

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 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°C , азотирование пудры ПАК-4 — при 730°C [4]. В технологии получения нитрида алюминия особое внимание уделяется чистоте исходных алюминия и азота [4].

Данные по кинетике взаимодействия Al с N₂ немногочисленны и не позволяют составить полного представления о закономерностях протекания реакции. В [5] с использованием манометрического метода показано, что в интервале температур 530...625 °С азотирование Al стержня при $P_{N_2}=13,3$ кПа протекает намного медленнее, чем реакция его окисления в воздухе в данном интервале температур. Увеличение P_{N_2} в 5 раз практически не влияет на кинетические параметры процесса. Ниже $t=530$ °С взаимодействие металла с азотом в [5] не наблюдали. Степень превращения Al в ходе азотирования при 625 °С и времени отжига 30 мин составляла ~0,6 %, нитрид Al при этом формировался в виде тонкой пленки, изменяющей окраску от золотистой до пурпурной в зависимости от её толщины. Скорость процесса при низких температурах описывается линейным законом, при повышении температуры – параболическим. Энергия активации реакции составляет порядка 100 кДж/моль, что сравнимо с E_a окисления Al в кислороде (95 кДж/моль) [5]. Нужно отметить, что в работе [5] авторы приводят кинетические уравнения, из которых следует, что скорость взаимодействия Al с N₂ при высоких температурах должна быть выше скорости окисления металла кислородом, хотя в выводах приведено обратное утверждение. В работе [6] изучены кинетические закономерности формирования AlN на поверхности частиц Al, взвешенных в потоке азота. Энергия активации реакции при 1050...1200 °С равна 1054 кДж/моль, что не согласуется с данными [5]. В ряде работ [7] предложен механизм реакции Al с N₂ с участием летучих низших оксидов Al, основанный на термодинамических расчетах и анализе морфологии продуктов реакции. Очевидно, что без привлечения кинетических данных подобный механизм не является обоснованным.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные о закономерностях протекания реакции Al с N₂ не согласуются между собой, полученные на их основе выводы зачастую некорректны. Данные о влиянии размерного фактора на особенности протекания реакции порошков Al с N₂ в литературе не найдены. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление кинетических закономерностей взаимодействия грубодисперсных промышленных порошков и электровзрывного нанопорошка Al с азотом в режиме линейного нагрева и в изотермических условиях.

Материалы и методы исследования

В работе использовали грубодисперсные порошки Al марок АСД-1 и АСД-4 и нанопорошок (НПА), полученный при помощи электрического взрыва проводников [8]. Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного анализа (Quant X). Дисперсный состав и морфологию образцов исследовали при

помощи растрового электронного микроскопа JSM-5500. Величину площади удельной поверхности измеряли с использованием метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Распределение частиц Al по диаметру определяли при помощи приборов Microsizer-201 и Nanosizer ZS при 25 °С в среде этиленгликоля. Структуру и состав поверхностного слоя частиц Al изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (JEOL JEM-3010 с EDS-анализатором). Состояние поверхностного оксидного слоя исследовали с использованием ИК-спектроскопии (FTIR Nicolet 5700). Фазовый состав исходных порошков и продуктов их окисления определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu_{Kα}-излучение), идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных PDF-2. Определение структурных характеристик Al проводили по методикам [9].

Параметры процесса взаимодействия порошков Al с N₂ при атмосферном давлении определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600. Газообразный азот квалификации «о.с.ч.» (99,999 об. % N₂) получали при помощи генератора азота ГЧА-18. Нагрев навесок ($m_0=5...10$ мг) порошков проводили до $t=1200$ °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью $v_t=5...10$ град./мин, а также в изотермических условиях. Перед каждым экспериментом образцы предварительно выдерживали в атмосфере азота при 200 °С в течение 0,5 ч. Объемную скорость потока азота v_{N_2} через рабочую зону печи изменяли в интервале 20...200 мл/мин. Изменение массы образца регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001°.

