

10. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б. и др. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
11. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. – 391 с.
12. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. – 117 с.
13. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 266 с.
14. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 460 с.
15. Печенюк С.И., Симушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности гидроксидов оксидов алюминия // Известия Челябинского научного центра. – 2006. – № 4 (34). – С. 64–68.
16. Петрий О.А., Лукин В.В. Катализ. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 287 с.
17. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.

Поступила 01.02.2011 г.

УДК 544.45

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА НИТРИДОВ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ

А.П. Ильин, Л.О. Роот, Е.С. Звягинцева

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

Рассмотрены экспериментальные методы повышения выхода нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе: повышение массы навески нанопорошка алюминия, ограничение объема воздуха и др. Экспериментально изучено влияние на выход нитридов алюминия и титана ИК излучения на горящие образцы нанопорошка алюминия и его смесей. Установлено неоднозначное влияние облучения на выход нитридов.

Ключевые слова:

Алюминий, титан, нанопорошок, нитрид алюминия, нитрид титана, ИК излучение, горение.

Key words:

Aluminium, titanium, nanopowders, aluminium nitride, titanium nitride, IR radiation, combustion.

Введение

Изучение горения в воздухе нанопорошков (НП) бора, кремния, титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и хрома, а также их смесей с НП алюминия показало, что в составе продуктов их сгорания в воздухе содержались соответствующие нитриды [1–3]. Среди различного вида керамических материалов интерес представляют нитриды алюминия, титана и нитридосодержащие композиты на их основе. Это связано с их уникальными свойствами: нитрид алюминия является хорошим изолятором, устойчив в среде азота до высоких температур, в то же время по теплопроводности сравним с серебром. В настоящее время такая нитридная керамика широко используется в качестве подложек в электронике. Нитрид алюминия не смачивается жидким алюминием, поэтому изделия из него широко используются в литейном производстве. Нитрид титана широко используется в качестве защитного и декоративного покрытия на различные изделия.

Одним из наиболее перспективных методов получения нитридосодержащих композитов является синтез сжиганием порошкообразных металлов в воздухе при атмосферном давлении. Это напри-

вление в настоящее время интенсивно развивается, так как синтез протекает в самоподдерживающемся экзотермическом режиме за короткое время. Для масштабного производства нитридосодержащих материалов и технической керамики с помощью синтеза сжиганием необходимо разработать методы повышения выхода нитридов в продуктах сгорания.

Ранее было изучено влияние массы образца нанопорошка алюминия на выход нитрида алюминия [1]. Результаты исследований показали, что с увеличением массы образцов исходного НП алюминия с 0,5 до 15 г, содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания увеличивалось на 10...15 мас. %, содержание остаточного алюминия было антибатно содержанию нитрида алюминия. Содержание нитрида алюминия не достигало максимума и имело тенденцию к росту с увеличением массы исходного НП алюминия. Соотношение оксид: нитрид составляло 1:3 в продуктах сгорания в стационарной области и менялось слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного алюминия в продукты (без учета недогорания) показало, что во всем диапазоне масс образцов алюминий реаги-

реакцией преимущественно с азотом. Самостоятельная фаза нитрида алюминия в продуктах сгорания являлась основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов 1,0 г. Рефлексы фазы оксида алюминия проявлялись на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность 100%-го рефлекса не превышала 30 % по отношению к 100%-му рефлексу нитрида алюминия.

Взаимодействие алюминия с воздухом является реакцией твердое тело-газ, поэтому интерес представляло изучение влияния давления воздуха на выход нитрида алюминия [1]. Согласно полученным данным, ограничение доступа воздуха позволило увеличить содержание связанного азота в конечных продуктах горения (на 13,2 мас. % в пересчете на нитрид алюминия). Снижение давления в результате преимущественного выгорания кислорода воздуха приводило к быстрому затуханию процесса: НП алюминия устойчиво горел в среде азота лишь при избыточном давлении 203 кПа и более. В то же время снижение давления способствовало протеканию реакций в газовой фазе (по правилу Ле-Шателье) при горении НП алюминия в воздухе. Рентгенофазовый анализ продуктов показал, что при сжигании в бомбе относительная интенсивность рефлексов фазы нитрида алюминия возрастала по сравнению с рефлексами продуктов сгорания в условиях свободного доступа воздуха.

