

УДК 544.452.2

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Ильин Александр Петрович,

д-р физ.-мат. наук, профессор каф. общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: genchem@mail.ru

Мостовщиков Андрей Владимирович,

аспирант каф. общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: genchem@mail.ru

Актуальность работы связана с необходимостью поиска альтернативных технологий получения нитрида алюминия.

Цель работы: обоснование возможного механизма формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе и разработка феноменологической модели этих процессов.

Методы исследования: дифракционные исследования с высоким временным разрешением (синхротронное излучение), растровая электронная микроскопия, термодинамические расчёты.

Результаты: экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе формируются микромонокристаллы в однородном магнитном поле и вытянутые нелинейные ограненные кристаллы в неоднородном магнитном поле. Предложена феноменологическая модель формирования монокристаллов в условиях теплового взрыва: в результате воздействия магнитного поля на продукты горения происходит их стабилизация и переохлаждение, рост монокристаллов происходит в тепловой волне при переходе рентгеноаморфной фазы в устойчивое монокристаллическое состояние.

Ключевые слова:

Нанопорошок алюминия, магнитное поле, тепловой взрыв, кристаллические фазы, микромонокристаллы, нитрид алюминия, последовательность образования фаз.

Введение

Формирование монокристаллов, согласно классическим представлениям, происходит в условиях, близких к равновесным, с низкой скоростью [1]. В процессе роста монокристаллов создаются условия пересыщения вещества в жидкой или газовой фазе. Известно, что действие магнитного и электрического полей способствует формированию менее дефектных монокристаллов [2]. Именно это действие позволяет, например, транспортировать объемные и линейные дефекты в алмазе на поверхность, что обеспечивает повышение качества алмаза [3]. Экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при сгорании нанопорошка алюминия в воздухе стабилизируется нитрид алюминия, причем при определенных условиях (масса навески, теплоотвод и массоперенос) были получены монокристаллы [4]. До настоящего времени не существует теории кристаллизации веществ в быстротекущих процессах. В то же время причины образования в условиях теплового взрыва до конца не изучены: имеющиеся теории формирования монокристаллов не позволяют объяснить этот феномен.

Целью настоящей работы являлось обоснование возможного механизма формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе и разработка феноменологической модели этих процессов.

Процессы при горении нанопорошка алюминия

В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводника в среде газообразного аргона. Описание установки и характеристики нанопорошка приведены в работе [5].

Нанопорошок алюминия горит в две стадии: на первой стадии горения происходит выгорание абсорбированного наночастицами водорода и разогрев частиц до 600...800 °С. На второй (высокотемпературной) стадии горения температура достигает 2000...2100 °С. Скорость горения на второй стадии резко возрастает. Значительное пересыщение парами возможно только при повышении скорости горения и температуры. После достижения максимума снижается скорость реакции, температура, пересыщение. На стадии охлаждения, которая протекает со средней скоростью 10^{-8} К/с, происходило формирование аморфизированных и хаотически построенных кристаллических структур AlN. При этом образовались вытянутые кристаллы (вискеры) и трехмерные рыхлые кристаллические структуры. В условиях свободного доступа воздуха и ограничения теплоотвода (алундовый тигель) и наложения постоянного магнитного поля (с индукцией 0,34 Тл, рис. 1) происходило формирование монокристаллов нитрида алюминия гексагонального габитуса с характерными размерами 2–6 мкм (рис. 2) [6].