Обсуждение результатов

Дисперсный состав, состояние поверхностного оксидного слоя и параметры структуры металлического ядра частиц порошков АСД-1, АСД-4 и НПА подробно рассмотрены в работе [10].

Реакция между Al и N₂ является экзотермической и характеризуется значительным тепловым эффектом [4]:



Как было указано выше, реакция (1) протекает при повышенных температурах, что связано с относительной инертностью азота по отношению к Al при обычных температурах, в отличие, например, от реакций азота с Li, с комплексами ряда *d*-металлов [11]. Хотя термодинамическая вероятность протекания реакции (1) ($\Delta G^\circ_{298} = -287$ кДж/моль) понижается с ростом температуры, взаимодействие термодинамически разрешено во всем интервале температур существования кристаллического AlN ($t_{субл} \approx 2200...2400$ °С [4]).

Степень возможного влияния диссоциации AlN при высоких температурах по реакции:



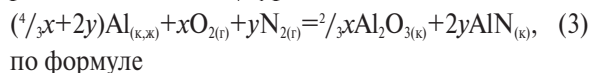
на результаты термогравиметрии оценивали путем расчета парциального давления азота по формуле:

$$\lg P_T = - \frac{2 \left(\Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \left(\Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) \right)}{2,3 R T},$$

где P_T – равновесное парциальное давление азота при температуре T ; $\Delta_r H_{298}$, $\Delta_r S_{298}$, $\Delta_r C_p$ – соответственно изменения энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости системы в ходе реакции; R – универсальная газовая постоянная (все единицы измерения взяты в системе СИ). В расчетах использовали термодинамические данные [4], температуру варьировали в интервале 300...2200 К (27...1927 °С), при расчете учитывали переход Al в жидкое состояние при 933 К.

Из результатов расчета следует, что степень термического разложения AlN становится значительной при $t > 2000$ К (1727 °С). Так, при данной температуре $P_{N_2} = 2,86$ Па, что соответствует степени разложения AlN, равной 0,006 %. Эта величина не превышает пределов погрешности ТГ (0,01 %). Таким образом, в условиях эксперимента можно пренебречь влиянием разложения AlN при высоких температурах.

Влияние присутствия кислорода на протекание химических процессов в системе «алюминий-азот» в зависимости от температуры оценивали путем расчета величины $\Delta_r G_T$ реакции:



по формуле

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \left(\Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right).$$

В расчетах температуру варьировали в интервале 300...1800 К (27...1527 °С). Поскольку азот и кислород практически не растворимы в твердом и жидком алюминии [12], возможность образования твердых или жидких растворов в системе не учитывали. График зависимости $\Delta_r G_T = f(\varphi_{N_2}, T)$ изображен на рис. 1.

Из результатов расчета следует, что при любых соотношениях азота и кислорода в указанном интервале температур в закрытой системе термодинамически возможно одновременное образование Al_2O_3 и AlN. С другой стороны, при прокаливании Al в воздухе AlN в продуктах окисления не обнаруживается. Очевидно, что, во-первых, система со свободным доступом воздуха является открытой, что в приведенном варианте расчета не учитывается. Действительно, прокалывание Mg в ограниченных объемах воздуха приводит к образованию сме-

сей MgO и Mg_3N_2 [5]. Во-вторых, скорость реакции взаимодействия Al с O_2 значительно выше, чем с N_2 в отличие, например, от Mg в интервале температур 300...400 °С [5].