Каталитические добавки и прерывание горения оказывают существенное влияние на выход нитрида алюминия. Согласно предварительным исследованиям, добавки некоторых веществ в НП алюминия повышали содержание нитрида алюминия в продуктах сжигания НП [2]. Добавки порошков d-металлов к НП алюминия и прерывание горения их смесей приводили к росту соотношения $AlN:Al_2O_3$ и $AlN: Al_3O_3N$: если в промежуточных продуктах горения НП алюминия оно было равно 2,9:1,0 и 1,6:1,0, соответственно, то для смесей с порошком хрома оно достигало 5,2:1,0 и 4,5:1,0; с НП молибдена – 5,5:1,0 и 3,2:1,0; с НП вольфрама – 5,0:1,0 и 2,8:1,0 [3]. Продукты горения исследуемых смесей содержали больше нитрида алюминия в сравнении с содержанием оксинитрида алюминия.

Образование нитрида алюминия в качестве самостоятельной кристаллической фазы предполагало взаимодействие алюминия в объеме пространства и в течение определенного времени только с азотом, а оксинитрид являлся продуктом окисления нитрида алюминия. Повышенный выход нитрида алюминия относительно выхода оксида алюминия позволил сделать заключение о том, что в присутствии добавок хрома, молибдена, вольфрама на начальной стадии горения алюминий в основном реагировал с азотом, а не с кислородом воздуха. При полном сгорании алюминия без добавок выход нитрида алюминия составлял около 50 мас. %, а с добавками – выход увеличивался примерно в 2 раза. В то же время, образование нитрида алюминия в газовой фазе является эндотер-

мическим процессом, поэтому необходимо принять, что значительная часть γ -оксида алюминия, образующаяся с большим экзоэффектом, переходила в нитрид алюминия с эндоэффектом.

Экспериментально колебательные процессы наблюдали во многих работах [1, 2], но термодинамическое объяснение было предложено в работе [3]. Учитывая, что практический выход нитрида алюминия с добавками достигал только 66 % [1], значительная часть нитрида алюминия, как промежуточного продукта, переходила в оксиды алюминия. Полученные результаты позволили экспериментально показать, что часть нитрида алюминия доокислялась при полном сгорании, а с помощью добавок изучаемых d-металлов и прерывания горения можно увеличить относительное содержание нитрида алюминия в шихте.

Процесс формирования нитрида алюминия осуществляется путем перевода исходных веществ в газовую фазу, через возможное образование атомов, ионов и радикалов. Поэтому было изучено действие электромагнитного излучения на выход нитрида алюминия [4]. В процессе горения на навеску НП алюминия действовали фильтрованным излучением горелки ртутной лампы ДРЛ-250. Для получения зависимости выхода нитрида алюминия от длины волны использовали стеклянные фильтры с полосой пропускания 254, 313, 365/366, 405, 420 нм. Интенсивность УФ излучения измеряли с помощью люксметра Ю16 [4]. При действии УФ излучения $\lambda \leq 366$ нм выход нитрида алюминия возрастал до ~81 %, а при $\lambda \geq 405$ нм выход нитрида алюминия в конечных продуктах снижался.

Целью данной работы был анализ методов повышения выхода нитридов и изучение влияния ИК излучения на их выход в продуктах сгорания при сжигании нанопорошка алюминия и его смесей с диоксидом титана в воздухе.

Результаты экспериментов и их обсуждение

НП алюминия получали с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона. НП представлял собой частицы диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла 12 м²/г [5, 6].

Ранее проведенные эксперименты по увеличению выхода нитрида алюминия показали, что с увеличением массы сжигаемого НП алюминия удается примерно на 30 % увеличить выход при использовании навесок более 15 г. В то же время возникает проблема с термостойкостью подложек, устойчивых к резкому перепаду температур: известные термостойкие материалы (корунд, алунд, поликор, гексагональный нитрид бора) разрушаются при высокой температуре и за счет диффузионного проникновения паров алюминия в материал.

Содержание азота в воздухе составляет 78 об. %, поэтому в условиях ограниченного доступа воздуха после того, как расходуется кислород, происходит

химическое связывание азота, за счет чего повышается выход нитрида алюминия. Тем не менее, в сравнении с условиями свободного доступа воздуха к горячей навеске, сжигание в замкнутом объеме приводит к повышению содержания несгоревшего алюминия. Горение до нитрида алюминия сопровождается существенно меньшим (в 2,5 раза) тепловым эффектом в сравнении с тепловым эффектом горения при свободном доступе воздуха. Таким образом, НП алюминия используется нерационально.

