

УДК 544.452.2

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ДИОКСИДАМИ

Е.В. Шинкевич, Л.О. Роот, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: hartnett@sibmail.com

Изучены выходы нитридов титана, циркония и гафния в продуктах сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с соответствующими диоксидами. Установлено, что максимальный выход нитрида титана достигается при содержании нанопорошка алюминия 30...55 мас. %, нитрида циркония – более 20 мас. % и нитрида гафния – выше 15 мас. %. Полученные результаты объясняются высокой восстановительной способностью нанопорошка алюминия при горении и химическим связыванием азота воздуха, снижением активности кислорода при высоких температурах.

Ключевые слова:

Синтез сжиганием, нанопорошок алюминия, нитриды металлов, горение в воздухе, четвертая группа побочная подгруппа Периодической системы.

Введение

Современное материаловедение направлено на развитие производства композиционных материалов, которые могли бы успешно выполнять свои функции в экстремальных условиях. Нитриды элементов IV группы побочной подгруппы близки к сверхтвердым (24 ГПа), тугоплавким (более 2500 °С) и износостойким материалам [1]. Поэтому нитриды имеют перспективы их применения в составе композиционных материалов, для обработки металлических сплавов, в электротехнике и микроэлектронике.

Наиболее распространенным методом синтеза нитридов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Согласно условиям СВС нитридов проводится в среде чистого азота под давлением [2]. Длительное время считалось, что нитриды можно получить, создав сильнейшую восстановительную среду при низких температурах [3], но в этих экспериментах не были достигнуты существенные результаты по химическому связыванию азота. Технология, основанная на новом явлении высокотемпературного химического связывания азота воздуха, не требует азота высокой чистоты, повышенного давления и сложного оборудования, работающего при высоком давлении. Синтез нитридов титана, циркония и гафния из их диоксидов протекает при сгорании смесей с нанопорошком алюминия (НПАл) при температуре более 1800 °С и к настоящему времени является недостаточно изученным.

Целью настоящей работы являлось определение выходов нитридов титана, циркония и гафния в зависимости от содержания нанопорошка алюминия в смесях при их сгорании в воздухе.

Методики экспериментов

В работе использовали нанопорошок алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц 90 нм), полученный при помощи электрического взрыва проводников в среде аргона и пассивированный малыми добавками воздуха [4], а также грубодис-

персные порошки (среднеповерхностный диаметр 30–60 мкм) диоксидов титана, циркония и гафния марки чда.

Смешение НПАл с порошками диоксидов проводили в сухом виде механическим способом – растиранием смесей на кальке. С целью перемешивания и выравнивания распределения компонентов по объему образца и разрушения агломератов все полученные смеси многократно просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм.

Синтез нитридосодержащих продуктов осуществляли в воздухе в условиях теплового взрыва при естественном теплообмене и циркуляции. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали импульс электрического тока.

Определение наноструктурных характеристик НПАл проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония).

Предварительно была проведена оценка смесей на пирофорность: определено влияние оксидов на параметры химической активности [5] исходного нанопорошка алюминия, которые рассчитывали на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием термодетектора SDT Q600 (США). Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...1000 °С. Реакционную способность нанопорошков оценивали по следующим параметрам химической активности: температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), максимальная скорость окисления металла (максимальный рост массы образца, $V_{ок}$, мас. % / мин.), степень окисленности (отношение массы окисленного металла к массе исходного металла в образце, α , %) и тепловой эффект (ΔH , Дж/г).

Для определения фазового состава исходных порошков и продуктов их окисления проводили рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3,0 (Россия) (рентгеновская трубка БСВ-9, $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Скорость разверт-

ки гониометра составляла 2–4 град/мин. Для идентификации кристаллических фаз, входящих в состав нанопорошков и продуктов их сгорания, использовали картотеку JCPDS ICDD.

Обозначения образцов и массы порошков смесей НПАІ и диоксидов металлов (MeO_2) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав образцов смесей НПАІ и MeO_2

№ обр.	Масса порошка MeO_2 в образце, г	Масса НПАІ в образце, г	Содержание НПАІ в образце, мас. %
Me-1	3,2	0,4	11,1
Me-2	3,2	0,8	20,0
Me-3	3,2	1,6	33,3
Me-4	3,2	2,4	42,9
Me-5	3,2	3,2	50,0
Me-6	3,2	4,0	55,6
Me-7	3,2	6,4	66,7

Результаты экспериментов

Анализ параметров химической активности смесей НПАІ с TiO_2 показал, что температура начала окисления в основном уменьшалась с увеличением содержания НПАІ в смесях (табл. 2).