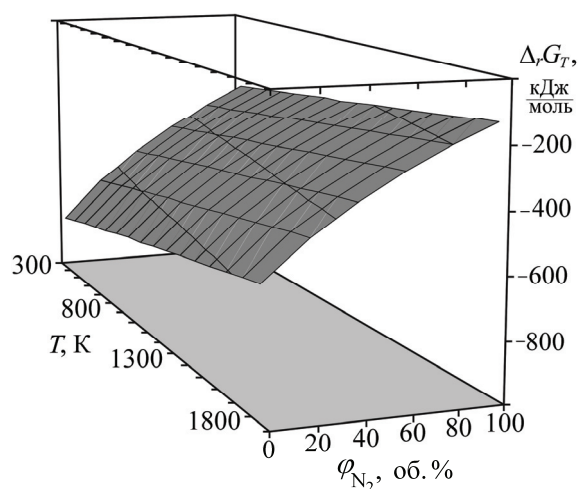


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции (3) взаимодействия алюминия со смесью «азот+кислород» от температуры и объемной доли азота (расчет на 1 моль Al)

В [13] сформулировано предположение, что в условиях термогравиметрии при 1000...1100 °С электровзрывной порошок «Алех» взаимодействует с азотом воздуха, но доказательств протекания этого процесса нет. Нужно отметить, что нитриды фиксируются в продуктах быстрого окисления (горения) Al порошков (а также порошков В, Ti, Zr и некоторых других металлов) в воздухе [8], что подтверждает определяющее влияние кинетических факторов на преимущественное протекание реакций Al со смесями кислорода и азота. Таким образом, присутствие следов кислорода ($\varphi_{O_2} \leq 0,0005$ об. %) в азоте не оказывает существенного влияния на состояние системы «алюминий – азот» и на состав продуктов реакции в исследуемом интервале температур.

Из данных термогравиметрии (ТГ) порошков Al в атмосфере N_2 следует, что температуры начала взаимодействия t_n и скорость протекания процесса зависят от дисперсности образцов (рис. 2).

Взаимодействие порошков Al с N_2 в режиме линейного нагрева протекает в 2 стадии. Обе стадии взаимодействия грубодисперсных образцов с N_2 проходят при $t > t_{пл}$ Al (660 °С), первая стадия процесса с участием НПА начинается ниже $t_{пл}$ Al, вторая – выше (табл. 1). Параметры стадий зависят от условий ТГ (v_1 и v_{N_2}). При $v_1 < 3...5$ град./мин и < 50 мл/мин стадийность процесса для НПА выражена неявно, в этих условиях наблюдаются наиболее низкие величины t_n (табл. 1).

Отношение $\Delta m_1/m_0$ для НПА на первой стадии процесса мало зависит от условий ТГ и не превышает 0,15...0,18. Повышение v_{N_2} способствует снижению прироста массы на 1-й стадии и увеличению – на второй. Для грубодисперсных образцов

напротив, более высокие значения скорости реакции характерны для 1-й стадии, прирост массы для них мало зависит от v_t и v_{N_2} . В целом, реакция с участием грубодисперсных образцов протекает в более узком интервале температур ($\Delta t \approx 220^\circ$), переход между стадиями характеризуется понижением скорости реакции и находится в области $\sim 1100^\circ\text{C}$. Переход между стадиями для НПА лежит в области $t_{пл}$ Al и выражен менее отчетливо.

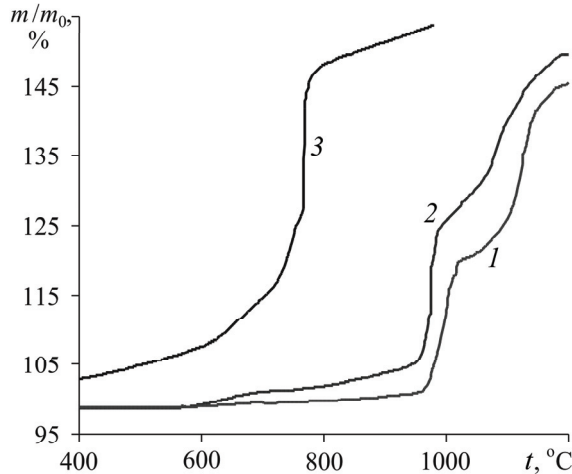


Рис. 2. Изменение массы образцов порошков Al при нагревании их в атмосфере азота ($m_0=10$ мг, $v_t=10$ град./мин, $v_{N_2}=100$ мл/мин): 1) АСД-1, 2) АСД-4, 3) НПА