Каталитическое действие добавок НП вольфрама, молибдена, железа и порошков хрома, графита существенно повышают выход нитрида алюминия, особенно при прерывании горения при максимальной температуре: содержание нитрида в промежуточных продуктах горения в сравнении с содержанием оксида алюминия возрастает до 5:1. Вместе с тем, каталитические добавки не улетучиваются, а входят в состав конечных продуктов сгорания, загрязняя их, что делает невозможным применение нитрида алюминия в качестве теплоотводящих и электроизоляционных подложек.

В работе [4] получен значительный эффект по увеличению выхода (до 81 мас. %) нитрида алюминия при облучении образца НП при его горении в воздухе, для чего использовалось УФ излучение с $\lambda \leq 366$ нм. Облучение горящего НП алюминия действует, возможно, на одну из стадий горения [3]. Повышение выхода нитрида алюминия за счет облучения является технологически выгодным процессом. Поэтому интерес представляло также изучение влияния ИК излучения на повышение выхода нитридов.

Для создания потока ИК излучения использовали устройство, снабженное тремя кварцевыми лампами с йодным циклом мощностью по 120 Вт каждая. Образцы НП алюминия и его смесей с диоксидом титана (50 мас. %) подвергали действию ИК излучения (нагреванию). Облучение образцов проводили в течение всего процесса горения до остывания образцов до 400 °С. Сжигание образцов проводили по методике [2]. После остывания образцов продукты сжигания измельчали в агатовой ступе и подвергали рентгенофазовому анализу (дифрактометр Дифрей-401, излучение $Fe_{K\alpha}$).

Согласно полученным результатам (рис. 1), воздействие ИК излучения, сопровождающееся дополнительным нагревом образцов в процессе горения, приводит к снижению выхода фазы нитрида алюминия на 20 % в продуктах сгорания НП алюминия без добавок.

Согласно полученным результатам (рис. 2), воздействие ИК излучения, сопровождающееся дополнительным нагревом образцов в процессе горения, приводит к снижению выхода фазы нитрида алюминия на 11 % в продуктах сгорания НП алюминия с добавкой порошка оксида хрома (III).

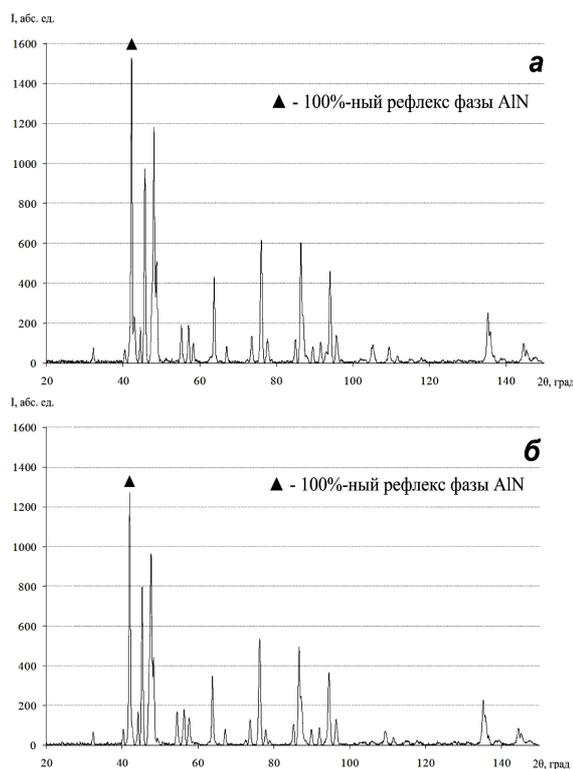


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов сгорания нанопорошка алюминия: а) без воздействия и б) под воздействием ИК излучения