Таблица 2. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида титана

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}$, °C	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Ti-1	535	0,09	0,063	1000,8
Ti-2	500	0,15	0,115	1806,0
Ti-3	455	0,27	0,167	2970,4
Ti-4	463	0,35	0,192	4015,2
Ti-5	460	0,40	0,250	4443,8
Ti-6	413	0,35	0,290	4939,5
Ti-7	460	0,26	0,850	4626,7

Для смеси, содержащей 11,1 мас. % НПАІ, температура начала окисления составляла 535 °C, а для смеси с содержанием НПАІ 66,7 мас. % – 460 °C (табл. 2), тогда как для НПАІ без добавок начало окисления происходило при 410 °C [6].

Для степени окисленности смесей было характерно увеличение значений по мере роста содержания НПАІ, начиная от 0,09 % для смеси с содержанием НПАІ 11,1 мас. % и до 0,35 % для смеси с его содержанием 55,6 мас. %. Исключением являлась смесь с содержанием НПАІ 66,7 мас. %, для которой степень окисленности составила 0,26 % (табл. 2, обр. Ti-7).

Наибольшее значение максимальной скорости окисления смесей НПАІ с TiO_2 наблюдали для образца с содержанием НПАІ 66,7 мас. % (табл. 2, обр. Ti-7), оно составляло 0,85 мас. %/с. С ростом содержания НПАІ в образце наблюдалось увеличение максимальной скорости окисления от 0,063 до 0,850 мас. %/с. (табл. 2, обр. Ti-1, Ti-7), т. е. максимальная скорость окисления смесей увеличилась в 13 раз.

Тепловой эффект имел закономерную тенденцию к увеличению своего значения по мере роста

содержания НПАІ: от 1000,8 Дж/г при содержании НПАІ 11,1 мас. % (табл. 2, обр. Ti-1) до 4626,7 Дж/г при содержании НПАІ 66,7 мас. % (табл. 2, обр. Ti-7).

Согласно результатам исследования параметров химической активности смесей НПАІ с диоксидом циркония температура начала окисления смесей, в общем, также убывала (табл. 3).

Таблица 3. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида циркония

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}$, °C	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Zr-1	545	0,08	0,08	893,0
Zr-2	455	0,16	0,08	1702,7
Zr-3	455	0,27	0,16	3232,9
Zr-4	413	0,33	0,25	3921,3
Zr-5	455	0,40	0,26	4678,2
Zr-6	413	0,41	0,25	4763,9
Zr-7	440	0,51	0,34	6003,8

Максимальная скорость окисления смесей, их степень окисленности и тепловой эффект имели тенденцию к повышению значений по мере увеличения содержания НПАІ в смеси с диоксидом циркония (табл. 3).

Согласно ДТА смесей НПАІ с диоксидом гафния были рассчитаны параметры химической активности, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры химической активности исследуемых смесей НПАІ и диоксида гафния

№ обр.	$T_{\text{н.о.}}$, °C	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
Hf-1	574	0,114	0,006	2584
Hf-2	575	0,229	0,011	2735
Hf-3	573	0,285	0,011	4040
Hf-4	577	0,433	0,020	4731
Hf-5	568	0,523	0,020	5860
Hf-6	580	0,565	0,030	6038
Hf-7	575	0,829	0,033	8548

Температура начала окисления смесей НПАІ с порошком диоксида гафния с ростом содержания НПАІ в смесях была стабильна (табл. 4): оставалась в пределах ошибки измерений. С увеличением содержания НПАІ степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей увеличивались в 7,0 и 5,5 раз, соответственно (обр. Hf-1–Hf-7). Удельный тепловой эффект для смесей также увеличивался с 2584 и достигал 8548 Дж/г.