Таблица 1. Параметры процесса взаимодействия порошков Al с азотом в условиях линейного нагрева ($m_0=10$ мг, $v_t=10$ град./мин)

Образец	v_{N_2} , мл/мин	$t_{нр}$, $^\circ\text{C}$	Первая стадия по ТГ			Вторая стадия по ТГ		
			$t_{нр,1}$, $^\circ\text{C}$	$v_{нр,1} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	$\Delta m_1/m_0$, %	$t_{нр,2}$, $^\circ\text{C}$	$v_{нр,2} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	$\Delta m_2/m_0$, %
НПА	50	540	675	0,75	19	785	0,6	38
	100	590	650	0,94	11	765	26,0	30
	200	595	650	1,50	10	750	3,5	29
АСД-4	100	950	975	20,0	18	1080	2,8	36
АСД-1	100	965	1000	8,71	20	1120	6,0	34

Сопоставление результатов ТГ, полученных в режиме линейного нагрева исследуемых образцов в атмосфере азота (табл. 1) и воздуха [10], позволяет сделать следующие заключения. Сходство этих процессов заключается в том, что они протекают в 2 стадии. Из взятых образцов только при взаимодействии НПА с N_2 реакция начинается при $t < t_{пл}$ Al, при нагревании в воздухе все образцы в той или иной мере подвергаются окислению при относительно низких температурах. Температура начала взаимодействия НПА с N_2 в среднем на 170° выше, а $v_{нр}$ – в ~ 5 раз меньше соответствующих значений, характеризующих процесс окисления в воздухе. Основной прирост массы НПА в ходе реакции с N_2 происходит при $t > t_{пл}$ Al, тогда как при окислении в воздухе оба значения близки. Интересной особенностью является то, что максимально возможный

прирост массы (51,85 %) при взаимодействии НПА с N_2 с образованием AlN достигается при $\sim 920^\circ\text{C}$, а при окислении в воздухе (88,89 %) с образованием Al_2O_3 – не достигается даже при 1200°C . В этом отношении отличия в поведении грубодисперсных образцов АСД-1 и АСД-4 проявляются в большей степени: при взаимодействии с N_2 при 1200°C значения $\Delta m/m_0$ для них близки и составляют в среднем 46 %; при окислении в воздухе при той же температуре $\Delta m/m_0$ для АСД-4 составляет 33 %, для АСД-1 – 17,5 %. Значения скорости взаимодействия АСД с N_2 сравнимы со скоростью их окисления в воздухе (табл. 1). Таким образом, в условиях линейного нагрева взаимодействие порошков Al с N_2 протекает с меньшими значениями скорости и при более высоких температурах, чем при окислении в воздухе. При этом степень превращения $Al \rightarrow AlN$ принимает более высокие значения, чем $Al \rightarrow Al_2O_3$.

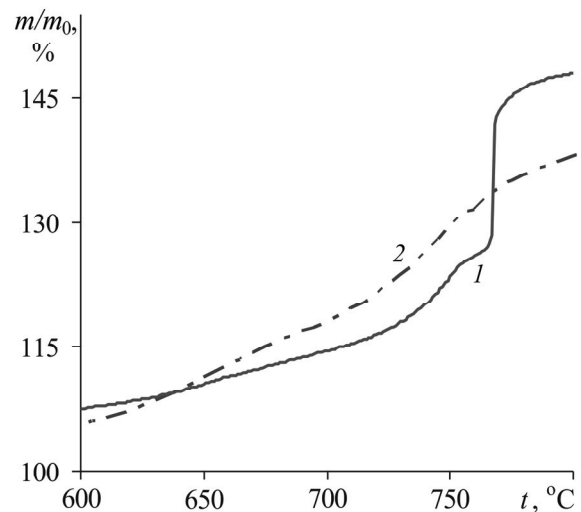


Рис. 3. Изменение массы образцов НПА при нагревании его в атмосфере азота ($m_0=10$ мг, $v_t=10$ град./мин) при объемной скорости потока N_2 : 1) 100, 2) 200 мл/мин

