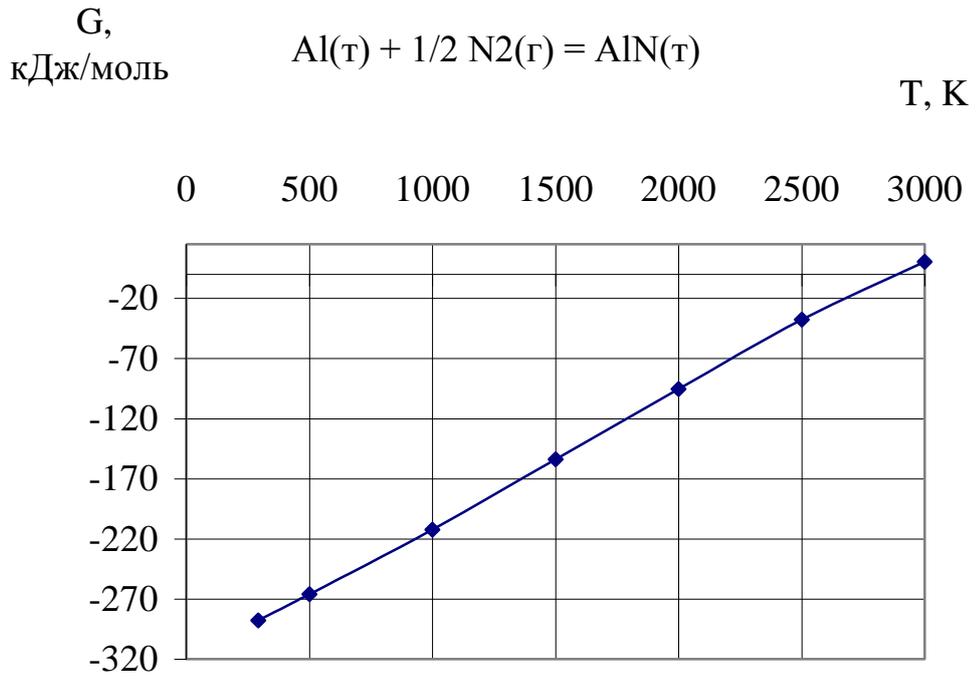
T, K



G, кДж/моль



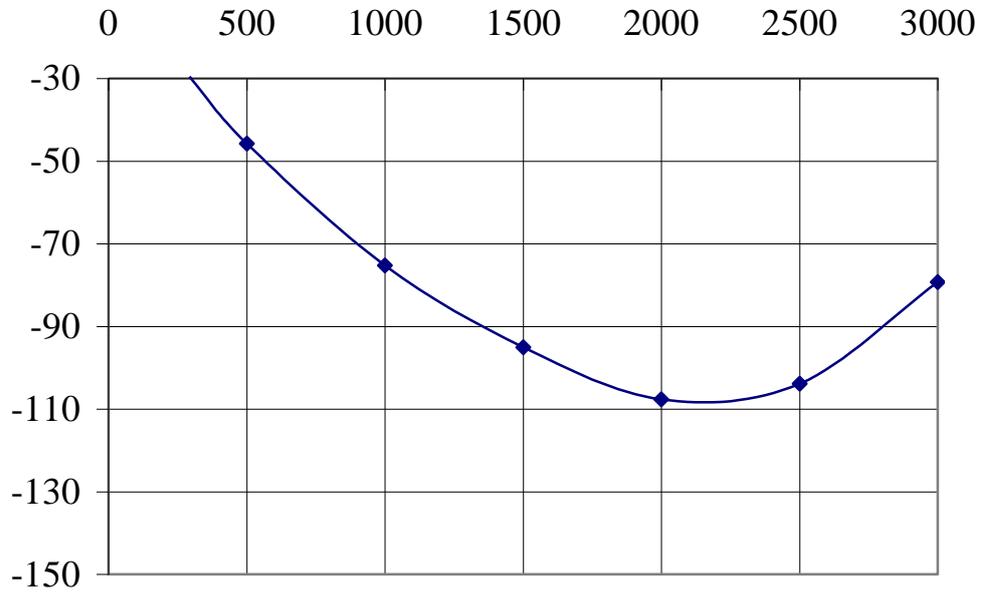
Температура, K



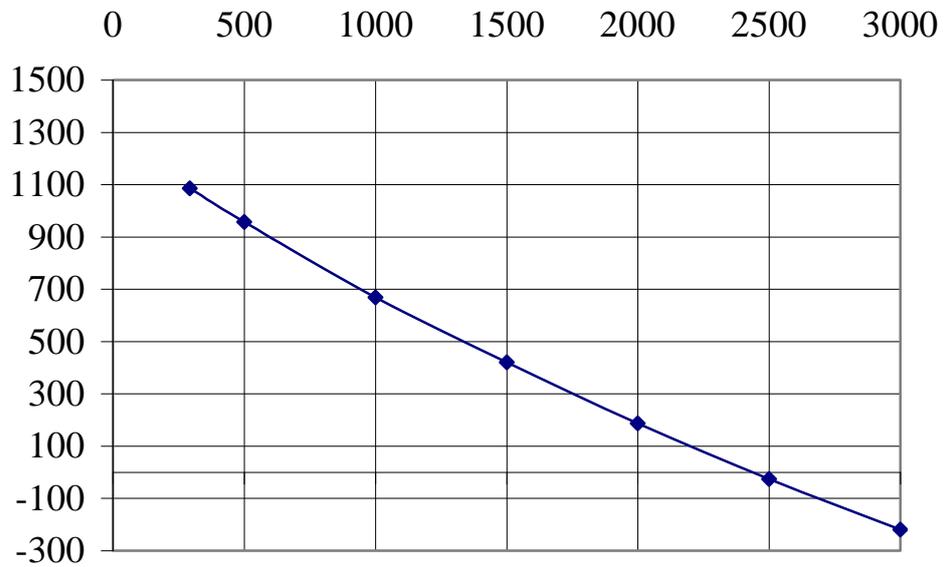
G, кДж/моль



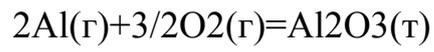
T, K

G,
кДж/моль

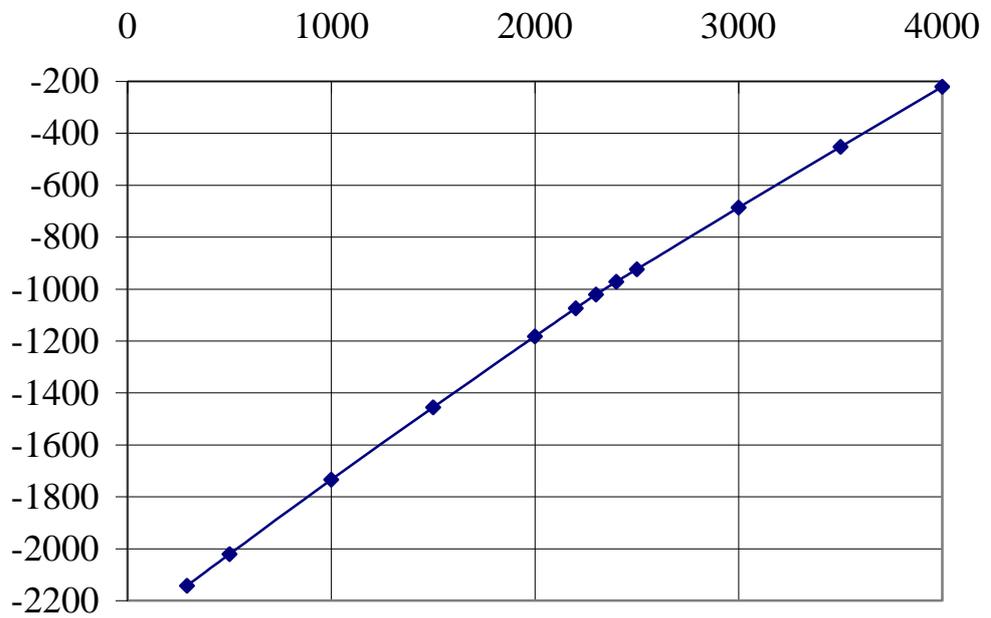
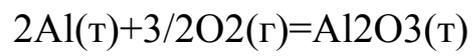
T, K



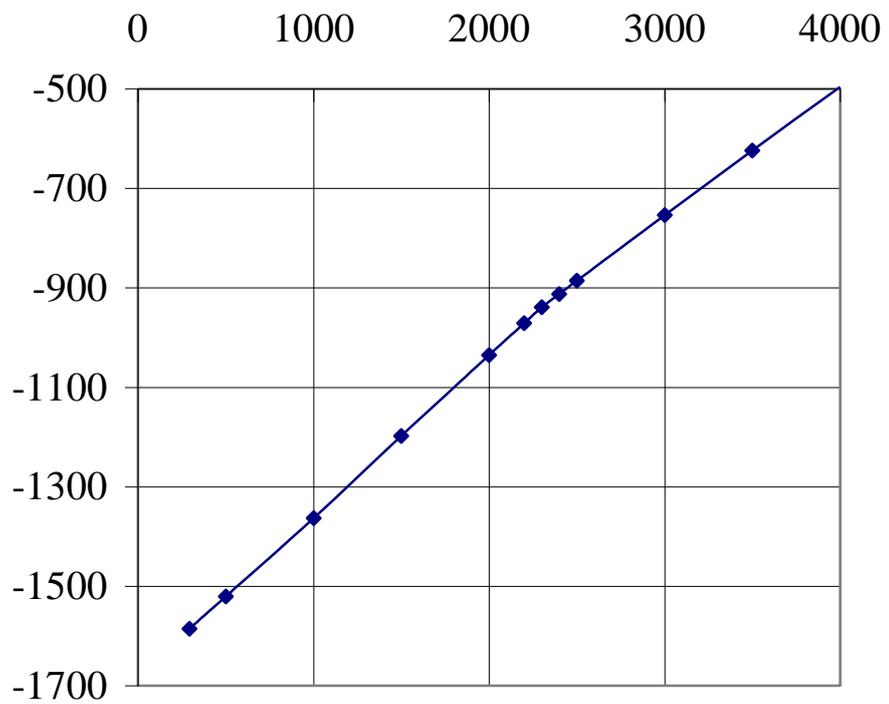
G, кДж/моль

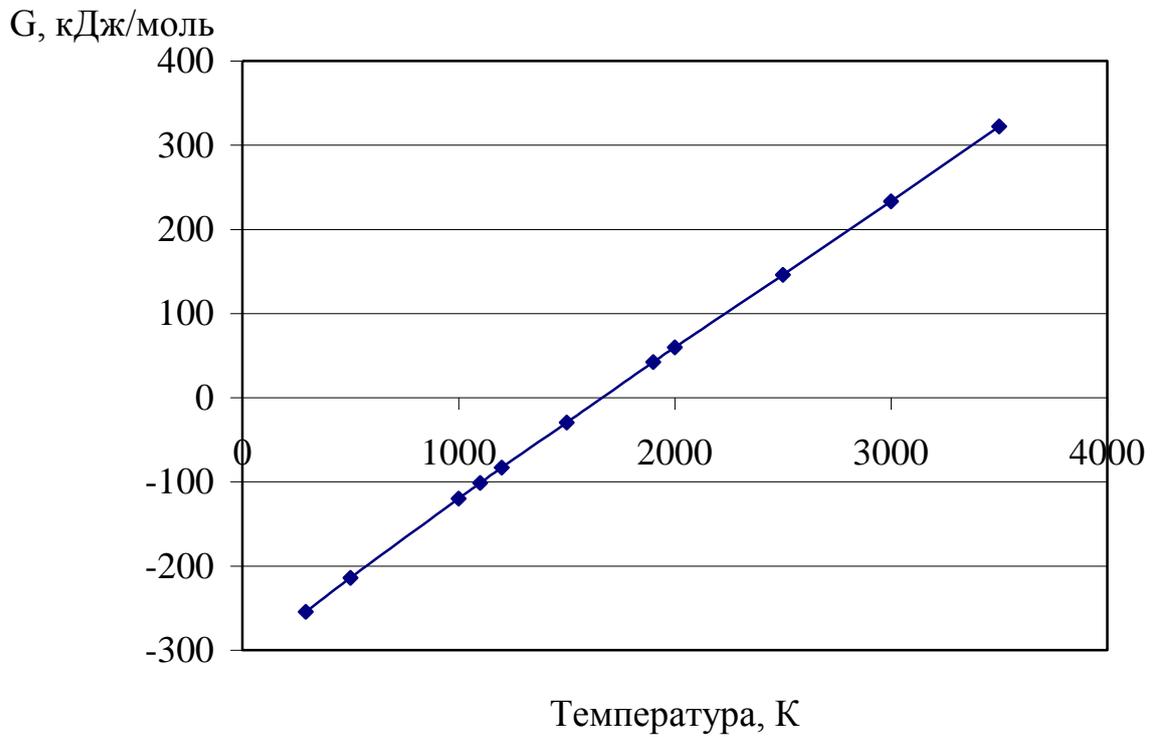
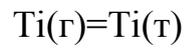
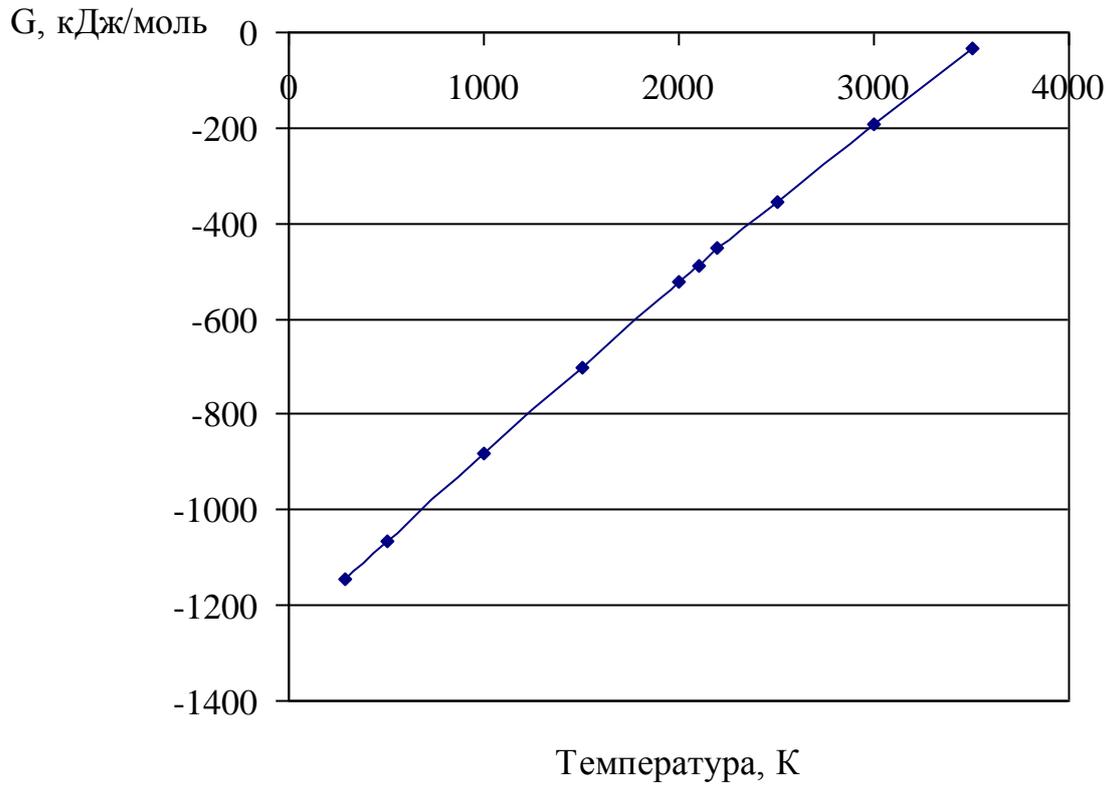
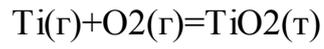


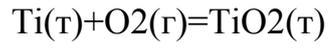
T, K

G,
кДж/моль

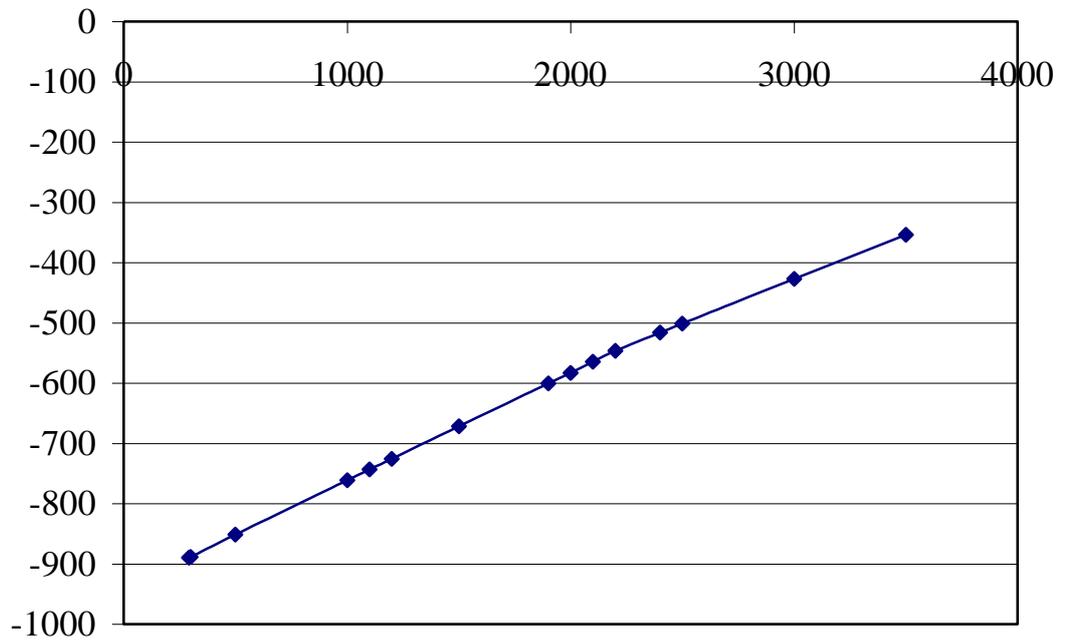
T, K



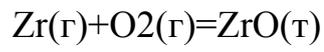




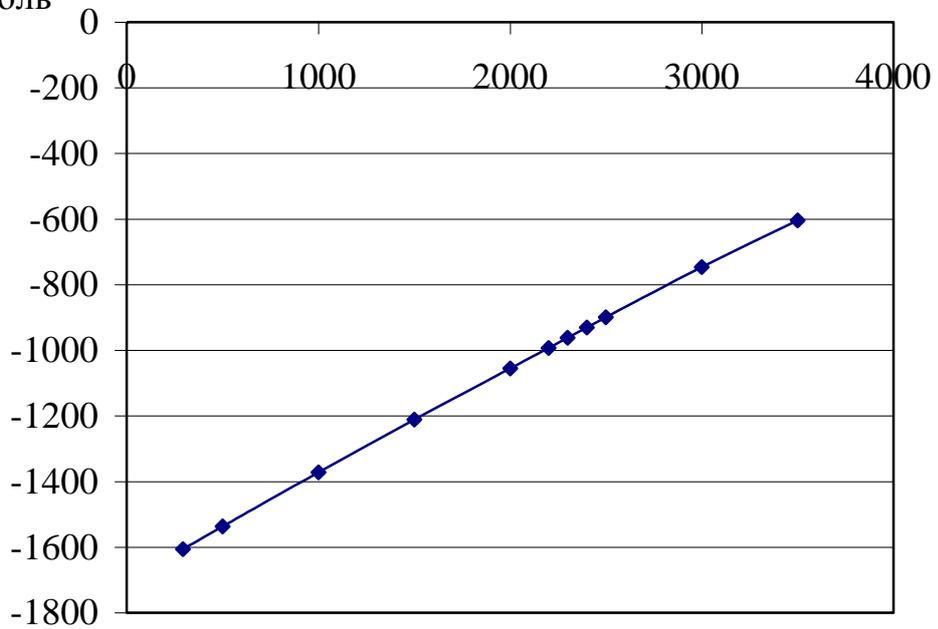
G, кДж/моль



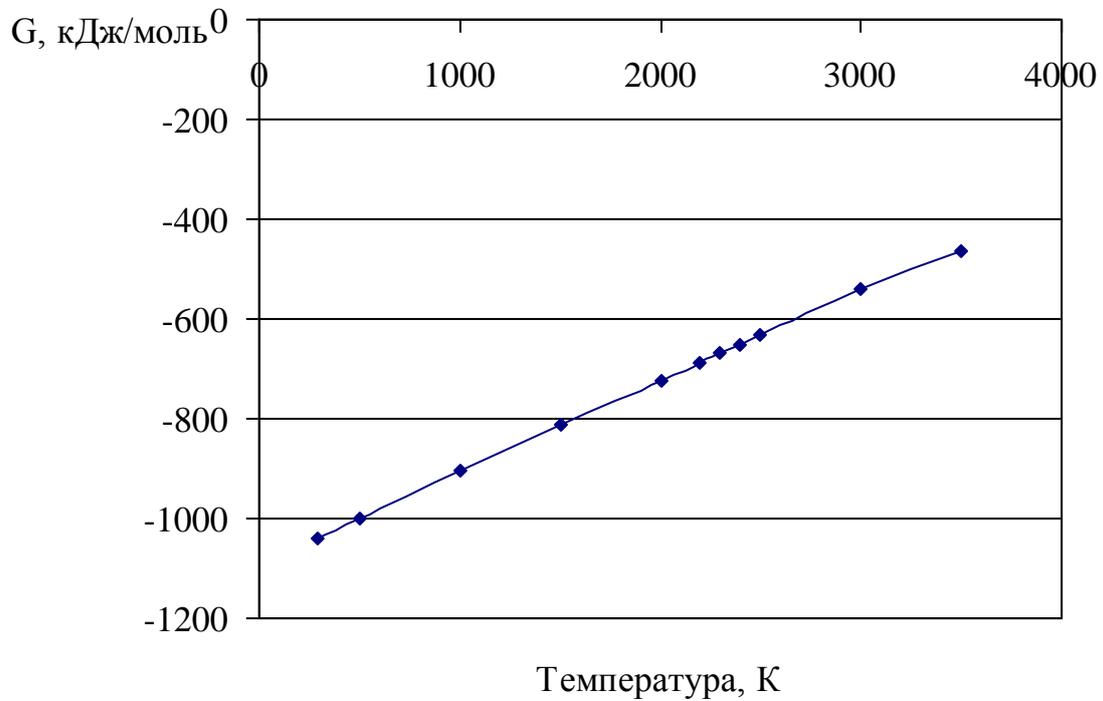
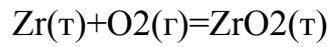
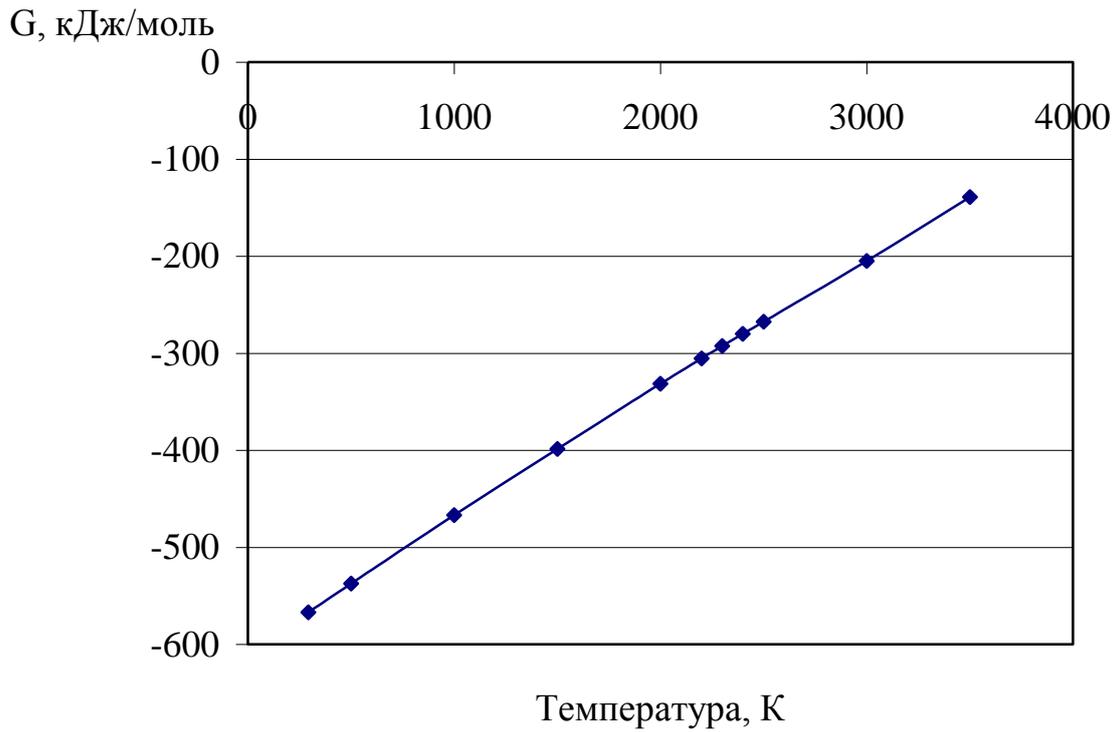
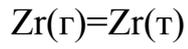
Температура, К



G, кДж/моль



Температура, К



ПРИЛОЖЕНИЕ 3