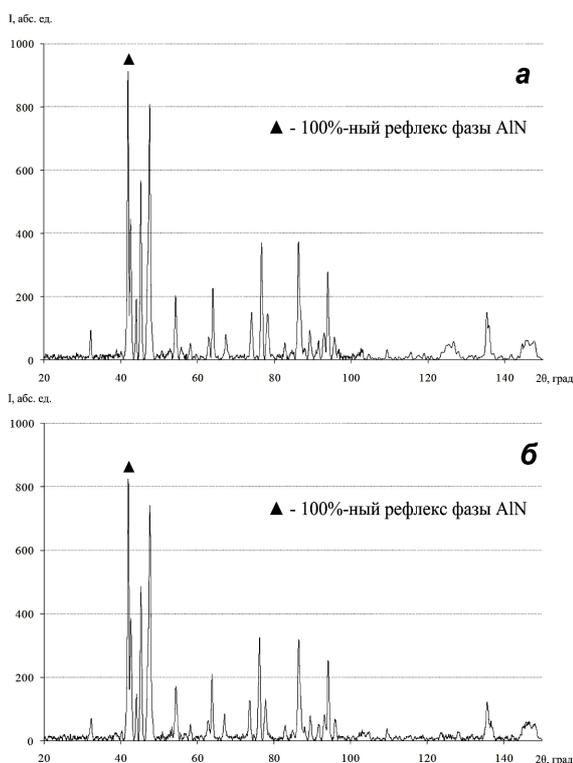


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с порошком оксида хрома (III): а) без воздействия ИК излучения; б) под воздействием ИК излучения

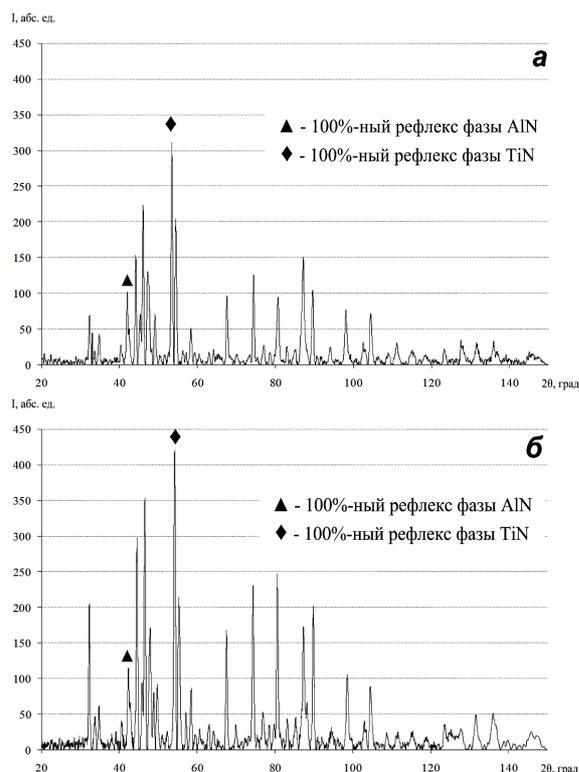


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с порошком диоксида титана: а) без воздействия и б) под воздействием ИК излучения

Согласно полученным результатам (рис. 3), воздействие ИК излучения, сопровождающееся дополнительным нагревом образцов в процессе горения, приводит к увеличению выхода фазы нитрида алю-

миния на 13 % и к увеличению выхода фазы нитрида титана на 35 % в продуктах сгорания НП алюминия с добавкой порошка диоксида титана.

Выводы

1. Анализ методов повышения выхода нитридов показал, что при сгорании в воздухе с увеличением массы навески выход нитрида алюминия увеличивался на 10...15 мас. %. При больших массах образцов нанопорошка алюминия происходит разрушение теплоизоляционного материала (подложки). В случае сжигания нанопорошка алюминия в замкнутом объеме наблюдался рост содержания AlN за счет последовательного выгорания кислорода и азота воздуха. Добавки хрома, молибдена, вольфрама в нанопорошок алюминия повышают выход нитрида алюминия по сравнению с выходом оксида алюминия до 2 раз в промежуточных продуктах горения в воздухе, что предполагает накопление нитрида и уменьшение теплового эффекта. Воздействие УФ излучения на нанопорошок алюминия в процессе горения увеличивало выход нитрида алюминия в продуктах сгорания до 81 %.
2. Изучение влияния ИК излучения на выход нитридов алюминия и титана в продуктах сгорания нанопорошка алюминия и его смесей с диоксидом титана показало, что при воздействии излучения на нанопорошок алюминия в процессе горения относительное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания уменьшается, а выход нитрида титана возрастает.
3. Использование комплекса воздействий на процесс горения дает возможность повышения выхода нитридов на 20...30 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
2. 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.
3. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Si: автореф. дис... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 21 с.
4. Способ получения нитрида алюминия: пат. 2247694 Рос. Федерация, заявл. 10.03.05.
5. Ильин А.П. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков металлов, сплавов и интерметаллидов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 71–74.
6. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.

Поступила 10.03.2011 г.