Изменение параметров ТГ (v_t и v_{N_2}) оказывает существенное влияние на тепловой режим процесса. В области температур $t > t_{пл}$ Al при $v_{N_2} \leq 100$ мл/мин и $v_t > 5$ град./мин на ТГ-зависимостях наблюдаются участки, свидетельствующие о скачкообразном повышении массы (рис. 3). Анализ формы ТГ показывает, что при $v_{N_2}=100$ мл/мин разогревание образца НПА происходит при $\sim 755^\circ\text{C}$ ($\Delta t \approx 12^\circ$). При $v_{N_2}=200$ мл/мин перегрева образца не происходит, вследствие чего ТГ-зависимость является относительно монотонной. Локальное повышение температуры образца в первом случае обуславливает резкое возрастание скорости реакции, приводящее к увеличению прироста массы на ~ 10 % по сравнению с образцом, в котором перегрев не наблюдался (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры печи термоанализатора это различие $\Delta m/m_0$ нивелируется. Аналогичный эффект, хотя и в меньшей степени ($\Delta t \approx 4^\circ$), проявляется и в процессе с участием грубодисперсных

образцов: для АСД-4 – при 970 °С, для АСД-1 – при 1010 °С, что не наблюдается при их окислении в воздухе. Необходимо отметить, что сходный эффект разогревания образца НПА при относительно низких скоростях потока газа был отмечен и для процесса его окисления в воздухе [10].

Кинетические закономерности низкотемпературной стадии (500...650 °С) взаимодействия НПА с N₂ изучали в изотермическом режиме. На рис. 4 изображены графики зависимости $\alpha=f(\tau)$ при различных температурах. Характерной особенностью процесса является отсутствие периода индукции. В интервале 500...530 °С процесс протекает медленно, зависимости $\alpha=f(\tau)$ при этом линейны и аппроксимируются уравнением сжимающейся сферы [14]:

$$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]=k\tau, \quad (4)$$

где k – эффективная константа скорости реакции, мин⁻¹. Наблюдаемый вид зависимости $\alpha=f(\tau)$ свидетельствует о том, что образующийся в ходе взаимодействия слой AlN на поверхности частиц НПА не является плотным [14]. Величина α в этих условиях при продолжительности нагрева 1 ч достигает 5...8 %, k при 500 °С равна 0,0012 мин⁻¹. В аналогичных условиях окисление НПА в воздухе протекает более интенсивно, при этом значения α и k составляют 21 % и 0,004 мин⁻¹, соответственно [10].

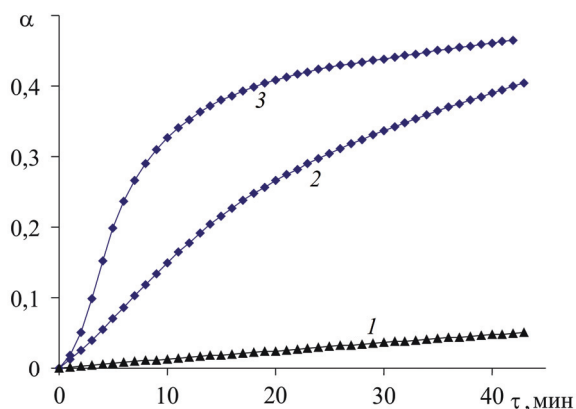


Рис. 4. Зависимости степени превращения НПА от времени в ходе его взаимодействия с N₂ ($m_0=10$ мг, $v_{N_2}=100$ мл/мин) при температурах: 1) 500, 2) 550, 3) 600 °С

При 550 °С скорость процесса возрастает, степень превращения при нагревании образца в течение 1 ч достигает 36 %. Зависимость $\alpha=f(\tau)$ при $\alpha>20$ % отклоняется от линейной и приближается к параболической, что свидетельствует о влиянии диффузионных ограничений на скорость процесса за счет появления на поверхности частиц НПА слоя продукта реакции с большей толщиной. При данной температуре величина k , соответствующая линейному участку кинетической кривой, составляет 0,005 мин⁻¹. Константа скорости процесса, протекающего в воздухе в этих условиях, составляет 0,015 мин⁻¹, степень превращения – 27 %. Более

высокое значение α в случае реакции с N₂ можно объяснить меньшим пассивирующим действием AlN по сравнению с Al₂O₃, что следует из различия формы кинетических кривых.