Процессы горения смесей НПАІ с диоксидами в атмосфере воздуха исследовали в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными. После иницирования в одной точке по поверхности образца распространялись тепловые волны, перекрывавшие друг друга. При этом температура не превышала 1200 °C (первая стадия, «красное свечение»). Затем из центра образца наблюдалось возникновение яркого белого свечения, которое постепенно

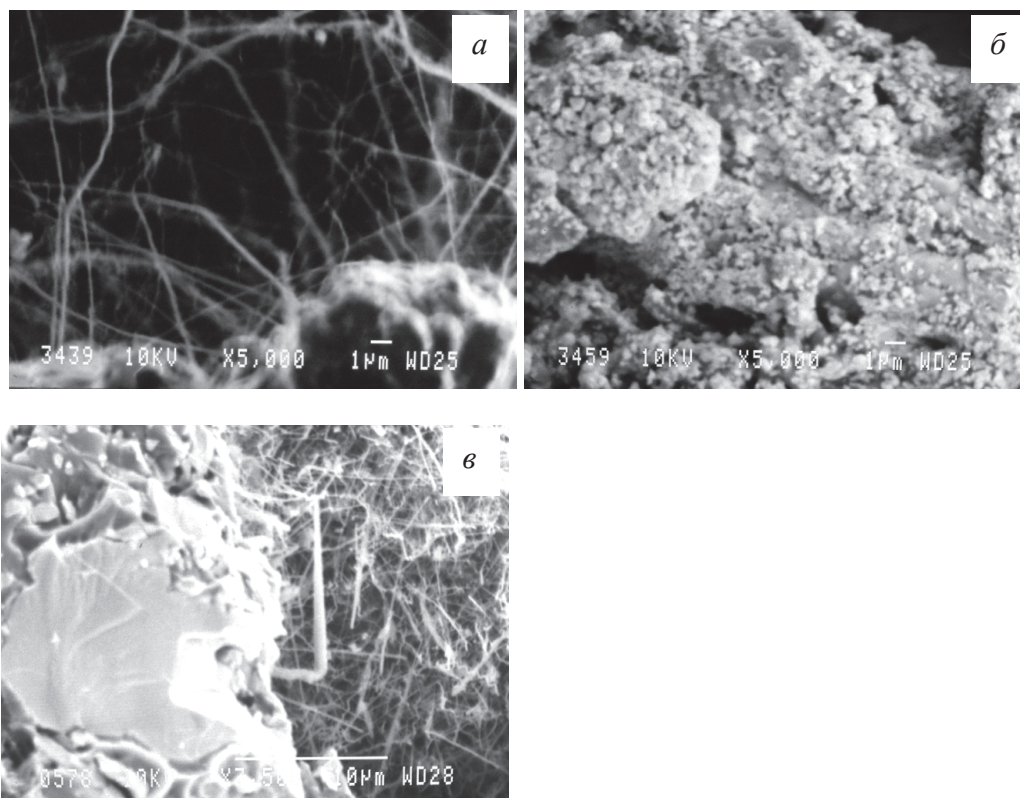


Рис. 1. Микрофотографии продуктов сгорания в воздухе смесей с соотношением исходных веществ: а) НПАИ: $TiO_2=50:50$; б) НПАИ: $ZrO_2=20:80$; в) НПАИ: $HfO_2=55,6:44,4$

охватывало весь образец (стадия 2). Во время протекания второй стадии температура образца достигала $2400\text{ }^\circ\text{C}$, после чего происходило медленное остывание образца. Температуру при горении измеряли неконтактным методом с использованием пирометра ЛОП-72.

Для электронной микроскопии от исходного спеченного образца отделяли определенный фрагмент размером $\sim 1\text{ мм}^2$ и изучали структуру с помощью электронного микроскопа (рис. 1).

Характерной особенностью продуктов сгорания смесей НПАИ с диоксидом титана с содержанием НПАИ (50 мас. %) в исходной смеси (рис. 1, а) являлось формирование нитевидных кристаллов нитрида алюминия длиной до $20\text{--}30\text{ мкм}$ и толщиной $0,1\text{--}0,3\text{ мкм}$.

Продукты сгорания смесей НПАИ с диоксидом циркония при содержании НПАИ до 20,0 мас. % представляли собой крупные спеченные агломераты с высокой пористостью (рис. 1, б).

В продуктах сгорания смесей НПАИ с диоксидом гафния при содержании НПАИ 55,6 мас. % наряду с нитевидными кристаллами появлялись крупные частицы ($10\text{--}15\text{ мкм}$) с признаками начала кристаллизации (рис. 1, в).

В результате обработки данных рентгенофазового анализа в продуктах сгорания образцов смесей НПАИ с диоксидами металлов были обнаружены следующие соединения: MeN , AlN , Al_2O_3 и остаточные НПАИ и MeO_2 (рис. 2).

