

УДК 541.1;541.182

## УСТОЙЧИВОСТЬ К ВОДЕ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Толбанова, А.П. Ильин

Томский политехнический университет

E-mail: tolbanowa@tpu.ru

*Исследовано действие воды на промежуточные продукты горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с каталитическими добавками металлов VI группы Периодической системы. Установлено, что исследуемые образцы устойчивы к действию воды, но при повышении pH скорость взаимодействия с водой возрастает. При этом наиболее устойчивыми фазами являются альфа-оксид и оксинитрид алюминия. Сделан вывод о возможности стабилизации нитрида алюминия в воздухе за счет слоя оксинитрида алюминия, образующегося на поверхности.*

### Ключевые слова:

Нитрид алюминия, продукты горения, синтез сжиганием, нанопорошки металлов, взаимодействие с водой.

### Key words:

Aluminium nitride, burning products, burning synthesis, metal nanopowders, interaction with water.

### Введение

Синтез сжиганием является наименее энергозатратным и не требует сложного оборудования. Процесс синтеза происходит в воздухе при атмосферном давлении. Для осуществления синтеза необходим только кратковременный локальный нагрев исходной шихты, затем процесс протекает самопроизвольно. Исследование структуры, состава и свойств синтезированных таким способом материалов необходимо для разработки технологии, альтернативной известным промышленным производствам, для создания отечественной базы новых керамических композитов.

Перспективными материалами являются нитридсодержащие керамические порошки, получаемые синтезом сжиганием смесей нанопорошков (НП) металлов в воздухе. В определенных условиях, при горении в воздухе НП алюминия в конечных продуктах стабилизируется фаза нитрида алюминия (более 80 мас. %) [1]. Было показано, что при горении и промышленных порошков алюминия, титана, циркония, лантана и других металлов образуются соответствующие нитриды [2]. Для изготовления режущего инструмента необходимы добавки тугоплавких металлов элементов VI группы, которые повышают прочность и пластичность изделий. При совместном горении НП алюминия с НП вольфрама, молибдена и порошком хрома также возможно образование нитридсодержащих керамических материалов: нитриды хрома, молибдена и вольфрама по твердости приближаются к сверхтвердым материалам. Известно также, что добавки (9 мас. %) НП молибдена и вольфрама в смеси с НП алюминия при горении повышают выход нитрида алюминия на 10...12 мас. % [3]. Анализ литературных данных и предварительные экспериментальные результаты показали, что добавки молибдена и вольфрама действительно увеличивают выход нитрида алюминия, но систематических исследований в данном направлении не проводилось.

Кроме того, ранее было установлено, что во время горения значительно больше алюминия переходит в нитрид, чем в оксид, если остановить горение при максимуме температуры (выход нитрида алюминия превышал выход оксида алюминия в 5 раз) [4]. Поэтому промежуточные, а не конечные продукты горения представляют интерес с точки зрения последующего применения.

При производстве изделий из керамических порошков используют шликеры на водной основе или содержащие воду, поэтому необходимо изучить действие воды на продукты горения НП алюминия с каталитическими добавками.

Целью настоящей работы является изучение устойчивости промежуточных продуктов горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с грубодисперсным порошком хрома и с нанопорошками молибдена и вольфрама к действию жидкой воды.

### Характеристики порошков и методики исследования

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона. НП алюминия представлял собой частицы диаметром ~100 нм, форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности была равна ~12 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность данного образца НП была близка к 0,12 г/см<sup>3</sup>.

В состав смесей кроме НП алюминия входил также порошок одного из металлов VI группы Периодической системы. В работе использованы порошок хрома марки ПХ1С и НП молибдена и вольфрама, полученные также с помощью электрического взрыва проводников в среде газообразного аргона. Смеси приготавливали методом сухого смешения, содержание добавки металла VI группы составляло 16,7 мас. %.

В работе в качестве объекта исследования были выбраны промежуточные продукты горения смесей НП алюминия в воздухе. Инициирование процесса горения осуществляли с помощью нихромовой спирали, и при достижении образцом максимальной температуры горения доступ воздуха прекращали. После охлаждения продукты измельчали и проводили рентгенофазовый анализ (РФА). Согласно предварительным полученным результатам исследований в составе промежуточных продуктов горения отношение выхода нитрида алюминия к выходу оксида алюминия выше в сравнении с аналогичными соотношениями для конечных продуктов сгорания [4].

### Результаты экспериментов

Известно, что нитрид алюминия и остаточный алюминий взаимодействуют с водой. Кроме того, продукты горения формируются в условиях теплового взрыва и содержат метастабильные фазы, характеризующиеся высокой реакционной способностью. Вместе с тем, образующийся нитрид алюминия и нитриды хрома сохраняются в воздухе при высоких температурах в процессе охлаждения (1800...600 °С) продуктов горения. Вода может взаимодействовать с дезагрегированными продуктами горения по обменному механизму, например, с нитридом алюминия. В то же время, вода (протоны) может окислять металлы, переходя в водород. Поэтому интерес представляло изучение устойчивости нитридов к воде и водным растворам.

Взаимодействие с водой и раствором щелочи  
промежуточных продуктов горения смеси  
нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно РФА состав промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хро-

ма представлен следующими фазами: нитрид алюминия ( $\text{AlN}$ ) – 100 %-й по интенсивности рефлекс, нитриды хрома ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ), оксинитрид алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), альфа-оксид алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), остаточные металлы ( $\text{Al}^0$  и  $\text{Cr}^0$ ) и интерметаллид ( $\text{Al}_6\text{Cr}_5$ ), которые проявляют различную реакционную способность по отношению к воде.

Для изучения устойчивости различных фаз, входящих в состав промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с порошком хрома, к воде образец опускали в дистиллированную воду на 48 ч. При этом наблюдалось выделение газообразного аммиака и образование взвеси белого цвета. Взвесь отделяли методом декантации, а осадок подвергали РФА (рис. 1).

Необходимо отметить, что фазовый состав оставшегося после взаимодействия с водой осадка мало изменился по отношению к исходному образцу, поэтому интерес представляло изучение взаимодействия продуктов горения с водным раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ , 2 н), т. е. в более жестких условиях.

Непрореагировавший с водой осадок (рис. 1) был смешан с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась также в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и проанализирован с помощью РФА (рис. 2).

После обработки щелочью произошли существенные изменения фазового состава: основной фазой являлся оксинитрид алюминия, в качестве примеси сохранилась фаза  $\alpha$ -оксида алюминия. На рентгенограмме видны слабые рефлексы фазы  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  как результат неполного отделения суспензии от осадка.

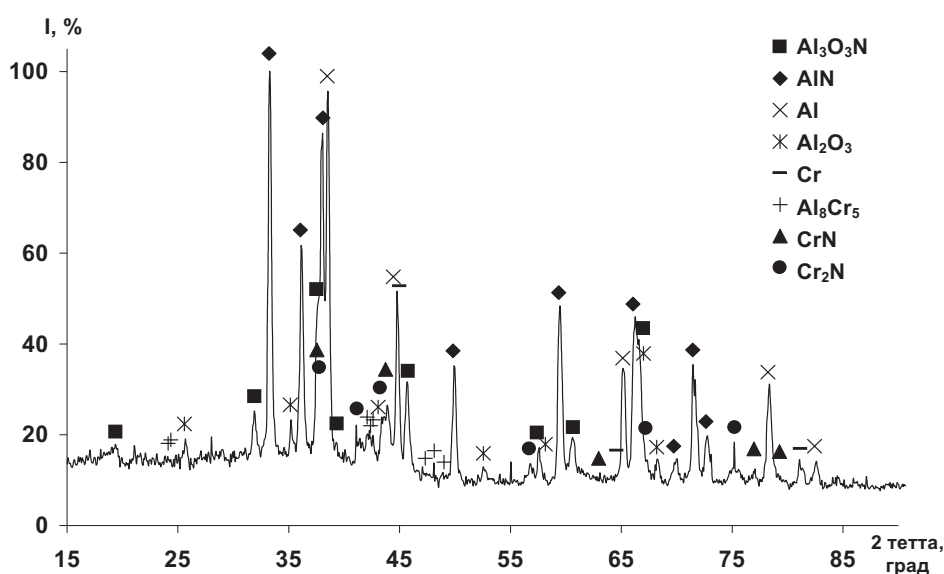


Рис. 1. Фазовый состав осадка после взаимодействия с дистиллированной водой продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с порошком хрома

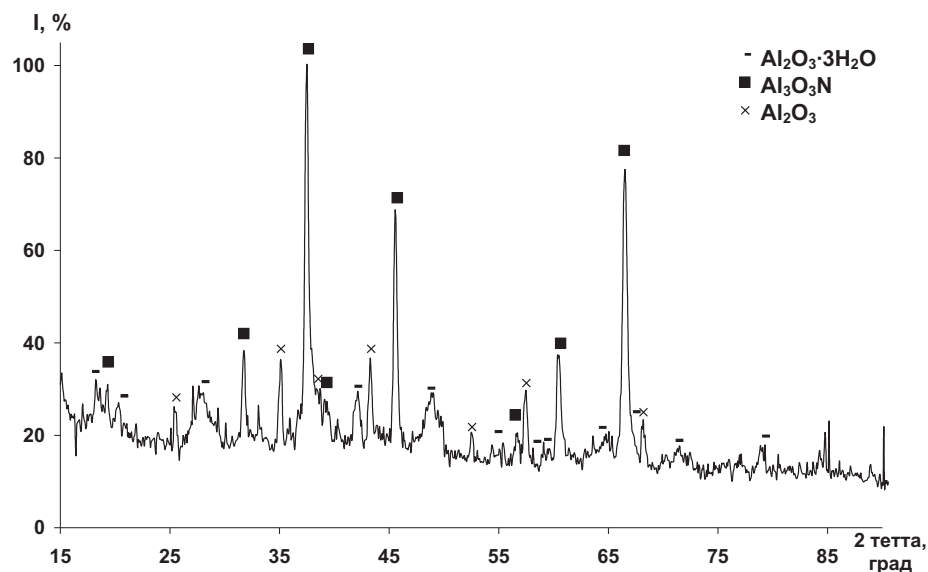


Рис. 2. Фазовый состав осадка после взаимодействия с раствором щелочи продуктов горения нанопорошка алюминия с порошком хрома (образец предварительно обработан водой)

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

Взаимодействие с водой и раствором щелочи промежуточных продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с нанопорошком молибдена

Согласно РФА, состав промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП молибдена представлен следующими фазами: нитрид алюминия ( $\text{AlN}$ ), оксинитрид алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), альфа-оксид алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), молибдат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) и остаточные металлы ( $\text{Al}^0$  и  $\text{Mo}^0$ ). Ни в

одном образце шихты оксиды молибдена не обнаружены. В продуктах горения смесей также не образуются интерметаллиды.

Продукты взаимодействия продуктов горения с водой были получены аналогичным способом, как и для смесей НП алюминия с порошком хрома. Рентгенограмма продуктов, оставшихся после взаимодействия с водой исследуемого образца, представлена на рис. 3.

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

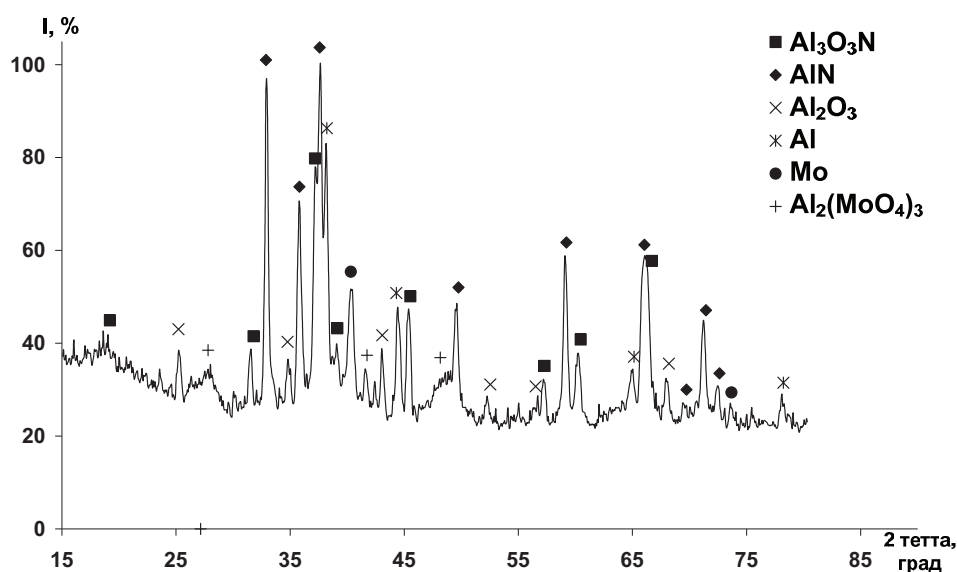


Рис. 3. Фазовый состав осадка после взаимодействия с дистиллированной водой продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с нанопорошком молибдена

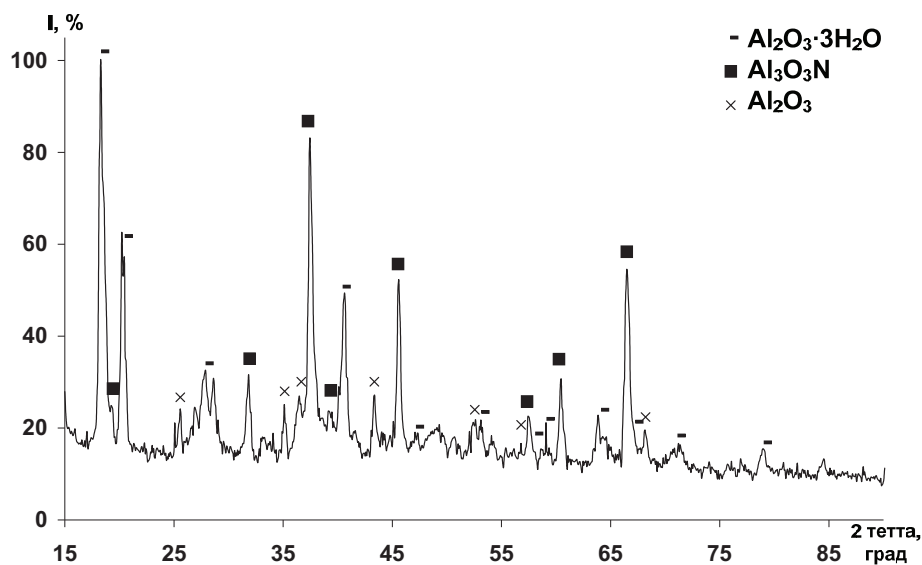


Рис. 4. Фазовый состав осадка после взаимодействия с раствором щелочи продуктов горения нанопорошка алюминия с нанопорошком молибдена (образец предварительно обработан водой)

Промежуточные продукты горения, оставшиеся после реакции с водой (рис. 3), были смешаны с 2 н раствором щелочи. Суспензия выдерживалась в течение 48 ч при периодическом перемешивании. При этом наблюдалось интенсивное выделение аммиака. Затем осадок был отделен от взвеси методом декантации и его фазовый состав был изучен с помощью РФА (рис. 4).

После обработки щелочью фазовый состав, как и в случае хромсодержащего образца, существенно изменился: основной фазой являлся  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — продукт взаимодействия соединений алюминия, который не наблюдался в таких количествах в продуктах взаимодействия хромсодержащего образца с водным раствором щелочи. Наряду с гидратом оксида алюминия в продуктах взаимодействия с водой содержалось большое количество оксинитрида алюминия: интенсивность его основного рефлекса на рентгенограмме соответствует 90 %. В качестве примеси сохранилась также фаза  $\alpha$ -оксида алюминия.

Таким образом, получаемые из смесей НП алюминия с НП молибдена продукты являются относительно устойчивыми к воздействию воды. В то время как к растворам щелочей устойчивыми оказались только фазы  $\alpha$ -оксида и оксинитрида алюминия. Остаточный молибден, в свою очередь, частично растворился в воде и полностью — в щелочи, как и его соединение — молибдат алюминия.

Взаимодействие с водой и раствором щелочи промежуточных продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с нанопорошком вольфрама

Согласно результатам РФА основной фазой промежуточных продуктов горения смеси НП алюминия с НП вольфрама является альфа-вольфрам ( $\alpha$ -W). В продуктах присутствовали также фазы нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ), оксинитрида алюминия

( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), альфа-оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), вольфрамата алюминия ( $\text{Al}_2\text{WO}_4$ ) и остаточных металлов ( $\text{Al}^0$  и  $\text{W}^0$ ). Следует отметить, что в промежуточных продуктах горения практически отсутствовали фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительной средой, являющейся следствием присутствия нанопорошка алюминия ( $\text{Al}^0$ ). Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды.

Для исследования характеристик получаемых нитридсодержащих продуктов горения определяли их устойчивость к воде и растворам щелочей. После взаимодействия с водой образовался осадок, рентгенограмма которого представлена на рис. 5.

Как и для других образцов, фазовый состав осадка, оставшегося после взаимодействия исследуемого образца с водой, практически не изменился в сравнении с фазовым составом продуктов горения. Единственным заметным изменением стало усиление рефлексов вольфрама за счет вымывания алюминия и его соединений. Повышенная устойчивость нитридсодержащих продуктов объясняется капсулированием одних фаз другими — более устойчивыми к воде, например, нитрида алюминия оксинитридом. Для дальнейшего исследования было изучено взаимодействие продуктов горения с водным раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ , 2 н). Результаты исследования приведены на рис. 6.

После обработки щелочью основной фазой по-прежнему остался вольфрам. В остальном, фазовый состав претерпел существенные изменения: практически полностью провзаимодействовали фазы алюминия и нитрида алюминия, в то время как оксинитрид алюминия практически не растворился. Как и в случае хром- и молибденсодержащих образцов, в качестве примеси сохранилась фаза альфа-оксида алюминия и образовалась фаза

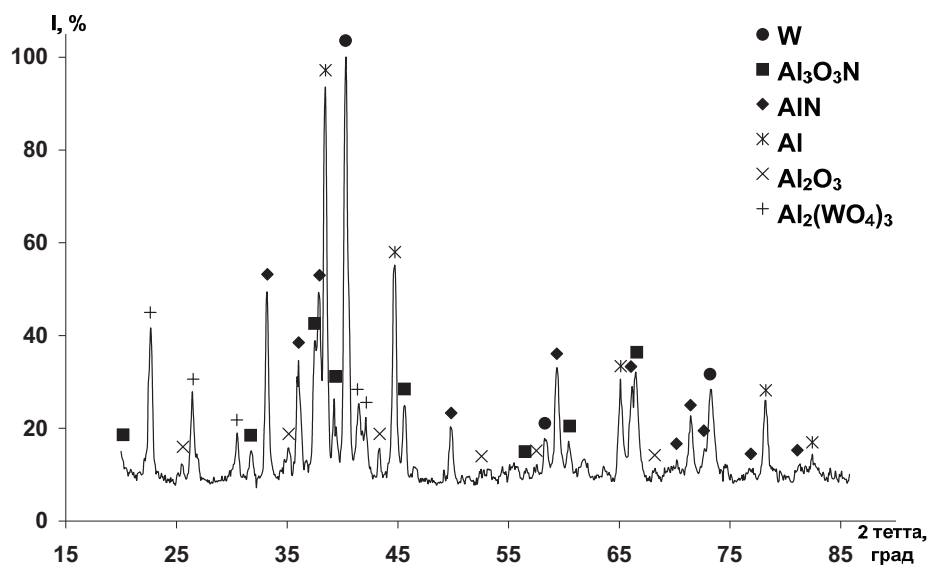


Рис. 5. Фазовый состав осадка после взаимодействия с дистиллированной водой продуктов горения смеси нанопорошка алюминия с нанопорошком вольфрама

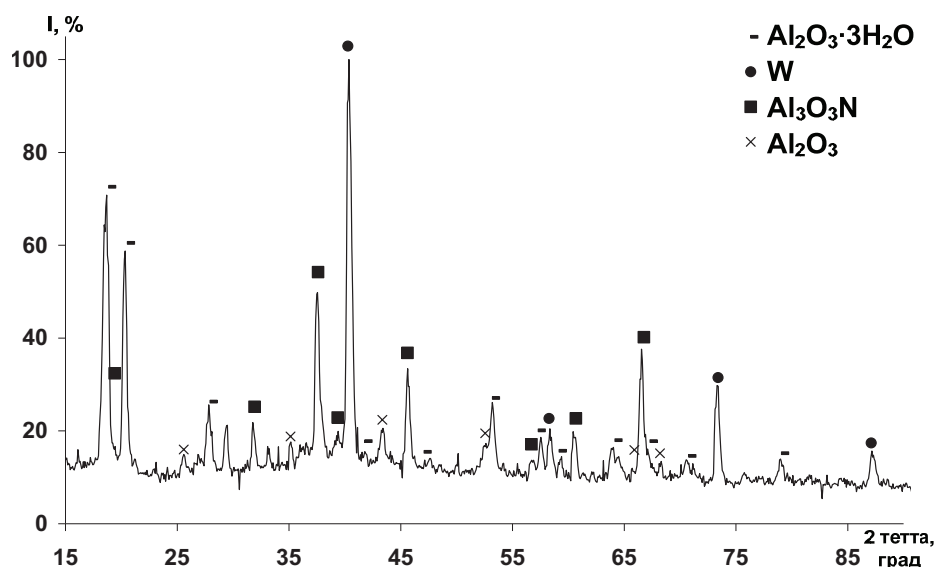


Рис. 6. Фазовый состав осадка после взаимодействия с раствором щелочи продуктов горения нанопорошка алюминия с нанопорошком вольфрама (образец предварительно обработан водой)

$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  как результат его неполного отделения от осадка.

Таким образом, промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с НП вольфрама также относительно устойчивы к действию воды. В то время как под действием щелочей не растворяются только фазы металлического вольфрама, оксинитрида алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ) и  $\alpha$ -оксида алюминия.

#### Выводы

1. Исследовано действие воды на промежуточные продукты горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с каталитическими добавками металлов VI группы Периодической системы.

2. По фазовому составу промежуточные продукты горения исследованных смесей близки: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия и остаточные металлы. Для вольфрама и молибденсодержащих смесей характерно присутствие небольшого количества вольфрамата и молибдата, соответственно. Исключение составляют смеси нанопорошка алюминия с порошком хрома: в продуктах их горения в воздухе обнаружены нитриды хрома ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ) и интерметаллид ( $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ ). Возможно, и при горении других исследуемых смесей образуются нитриды молибдена и вольфрама, но они менее термически устойчивы. Для хрома наблюдаются сходные с алюминием процессы нитридообразования.

3. При обработке продуктов горения водой происходит медленное растворение нитридов с выделением аммиака. При повышении pH (обработка 2 н раствором NaOH) скорость взаимодействия с водой возрастает. При растворении наиболее устойчивыми продуктами являются альфа-оксид и оксинитрид алюминия. После обработки промежуточных продуктов горения исследуемых смесей раствором щелочи основной кристаллической фазой являлся оксинитрид алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ).
4. Устойчивость альфа-оксида алюминия к действию щелочей известна, но установленный экспериментально результат: сравнимую устойчивость с оксидом имеет оксинитрид алюминия, является подтверждением того, что нитрид алюминия может стабилизироваться за счет слоя оксинитрида алюминия ( $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ ), образующегося на поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Глобальная энергия» проект № МГ-2008/04/02.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Толбанова Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошка алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. — 2007. — № 2. — С 80–85.
2. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.
3. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32. — № 2. — С. 108–110.
4. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: автореф. дис. ... канд. тех. наук. — Томск, 2007. — 19 с.

*Поступила 29.03.2010 г.*

УДК 546.62:544.778.4:543.573:546.171.1

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С АЗОТОМ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет  
E-mail: korshunov@tpu.ru

*Исследованы закономерности процесса взаимодействия грубодисперсных порошков и электровзрывного нанопорошка алюминия с азотом при нагревании в условиях линейно возрастающей температуры и в изотермическом режиме. Установлена стадийность протекания процесса, показана зависимость кинетических параметров реакции и степени превращения образцов на разных стадиях от их дисперсности и условий термогравиметрии. Проведено сопоставление химической активности образцов в условиях нагрева в атмосфере азота и воздуха, предложено объяснение различия кинетических параметров этих процессов, учитывающее влияние размерного фактора и состояния оксидно-гидроксидной оболочки частиц порошков на их реакционную способность.*

#### Ключевые слова:

*Алюминий, грубодисперсные и нанопорошки, взаимодействие с азотом, термогравиметрия.*

#### Key words:

*Aluminium, coarse-grained and nanopowders, nitridation, thermogravimetry.*

#### Введение

Значительный интерес к изучению процесса взаимодействия алюминия с азотом связан с разработкой методов получения нитрида алюминия — ценного компонента керамических и композиционных материалов, жаропрочных покрытий. В настоящее время для получения AlN в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий применяют методы: карботермический, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, плазмохимический, ионной имплантации, магнетронного напыления, воздействия лазерного и микроволнового излучения на Al в атмосфере азота под давлением [1–3]. Все

перечисленные методы являются энергозатратными и требуют использования дорогостоящего оборудования.

Известно, что температура начала взаимодействия Al с  $\text{N}_2$  зависит от дисперсности металла: при атмосферном давлении взаимодействие компактного металла и грубодисперсных порошков начинается при  $t > 800^\circ\text{C}$ , алюминиевой пудры — при  $t > 500^\circ\text{C}$  [4]. При получении AlN технической чистоты азотирование грубодисперсных порошков проводят при  $1200^\circ\text{C}$ , азотирование пудры ПАК-4 — при  $730^\circ\text{C}$  [4]. В технологии получения нитрида алюминия особое внимание уделяется чистоте исходных алюминия и азота [4].