Повышение температуры изотермической выдержки образца НПА до 600 °С приводит к возрастанию значений скорости процесса и степени превращения в ~10 раз по сравнению с этими же величинами при 500 °С. Зависимость $\alpha=f(\tau)$ при данной температуре имеет форму сигмоиды с линейным участком при $\alpha<22$ % (рис. 4). В интервале 22< α <35 % зависимость становится параболической, выше 35 % – кубической. Константа скорости, соответствующая линейному участку кинетической кривой, равна 0,01 мин⁻¹, что в ~3,5 раза меньше, чем при окислении НПА в воздухе при данной температуре. Таким образом, процесс взаимодействия НПА с азотом при температурах $t<t_{пл}$ Al протекает в кинетическом режиме, при этом значения скорости реакции меньше, а степени превращения – больше, чем соответствующие величины, характеризующие процесс окисления НПА в воздухе при прочих равных условиях.

Оценку влияния особенностей структуры частиц НПА на процесс зародышеобразования при взаимодействии с N₂ проводили путем обработки полученных данных с использованием уравнения Ерофеева–Аврами [14]:

$$\alpha=1-\exp(-K\tau^n), \quad (5)$$

где K – константа, имеющая смысл скорости образования и роста зародышей фазы оксида, мин⁻¹; n – параметр размерности реакционного пространства. Эффективную константу скорости зародышеобразования $k_{зар}$ вычисляли по уравнению $k_{зар}=n \cdot K^{1/n}$ [14]. Параметры процесса зародышеобразования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры процесса зародышеобразования при взаимодействии НПА с азотом

$t, ^\circ\text{C}$	$K, \text{мин}^{-1}$	n	$k_{зар}, \text{мин}^{-1}$
500	0,0016	0,93	0,0009
550	0,0048	1,05	0,0065
600	0,0189	1,52	0,1060

Из данных табл. 2 следует, что при различных t изотермической выдержки процесс зародышеобразования протекает с различной скоростью. В интервале 500...550 °С параметр $n \rightarrow 1$, при этом уравнение (5) преобразуется в уравнение 1-го порядка:

$$\alpha=1-\exp(-k_1\tau), \quad (6)$$

где k_1 – эффективная константа скорости, мин⁻¹. Сопоставление значений k , $k_{зар}$ и k_1 показывает, что обработка данных с использованием уравнений (4–6) для данного интервала температур дает эквивалентный результат. Таким образом, процесс в указанном температурном интервале не лимитируется зародышеобразованием и может рассматриваться как реакция первого порядка.

При $t \geq 600$ °С параметр $n > 1$ (табл. 2), что не позволяет сравнивать значения констант скорости, полученных с использованием ур. (4) и (6) для более низких температур. Полученные значения n свидетельствуют об убывающей скорости зародышеобразования. Судя по кинетическим данным (табл. 2), при $t \geq 600$ °С происходит изменение режима протекания реакции (в отличие от окисления НПА в воздухе [10]), что, по-видимому, обуславливает стабильность процесса, наблюдаемую в условиях линейного нагрева (рис. 3).

Эффективные значения энергии активации E_a реакции образцов с N_2 определяли по зависимости $\ln k - 1/T$ с использованием данных, полученных в изотермических условиях, а также по ТГ в условиях линейного нагрева при $v_{N_2} = 200$ мл/мин. Для низкотемпературной стадии процесса с участием НПА значения $E_{a,1}$, найденные различными методами, близки и составляют в среднем 130 кДж/моль. Для высокотемпературной стадии (максимум скорости реакции при 750 °С) значение $E_{a,2}$ составляет 173 кДж/моль.