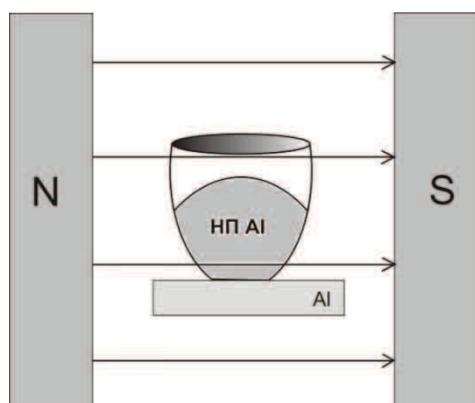


Рис. 1. Схема сжигания в воздухе нанопорошка алюминия в однородном магнитном поле

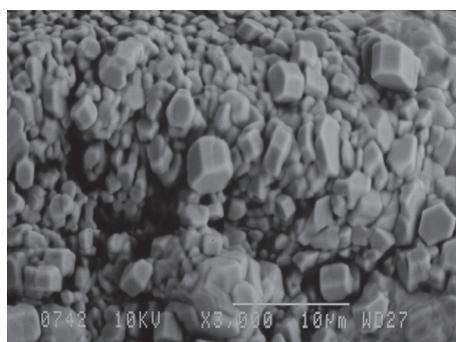
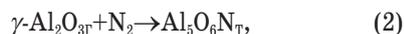
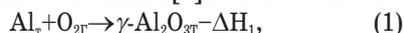


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в тигле в однородном магнитном поле

Схема формирования нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия [7] в системе Al-O-N:



Уравнение (1) отражает наиболее экзотермическую стадию окисления, предшествующую азотированию на второй стадии при высокой температуре, уравнения (2–4) отражают процесс последовательного вытеснения кислорода азотом, т. е. процесс образования нитрида алюминия из оксинитрида алюминия. Уравнение (5) отражает процесс кристаллизации нитрида алюминия, и выделение скрытой теплоты кристаллизации.

При высокой температуре и действии постоянного магнитного поля происходит ориентирование заряженных и полярных частиц, что способствует формированию протяженных структур, замедлению кристаллизации и большему переохлаждению продуктов сгорания. По мере охлаждения сразу не происходит переход рентгенаморфной фазы нитрида алюминия в кристаллическое состояние: запасенная энтальпия кристаллизации возрастает со снижением температуры и переохлаждением. В рентгенаморфном состоянии вещества могут за-

пасать энергию, по величине составляющую 2/3 от теплоты плавления вещества [8]. Переход из рентгенаморфного состояния в кристаллическое, как правило, происходит в виде распространяющейся с высокой скоростью вдоль кристаллита тепловой волны. При этом при достаточной скорости распространения волны температура во фронте волны горения может возрастать и достигать температуры плавления вещества.

Для создания неоднородного магнитного поля использовали два плоских магнита, разделенных диэлектрическими вставками (рис. 3). После инициирования горения процессы химического взаимодействия происходили в тигле.

По мере продвижения тепловой волны за счёт высокой скорости выделения энергии температура возрастает до перехода формирующегося кристалла в вязко-текучее состояние (предплавление). При этом направление роста монокристалла меняется, и он продолжает кристаллизоваться до очередного перехода в вязкотекучее состояние. Результаты этих процессов наблюдали экспериментально: на рис. 4 представлены кристаллы вытянутой формы с длиной линейного участка 16 мкм и углом поворота направления кристаллизации до 90°, полученные при сгорании нанопорошка алюминия массой 3 г в алундовом тигле в неоднородном магнитном поле с индукцией 0,37 Тл.

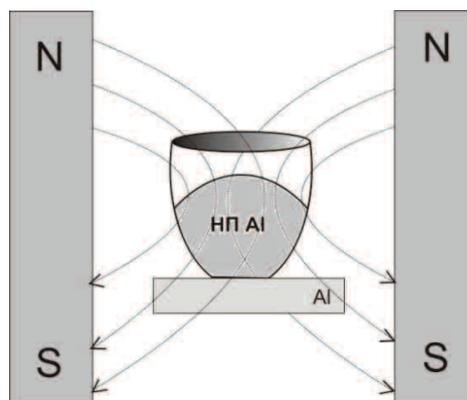


Рис. 3. Схема сжигания в воздухе нанопорошка алюминия в неоднородном магнитном поле

Необходимо отметить, что при уменьшении толщины формирующегося кристалла (рис. 4) величина выделяющейся энергии снижается, и кристаллизация (образование монокристалла) прекращается: кристалл вырождается в уменьшающийся по диаметру игольчатый кристалл (рис. 4, отмечено стрелкой). Вероятно, что монокристалл сформировался из рентгенаморфного ассоциата вытянутой формы, который утончался по мере роста.

Для нитевидных тонких кристаллов (рис. 5), полученных при сгорании образца нанопорошка алюминия в виде конической навески массой 3 г на подложке из поликора в неоднородном магнитном поле с индукцией 0,37 Тл образование монокристаллов не наблюдалось: для формирования тепловой волны вещества не достаточно, и величина

выделяющейся энергии кристаллизации не приводила к процессу формирования монокристаллов.



Рис. 4. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в алундовом тигле при воздействии неоднородного магнитного поля

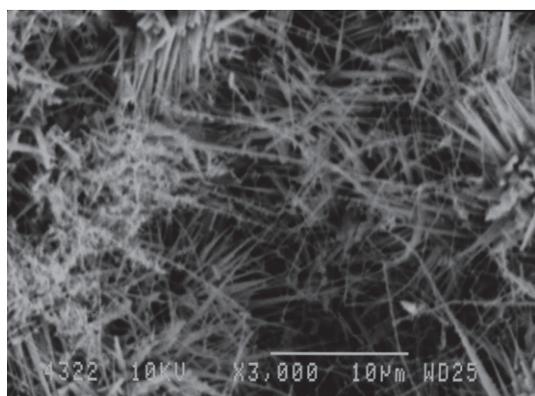


Рис. 5. Микрофотография продуктов сгорания образца НП Al конической формы при воздействии неоднородного магнитного поля

Схематически процесс образования монокристаллических структур нитрида алюминия при сгорании нанопорошка алюминия в магнитном поле можно представить в виде схемы (рис. 6).

Таким образом, формирование монокристаллов нитрида алюминия в неравновесных условиях горения в воздухе протекает на стадии охлаждения путем фазового перехода аморфизированных продуктов в тепловой волне релаксации с переходом в монокристалл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
2. Лякишев Н.П., Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы. – М.: ЭЛИЗ, 2002. – 312 с.
3. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М. Ставер, Н.В. Губарева, А.И. Лямкин, Е.А. Петров // Физика горения и взрыва. – 1984. – № 5. – С. 100–104.
4. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Роот Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 20. – С. 49–53.
5. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва про-

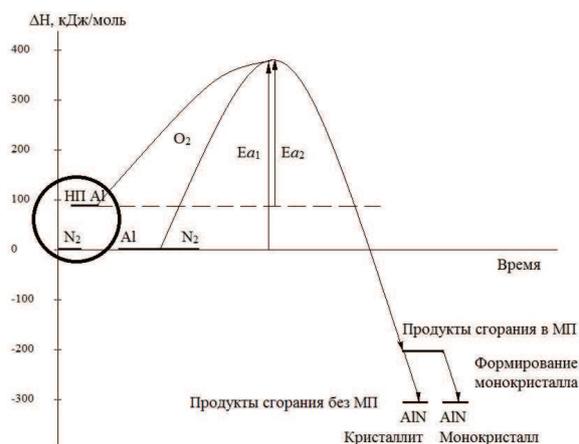


Рис. 6. Схема формирования монокристалла нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе

Заключение

Экспериментально установлено, что в условиях теплового взрыва при горении нанопорошка алюминия в воздухе формируются микромонокристаллы и вытянутые нелинейные ограниченные кристаллы. Вероятно, что постоянное магнитное поле способствует переохлаждению продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе и запасанию энергии неокристаллизованными продуктами горения, а резкое снижение температуры при наложении магнитного поля удерживает полярные структурные единицы от перехода в кристаллическое состояние. Вероятно, такая запасенная энергия метастабильного состояния позволяет запасти до 2/3 от энергии кристаллизации в переохлажденном состоянии. При переходе в кристаллическое состояние выделяется запасенная энергия в виде тепловой волны, в которой происходит формирование монокристаллов AlN. Это единственная модель, которая позволяет объяснить формирование монокристаллов в условиях теплового взрыва и переохлаждения продуктов горения, в то время как известные модели роста монокристаллов не позволяют без нарушения основных законов физики и химии объяснить этот экспериментальный факт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-98011 и ГЗ «Наука» № 1235.

водников. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.

6. Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия: пат. Российская Федерация № 2437968, заявл. 01.07.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. – 4 с.
7. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 72–76.
8. Ильин А.И., Крапошин В.С. Стеклообразные структуры, подвергнутые действию высокоэнергетических пучков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 6. – С. 5–16.

Поступила 10.03.2014 г.

UDC 544.452.2

PHENOMENOLOGY OF ALUMINUM NITRIDE CRYSTALS FORMATION IN MAGNETIC FIELD UNDER HEAT EXPLOSION

Alexander P. Ilyin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru

Andrey V. Mostovshchikov,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to find a new technology of obtaining aluminum nitride.

The main aim of the study to justify the possible mechanism of aluminum nitride crystal formation under thermal explosion during combustion of aluminum nanopowder in air and to propose the phenomenology model of these processes.

The methods used in the study: X-ray diffraction studying with high time resolution (synchrotron radiation), SEM-microscopy, thermodynamic calculation.

The results: It was established experimentally during combustion of aluminum nanopowder in air under thermal explosion the micro size monocrystals are formed in homogeneous magnetic field and elongated nonlinear crystals with faceting are formed in inhomogeneous magnetic field. The authors have proposed the phenomenology model of aluminum nitride crystal formation under thermal explosion during aluminum nanopowder combustion. The faceting crystal formation is the result of magnetic field influence on stabilization of combustion product and their subcooling. Monocrystals grow in heat wave as a result of transition of X-ray amorphous phase in stable monocrystal condition.

Key words:

Aluminum nanopowder, magnetic field, thermal explosion, crystal phases, micro size monocrystal, aluminum nitride, phase-formation sequence.

REFERENCES

1. Laudise R.A., Parker R. *Rost monokristalov* [The Growth of Single Crystals] Moscow, Mir Publ., 1974. 540 p.
2. Lyakishev N.P., Burkhanov G.S. *Metallicheskie monokristally* [Metal single crystals]. Moscow, ELIZ Publ., 2002. 312 p.
3. Staver A.M., Gubareva N.V., Lyamkin A.I., Petrov E.A. Ultradi-spersnyealmaznye poroshki, poluchennye s ispolzovaniem energii vzryva [Ultra-dispersed diamond powders obtained with the use of explosion energy]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1984, no. 5, pp. 100–104.
4. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Root L.O. Rost monokristallov nitrida alyuminiya v usloviyakh teplovogo vzryva [Growth of aluminum nitride single crystals under thermal explosion conditions]. *Technical Physics Letters*, 2011, vol. 37, no. 10, pp. 965–966.
5. Ilyin A.P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Osobennosti polucheniya nanoporoshkov v usloviyakh elektrichenskogo vzryva provodnikov* [Features of obtaining nanopowders under electrical explosion of conductors]. Tomsk, Tomsk polytechnic university Publ. House, 2013. 223 p.
6. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Tolbanova L.O., Korshunov A.V. *Sposob polucheniya mikrokristallov nitrida alyuminiya* [A method for producing microcrystals of aluminum nitride]. Patent RF, no. 2437968, 2011.
7. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Timchenko N.A. Izuchenie posledovatelnosti fazoobrazovaniya pri gorenii presovannogo nanoporoshka alyuminiya v vozdukh s primeneniem sinkhrotronno izlucheniya [Phase formation sequence in combustion of pressed aluminum nanopowder in air studied by synchrotron Radiation]. *Fizika goreniya i vzryva – Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 72–76.
8. Ilyin A.I., Kraposhin V.S. *Stekloobraznye struktury, podvergnutyeye deystviyu vysokoenergeticheskikh puchkov* [Glassy structure exposed to high-energy beams]. *Poverhnost. Fizika, khimiya, mekhanika*, 1991, no. 6, pp. 5–16.