При увеличении содержания НПАИ в смеси с диоксидом титана происходило повышение содержания TiN в продуктах сгорания (рис. 3, а), достигая максимума 83 % при 43 мас. % НПАИ. При дальнейшем увеличении содержания НПАИ (более 60 мас. %) выход TiN уменьшался.

ZrN был обнаружен в продуктах сгорания образцов с содержанием 20 мас. % и более НПАИ. Содержание ZrN достигало максимального значения 56 % при 67 мас. % НПАИ (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение количества введенного в исходную смесь НПАИ практически не влияло на содержание ZrN .

Согласно РФА при содержании НПАИ в диапазоне $10\text{--}55\text{ мас. \%}$ в смеси с диоксидом гафния выход HfN в продуктах сгорания оставался неизменным (рис. 3, в), достигая максимума 61 % уже при 11 мас. % НПАИ. При дальнейшем увеличении содержания НПАИ выход HfN уменьшался.

Обсуждение результатов

Были приготовлены смеси НПАИ с диоксидами титана, циркония и гафния, для них были определены параметры химической активности при нагревании в воздухе. Согласно термограммам смеси были не пирофорны и устойчивы при нагревании в диапазоне $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении содержания нанопорошка алюминия тепловой эффект сгорания возрастал, как и максимальная скорость окисления. Эти данные позволяют сделать заклю-

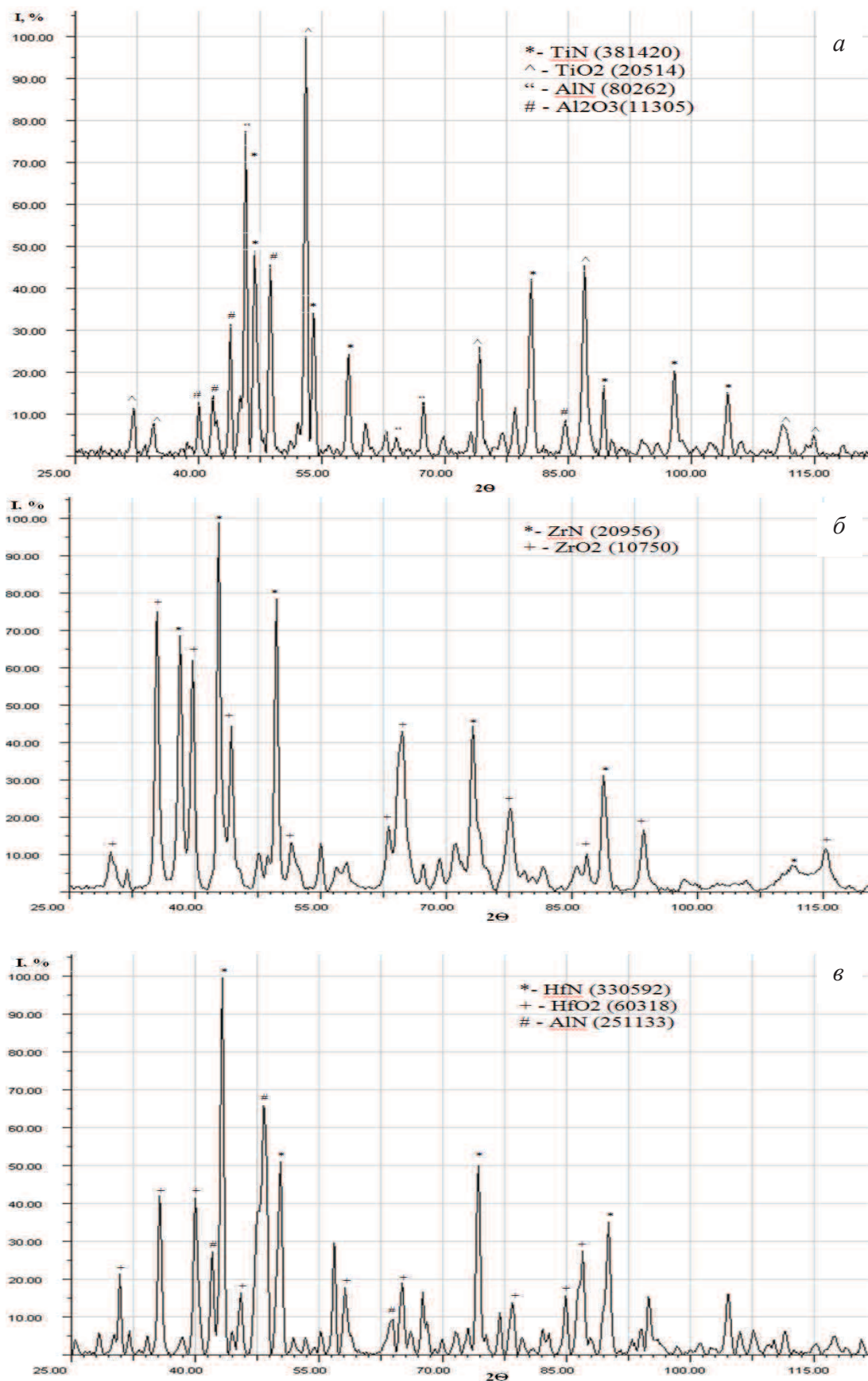


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НПAl и MeO₂ а) Ti-5; б) Zr-2; в) Hf-6 (табл. 1)

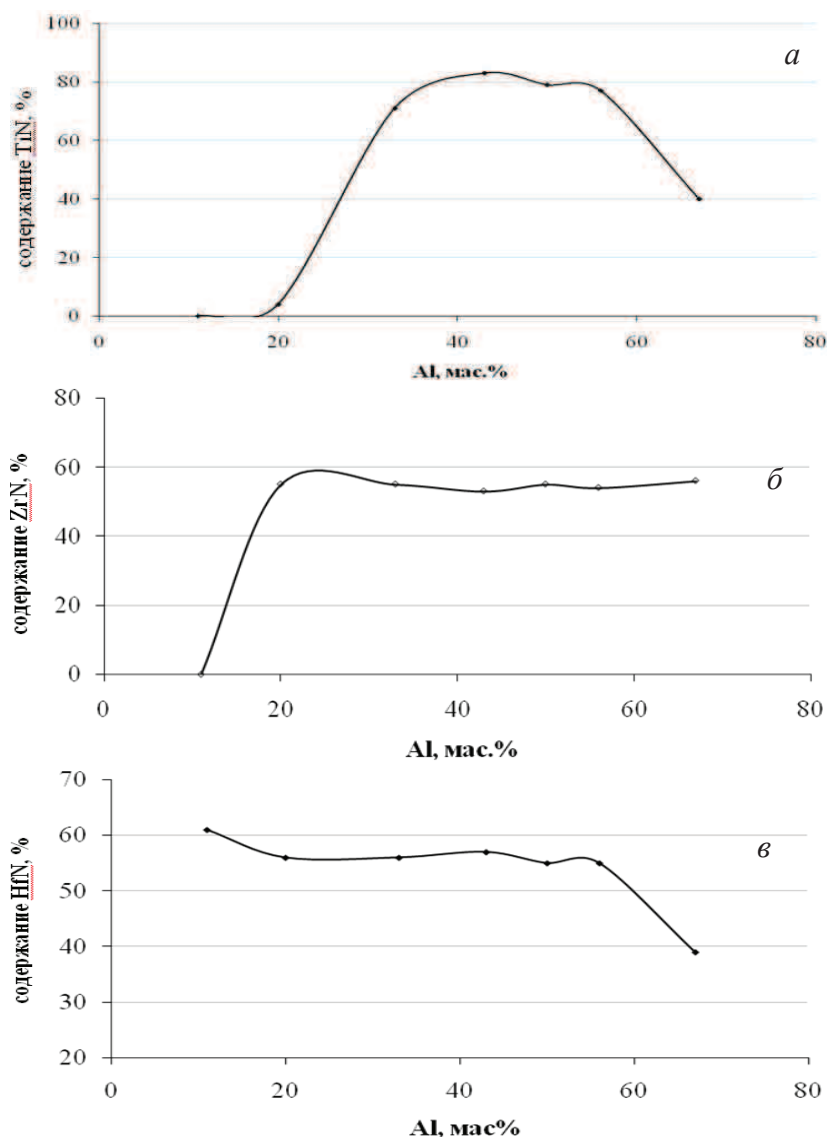


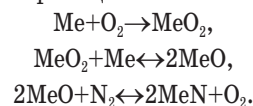
Рис. 3. Зависимости относительного содержания нитридов в конечных продуктах сгорания от содержания НПАИ в исходной смеси: а) TiN; б) ZrN; в) HfN

чение о возможности переработки исследованных смесей и их нечувствительности к нагреванию до 200 °С.

При сгорании в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами металлов (масса смесей 3,6...9,6 г) согласно РФА образовались нитриды титана, циркония и гафния, выход которых зависел от соотношения компонентов в исходной смеси. Для смеси с диоксидом титана нитрид титана являлся основной кристаллической фазой при содержании нанопорошка алюминия 35...55 мас. %. Максимальный выход нитрида циркония соответствовал другому соотношению компонентов – содержанию нанопорошка алюминия от 20 до 60 мас. % в смеси. Нитрид гафния также был синтезирован при горении смесей нанопорошка алюминия с его диоксидом. При этом максимальный выход наблюдался при содержании нанопорошка

алюминия в смеси от 10 до 55 мас. %. Относительные выходы нитридов титана, циркония и гафния составили 80, 55 и 55 отн. %, соответственно. Во всех образцах также присутствовал нитрид алюминия.

Процесс формирования нитридов титана, циркония и гафния в условиях горения представляет ряд химических реакций:



Таким образом, синтезом сжиганием в воздухе были получены керамические порошки, содержащие нитриды титана, циркония и гафния, которые могут использоваться в качестве прекурсоров и компонентов для изготовления керамических изделий [7].

Выводы

1. В продуктах сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия и диоксидов титана, циркония и гафния образуются самостоятельные кристаллические фазы нитрида.
2. Установлено, что выход нитридов в продуктах синтеза сжиганием максимален при следующем содержании нанопорошка алюминия в смесях с диоксидами: нитрида титана – 43 мас. %, нитрида циркония – 67 мас. %, нитрида гафния – 11 мас. %.
3. При горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами происходит восстано-

вление до титана, циркония и гафния, последующее азотирование протекает в условиях пониженной химической активности кислорода.

4. Предлагаемый способ синтеза сжиганием в воздухе приводит к связыванию азота воздуха и получению нитридосодержащих керамических порошков, которые представляют собой прекурсоры или сырье для получения керамических изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ НИР 3.3055.2011 и при частичной поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
2. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Акад. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 6–44.
3. Денисов Н.Т., Кобелев С.И., Шестаков А.Ф. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 4. – С. 528–533.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2005. – 148 с.
5. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошка алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
6. Рот Л.О., Сморгина К.С., Звягинцева Е.С., Ильин А.П. Каталитическое действие добавок оксида хрома (III) на процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 5–9.
7. Хабаб Т.А. Синтез керамических прекурсоров кордиерит-нитридного состава // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 28–33.

Поступила 06.03.2013 г.

UDC 544.452.2

PREPARATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM AND HAFNIUM NITRIDES WHILE COMBUSTING IN THE AIR THE ALUMINUM NANOPOWDER IN MIXTURES WITH DIOXIDES

E.V. Shinkevich, L.O. Root, A.P. Ilyin

Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the yields of titanium, zirconium and hafnium nitrides in air combustion products of the mixtures of aluminum nanopowder with related dioxides. It was ascertained that maximum yield of titanium nitride is achieved at aluminum nanopowder content of 30...55 wt. %, zirconium nitride – more than 20 wt. % and hafnium nitride – higher than 15 wt. %. The results obtained are explained by high reducing capacity of aluminum nanopowder while combusting and by chemical binding of air nitrogen, and by the decrease of oxygen activity at high temperatures.

Key words:

Combustion synthesis, aluminum nanopowder, nitrides of metals, combustion in the air, fourth group collateral subgroup of Periodic system.

REFERENCES

1. Samsonov G.V. *Nitridy* (Nitrides). Kiev, Naukova dumka, 1978. 356 p.
2. Merzhanov A.G. *Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez* (Self-propagating high-temperature synthesis). *Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy* (Physical chemistry. Current problems). Moscow, Khimiya, 1983, pp. 6–44.
3. Denisov N.T., Kobelev S.I., Shestakov A.F. *Kinetika i kataliz*, 1996. 37, 4, pp. 528–533.
4. Nazarenko O.B., Ilyin A.P. *Elektrovzryvnye nanoporoshki: poluchenie, svoystva, primeneniye* (Electro explosive powders: production, properties, application). Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2005. 148 p.
5. Ilyin A.P., Gromov A.A., Yablunovskiy G.V. *Fizika goreniya i vzryva*, 2001. 37, 4, pp. 58–62.
6. Root L.O., Smorygina K.S., Zvyagintseva E.S., Ilyin A.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 5–9.
7. Khabas T.A. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2004. 12, pp. 28–33.