Низкие значения E_a процесса с участием НПА обусловлены, с одной стороны, размерным фактором, с другой — особым состоянием оксидной оболочки частиц НПА (в отличие от АСД). При нагревании НПА оксидно-гидроксидный слой на поверхности частиц порошка претерпевает деструкцию вследствие дегидратации гидроксидов с образованием рыхлого слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к значительному снижению t_n в реакции с N_2 . В этих условиях Al начинает взаимодействовать с N_2 при $t < t_{n1}$, причем образующийся слой нитрида является более компактным ($V_M = 13,14$ см³/моль), чем оксида ($V_M(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 30,0$ см³/моль). Увеличение объема частиц НПА в ходе реакции с N_2 происходит в ~1,3 раза, тогда как при окислении кислородом — в 1,5 раза. В связи с меньшей величиной отношения молярных объемов $V_M(\text{AlN})/V_M(\text{Al})$ процесс в меньшей степени сопровождается диффузионными затруднениями, что приводит к относительно большим значениям степени превращения НПА → AlN. По этой же причине оксидный слой, формирующийся на поверхности частиц НПА при нагревании в воздухе, обладает значительно большим диффузионным сопротивлением, что обуславливает меньшие значения α при окислении порошков в сходных условиях.

Стадийность процесса взаимодействия порошков с N_2 определяется их дисперсным составом, а также структурой металлического ядра частиц Al. На 1-й стадии во взаимодействии вступают частицы НПА наноразмерной фракции, обладающие метастабильной структурой [10]. Доля этих частиц в образце определяет продолжительность стадии, скорость процесса и величину α . Частицы микронной фракции, присутствующие в НПА, по окончании 1-й стадии реакции представляют собой рас-

плавленные капли, заключенные в оксидно-нитридную оболочку. При дальнейшем повышении температуры объем Al ядра частиц увеличивается за счет плавления (на 6,6 %) и термического расширения (отношение коэффициентов линейного расширения $\text{Al}/\text{AlN} \approx 5$), что приводит к нарушению целостности слоя нитрида на поверхности частиц, способствует увеличению скорости реакции и переходу процесса во вторую стадию.

Высокие температуры начала взаимодействия порошков АСД с N_2 обусловлены наличием на их поверхности более плотной оксидной оболочки и с большей толщиной, которая значительно менее гидратирована [10], не подвергается деструкции при нагревании и сохраняет защитную функцию до более высоких температур. Начало взаимодействия с N_2 , очевидно, связано с рекристаллизацией оксидной оболочки (при $t > 900$ °С) с образованием высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ходе рекристаллизации целостность оболочки нарушается, что приводит к интенсивному протеканию взаимодействия жидкого Al с азотом. Очевидно, что при таких температурах (табл. 1) размерный фактор и структура частиц не влияют на закономерности протекания реакции.

Выводы

1. Установлено, что взаимодействие порошков алюминия с азотом в условиях линейно возрастающей температуры происходит в две стадии, отличающиеся скоростью процесса. Первая стадия для электровзрывного нанопорошка протекает ниже температуры плавления Al (660 °С), вторая, для грубодисперсных порошков АСД, при $t > 950$ °С. Нанопорошок Al со среднечисловым максимумом 120 нм полностью реагирует с азотом при ~920 °С, порошки АСД-1 и АСД-4 — при 1200 °С.
2. Показано, что низкотемпературная стадия (500...650 °С) процесса взаимодействия нанопорошка Al с азотом в изотермических условиях протекает в кинетическом режиме. Эффективные значения констант скорости реакции в среднем в 4 раза меньше, а степень превращения — в 1,5...2 раза больше аналогичных значений для процесса окисления нанопорошка в воздухе в идентичных условиях.
3. Установлено, что при скоростях потока азота, меньших 100 мл/мин при атмосферном давлении, и скоростях возрастания температуры, превышающих 5 град./мин, происходит локальный разогрев образца, что обусловлено размерными факторами и особенностями структуры и состояния оксидно-гидроксидной оболочки частиц Al.

Автор признателен проф. А.П. Ильину за ценные замечания и рекомендации, а также инженеру НАЦ ТПУ Т.П. Морозовой за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thareja R.K., Sharma A.K. Formation of AlN in laser ablated plasma of Al in nitrogen ambient // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2005. – V. 2. – № 7. – P. 2079–2082.
2. Zeng X., Qian D., Li W., et al. Effects of additive on the microwave synthesis of AlN powder // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 3289–3292.
3. Способ получения нитрида алюминия: пат. 2091300 Рос. Федерация. Опубл. 27.09.97.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
5. Sthapitanonda P., Margrave J. Kinetics of nitridation of magnesium and aluminum // *J. Phys. Chem.* – 1956. – V. 60. – P. 1628–1633.
6. Chang A., Rhee S., Baik S. Kinetics and mechanisms for nitridation of floating aluminum powder // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1995. – V. 78. – № 1. – P. 33–40.
7. Jiang G.J., Zhuang H.R., Li W.L., et al. Mechanisms of the Combustion Synthesis of Aluminum Nitride in High Pressure Nitrogen Atmosphere // *J. Mat. Synth. Proc.* – 1999. – V. 7. – № 1. – P. 1–6.
8. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
10. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 5–11.
11. Шилов А.Е. Фиксация азота в растворах в присутствии комплексов переходных металлов // *Успехи химии*. – 1974. – № 5. – С. 863–902.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
13. Mench M.M., Kuo K.K., Yeh C.L., Lu Y.C. Comparison of thermal behavior of regular and ultra-fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process // *Combust. Sci. and Tech.* – 1998. – V. 135. – P. 269–292.
14. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

Поступила 17.03.2010 г.

УДК 544.774.2

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СИЛИКОФОСФАТНОЙ СИСТЕМЕ

Т.С. Петровская, В.В. Козик*, Л.П. Борило*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: pts@tpu.ru

Золь-гель методом синтезированы тонкие пленки в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. Изучены физико-химические процессы в растворах, а также при термической обработке пленок. Определены условия получения пленок разной толщины. Рассчитаны кинетические параметры, и проведен сравнительный анализ процессов синтеза SiO_2 в тонкой пленке и дисперсной фазе.

Ключевые слова:

Золь-гель метод, тонкие пленки, силикофосфатная система.

Key words:

Sol-gel process, thin films, silicophosphate system.

Структурно-энергетические особенности нанодисперсных систем, проявляющиеся в особенностях свойств получаемых наноматериалов, обусловили возникновение и бурное развитие новой отрасли — технологии нанодисперсных систем и материалов [1, 2]. На мировом рынке основная доля производства наноматериалов приходится на керамические оксиды, диапазон методов получения которых достаточно широк. Так, существует более десятка методов, обозначаемых единым термином «золь-гель технология», отличающихся в деталях, но обязательно включающих стадии образования золя, геля и дальнейшую обработку последнего в зависимости от цели и назначения получаемого материала. Особое внимание уделяется синтезу тонкопленочных материалов на основе оксидов элементов III-V группы Периодической системы [3].

Система $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ заслуживает внимания тем, что ее компоненты и бинарные смеси образуют стекла и наноструктурированные материалы, которые используются при получении диэлектрических и оптических сред, а в последние десятилетия и других областях, включая биомедицину.

Целью настоящей работы являлось получение тонких пленок в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ с содержанием оксида фосфора от 0 до 30 мас. %, а также исследование физико-химических процессов при их формировании.

Синтез тонких пленок проводили золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением ортофосфорной кислоты на подложках кремния и стекла методами центрифугирования (скорость вращения центрифуги 4000 об/мин) и вытягивания (скорость 5 мм/с). Формирование пленок проводили в два этапа: