

На правах рукописи



**Мостовщиков Андрей Владимирович**

**СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ НАНОПОРОШКА  
АЛЮМИНИЯ В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В ВОЗДУХЕ ПРИ  
ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ**

**Специальности: 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов  
01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Томск – 2014**

Работа выполнена на кафедре Общей и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:**

Ильин Александр Петрович

доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

Плетнев Петр Михайлович

доктор технических наук, профессор кафедры физики, «Сибирский государственный университет путей сообщения», г. Новосибирск

Прибытков Геннадий Андреевич

доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

**Ведущая организация:**

Томский научный центр СО РАН, г. Томск

Защита диссертации состоится **16 сентября 2014 г.** в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.269.08,  
доктор технических наук, доцент



Т.С. Петровская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия (AlN) и керамические материалы на его основе. В ряде областей техники не требуются материалы с высокими теплофизическими характеристиками, как у монокристаллов нитрида алюминия, и поэтому используются полифазные нитридсодержащие керамические материалы. Известные технологии получения AlN энергозатратны, так как требуют длительного нагрева  $Al_2O_3$  в смеси с графитом в потоке азота при  $1700^\circ C$ . При производстве керамических подложек в исходную смесь вводят добавки, так как AlN не образует жидкой фазы и практически не спекается. Все известные добавки ухудшают электрофизические и теплофизические характеристики AlN. Экспериментально доказано<sup>1</sup>, что синтез нитрида алюминия также происходит и при тепловом взрыве нанопорошка алюминия в воздухе, что требует меньших энергетических затрат: энергия расходуется только на инициирование процесса горения. В то же время механизм формирования AlN при горении нанопорошка алюминия в воздухе и морфология продуктов изучены недостаточно, чтобы понять природу протекающих процессов и управлять ими для получения керамических порошков с определенным фазовым составом и морфологией кристаллических фаз. Таким образом, возникает необходимость разработки основ новой промышленной технологии получения керамических нитридсодержащих порошков и керамических материалов на их основе с повышенным выходом нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе, и поиска способов управления процессом синтеза и кристаллизацией микроструктур.

Актуальной научной задачей, решение которой необходимо для создания технологии получения керамических нитридсодержащих материалов, является исследование влияния внешних воздействий электрического и магнитного полей на микроструктуру нитрида алюминия, синтезированного в условиях теплового взрыва, для увеличения выхода нитрида алюминия и синтеза кристаллического нитрида алюминия с определенной морфологией.

Работа проводилась при поддержке РФФИ, проект № 13-03-98011 «Исследование закономерностей и механизмов синтеза ковалентных нитридов и карбонитридов и свойств функциональной керамики на их основе», в рамках Госзадания «Наука» Минобрнауки РФ, тема № 3.3055.2011, № 1235 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

**Объект исследования:** керамические нитридсодержащие порошки, полученные при сжигании нанопорошка алюминия в воздухе в режиме теплового взрыва, и керамика на их основе.

---

<sup>1</sup> Ильин, А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск: изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

**Предмет исследования:** процессы синтеза керамических нитридсодержащих порошков и нитридной керамики, процессы фазо- и структурообразования при горении нанопорошка алюминия в воздухе в процессе теплового взрыва и повышение выхода нитрида алюминия при действии магнитного и электрического полей.

**Цель работы:** разработка технологии нитридсодержащих керамических материалов с заданной микроструктурой и фазовым составом и керамик на их основе, а также установление закономерностей синтеза нитрида алюминия при горении в воздухе нанопорошка алюминия в постоянных магнитном и электрическом полях.

Для достижения цели работы решались следующие **задачи:**

1. Установить влияние условий теплоотвода (сжигание конической навески на подложке, сжигание в алундовом тигле) на морфологию продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.

2. Установить влияние постоянного магнитного поля на фазовый состав, выход AlN, а также на морфологию продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе.

3. Изучить морфологию и фазовый состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе под действием постоянного электрического поля.

4. Определить влияние диамагнитных ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) и ферромагнитной (НП Fe) добавок на морфологию продуктов сгорания нанопорошка алюминия в магнитном поле.

5. Установить последовательность и динамику формирования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия в воздухе, используя дифракционные методы с временным разрешением с применением синхротронного излучения.

6. Предложить феноменологическую модель формирования монокристаллов нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе при наложении магнитного поля.

7. Разработать технологию получения керамических нитридсодержащих порошков и керамики на их основе, а также исследовать физические характеристики полученной керамики.

**Научная новизна** диссертационной работы:

1. Впервые установлено, что при горении в воздухе прессованного нанопорошка алюминия нитрид алюминия формируется из оксида алюминия в результате последовательного вытеснения кислорода из первой сформировавшейся кристаллической фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  вследствие более высокой химической активности азота, чем кислорода, при высоких температурах на второй стадии горения ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ ).

2. Впервые установлено, что в неравновесных условиях при горении в воздухе нанопорошка алюминия в тигле при действии постоянного магнитного поля (0,34 Тл) формируются монокристаллы нитрида алюминия с размерами от 2 до 6 мкм. Это связано с ориентационным воздействием постоянного магнитного поля на парамагнитный нитрид алюминия в продуктах сгорания, его

переохлаждением и последующей кристаллизацией в виде шестигранных монокристаллов.

3. Установлено, что при воздействии постоянного магнитного поля (0,34 Тл) при горении нанопорошка алюминия в воздухе в тигле происходит увеличение выхода нитрида алюминия на 9 мас. % и достигает 83 мас. % за счет стабилизирующего действия магнитного поля на парамагнитный нитрид алюминия, уменьшения теплоотвода и повышения температуры при сгорании в тигле ( $\sim 2100^\circ\text{C}$ ).

4. Установлено, что при горении нанопорошка алюминия в постоянном электрическом поле (10 кВ/м) формируются кристаллиты слоистой морфологии, что является результатом поляризации нитрида алюминия и электродиффузии ионов  $\text{Al}^{3+}$  под действием постоянного электрического поля.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о формировании  $\text{AlN}$  путем последовательного вытеснения атомов кислорода из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  атомами азота с образованием промежуточных фаз оксинитридов при горении НП  $\text{Al}$  в воздухе при высокой температуре ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ ).

2. Положение о формировании монокристаллов  $\text{AlN}$  (2-6 мкм) и увеличении выхода нитрида алюминия при сгорании НП  $\text{Al}$  в условиях теплового взрыва в воздухе в постоянном магнитном поле (0,34 Тл).

3. Положение о технологии получения нитридосодержащей керамики на основе продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе в магнитном и электрическом полях.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработан способ получения монокристаллов нитрида алюминия диаметром до 6 мкм для подложек в нано- и микроэлектронике, синтезируемых сжиганием нанопорошка алюминия в тигле при свободном доступе воздуха в постоянном магнитном поле (Патент РФ № 2421395).

2. Разработана технология получения нитридосодержащей шихты с содержанием нитрида алюминия 83 мас. % – продуктов сгорания в тигле нанопорошка алюминия в условиях теплового взрыва при наложении магнитного поля (Патент РФ № 2437968).

#### **Реализация полученных результатов:**

1. Испытаны составы обкаточных масел для двигателей внутреннего сгорания с использованием нитрида алюминия – продукта сгорания нанопорошка алюминия в воздухе (акт внедрения, ООО «Нанокор», г. Екатеринбург).

2. Спеченные керамические образцы на основе микрокристаллических нитридосодержащих структур прошли успешное испытание по своим физическим параметрам как перспективный материал для диэлектрических подложек (акт испытаний, ОАО ФНПЦ «Алтай», г. Бийск).

3. Материалы диссертационной работы используются при подготовке магистров по программе «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства», реализуемой в Томском политехническом университете (акт внедрения, ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск).

**Достоверность результатов исследования**, выносимых на защиту научных положений, результатов и выводов подтверждается тем, что установленные закономерности и выводы не противоречат основным законам физики и химии. В работе использовано поверенное оборудование, аттестованное с использованием эталонных образцов. Эксперименты и измерения проводили многократно, экспериментальные данные статистически обрабатывали, результаты измерений хорошо воспроизводимы.

**Личный вклад автора** заключается в обсуждении цели, задач и программы исследования, разработке структурно-методологической схемы исследования, участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе: Всероссийская конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); Международная конференция «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (V Ставеровские чтения)» (Красноярск, 2009 г.); VI Международная научная школа-конференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Барнаул, 2009 г.); II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина» (Киев, 2010 г.); VIII Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011 г.); Всероссийская конференция «Химическая физика и актуальные проблемы энергетики» (Томск, 2012 г.); III Всероссийская молодёжная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012 г.) и др.

По результатам выполненных исследований на конкурс Российской Академии Наук была представлена работа «Образование и рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при окислении нанопорошка алюминия в воздухе», которая была удостоена Медали РАН для студентов и молодых ученых (2012 г.).

**Публикации.** Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 12 печатных работах в научных журналах, сборниках и трудах конференций, из них 7 статей в журналах из списка ВАК, получено 2 патента РФ.

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, основных выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Общий объём диссертации составляет 143 страницы, включая 62 рисунка, 7 таблиц, 116 библиографических источников.

Автор настоящей диссертационной работы выражает **благодарность** д.ф.-м.н., проф. **Н.А. Тимченко** за содействие в проведении экспериментов по дифракционным исследованиям с временным разрешением с использованием синхротронного излучения и их обсуждение, а также коллективу станции «Прецизионная дифрактометрия II», канала СИ № 6, накопителя электронов

ВЭПП-3 Института Ядерной Физики им. Г.И. Будкера (г. Новосибирск) за помощь в проведении экспериментов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы научных исследований, сформулированы цели и задачи работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований.

**Первая глава** диссертации (*Технологии получения монокристаллов и влияние электрического и магнитного полей на процесс кристаллизации*) посвящена анализу физических основ процессов кристаллизации и нитридообразованию. К настоящему времени в проблеме нитридообразования в воздухе достигнуты следующие результаты: синтез нитридов металлов В и Si протекает только при высокой температуре (2000-2400° С, А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская, Т.А. Хабас, 1986 г.), выход нитрида алюминия повышается в присутствии добавок нанопорошков металлов (НП): В, Fe, Mo, W (А.А. Громов, Г.В. Яблуновский, 1996 г.), кроме AlN синтезированы нитриды Ti, Zr, Hf, CrN, Cr<sub>2</sub>N (Ю.А. Амелькович, Л.О. Толбанова, 2007 г.); обнаружены двухуровневые кристаллы и колебательные процессы (Л.О. Толбанова, 2010 г.) при протекании горения НП Al в воздухе при высокой температуре, что подтверждает ранее предложенный механизм процесса горения НП.

Необходимость синтеза кристаллических микроструктур AlN с определенной морфологией для получения функциональных нитридсодержащих керамических материалов с высокими физико-химическими характеристиками, привлечение новых представлений о формировании монокристаллов AlN в неравновесных условиях обусловлены развитием материаловедения и разработкой новых технологий получения AlN. В конце первой главы обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** диссертации (*Методики исследования и характеристики исходных материалов*) посвящена описанию методик исследования и характеристикам исследуемых веществ. В работе использовали следующие экспериментальные методы: дифференциальный термический анализ, растровую электронную микроскопию (для контроля морфологии кристаллических продуктов), рентгенофазовый анализ дифракцией рентгеновского излучения (для определения фазового состава продуктов сгорания нанопорошка) и синхротронного излучения (для проведения дифракционных исследований процесса фазообразования при горении НП Al).

Дифференциальный термический анализ применяли для определения основных характеристик нанопорошка алюминия – 4-х параметров химической активности, знание которых необходимо для прогнозирования протекания химических реакций при горении, для соблюдения мер по технике безопасности при работе с горючими высокоэнергетичными материалами. Дифференциальный термический анализ выполнен в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета с помощью прибора SDT Q 600.

Для идентификации кристаллических фаз, присутствующих в исходном нанопорошке, продуктах сгорания нанопорошка алюминия в различных условиях, а также его смесей с добавками оксидов использовали рентгенофазовый анализ, который выполнен с использованием приборов, ДРОН-3.0, Дифрей-401. Дифракционные исследования с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 проводили в Лаборатории высокотемпературной сверхпроводимости Энергетического института Томского политехнического университета.

Морфологию полученных кристаллических структур определяли с помощью растровой электронной микроскопии с использованием приборов JSM-840 фирмы «Jeol» и CM-12 фирмы «Philips». Микроанализ поверхности проводили с помощью приставки к растровому электронному микроскопу – рентгеновского микроанализатора фирмы «Link».

Для проведения экспериментов по сжиганию нанопорошка алюминия использовали алундовые тигли. В некоторых случаях проводили сжигание в воздухе образцов нанопорошка в виде навески конической формы на подложке из поликора или дюралюминия. Для проведения экспериментов по сжиганию выбрали оптимальную массу навески 3 г, так как при массе менее 1,5 г процесс горения протекал в одну стадию, а при массе более 4 г происходило тепловое разрушение алундовых тиглей. Процесс горения нанопорошка алюминия в воздухе протекал в две стадии: после зажигания по образцу распространялись тепловые волны, максимум температуры составлял 600-800° С, затем процесс горения ускорялся, переходил в режим теплового взрыва и сопровождался повышением температуры до 2000-2100° С (на подложке и в тигле соответственно). Пирометрические измерения температуры проводили в Лаборатории тепловых методов контроля (Лаборатория № 34) Томского политехнического университета с помощью тепловизора ThermoCam P65 HS.

Для определения влияния однородного магнитного поля на морфологию продуктов сгорания образцы сжигали в тигле между полюсами одного магнита (0,34 Тл), а для определения влияния неоднородного магнитного поля образцы сжигали между двумя магнитами с одинаковой индукцией каждого (0,37 Тл).

Для определения влияния постоянного электрического поля на морфологию образцы сжигали между обкладками воздушного конденсатора, напряженность поля в конденсаторе составляла 10 кВ/м.

Для установления последовательности образования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия использовали оборудование станции прецизионной дифрактометрии на накопителе электронов ВЭПП-3 в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Синхротронное излучение с длиной волны 0,10173 нм фокусировали на поверхности компактированного образца. После инициирования процесса горения проводили запись дифрактограмм с помощью однокоординатного детектора ОД-3М, который одновременно фиксирует излучение в интервале углов ~ 60°. Детектор был настроен на диапазон углов от 30° до 90°, так как в этом диапазоне углов на дифрактограммах расположены рефлексы максимальной интенсивности от кристаллических фаз, образование которых возможно при горении нанопорошка

алюминия. Время формирования одного кадра составляло 0,3 с, что позволяло получать 200 кадров при времени горения 60 с.

Исследования проводили согласно разработанной структурно-методологической схеме, которая представлена на рис. 1:

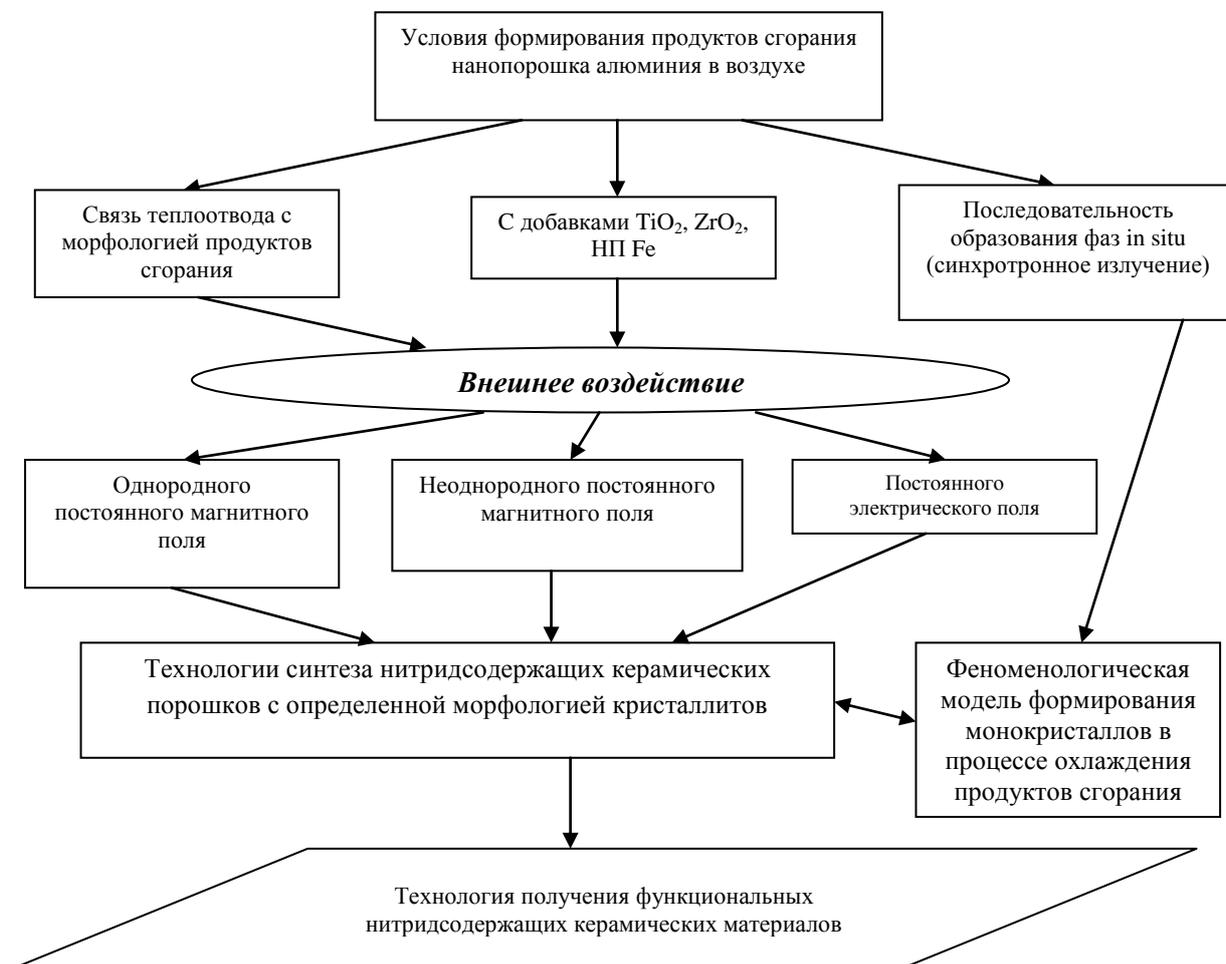


Рис. 1. Структурно-методологическая схема диссертационного исследования

Исследование влияния электрического и магнитного полей на процесс горения нанопорошка алюминия в режиме теплового взрыва, проведенное согласно схеме (рис. 1), позволят определить структуру, свойства и состав продуктов сгорания для получения керамических образцов нитридной керамики. Полученные керамические нитридсодержащие порошки консолидировали с помощью прессования и спекали в вакуумной печи, а также при помощи искрового плазменного спекания.

**Третья глава (Влияние магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия и его смесей в воздухе)** посвящена описанию экспериментальных данных по влиянию постоянного магнитного поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия и его смесей с диоксидами титана и циркония в воздухе. При сгорании нанопорошка алюминия в виде конической навески в воздухе образуются нитевидные кристаллы AlN длиной до 30 мкм и толщиной менее 100

нм (рис. 2, а). При сгорании нанопорошка алюминия в тигле происходит формирование неограниченных кристаллитов с размерами до 5-8 мкм (рис. 2, б). Таким образом, установлено, что морфология продуктов сгорания нанопорошка алюминия зависит от условий теплоотвода. При сгорании на подложке теплоотвод происходит равномерно с поверхности нанопорошка алюминия. При сгорании в тигле основное направление теплоотвода сонаправлено с восходящим конвективным воздушным потоком от поверхности образца, горящего в тигле.

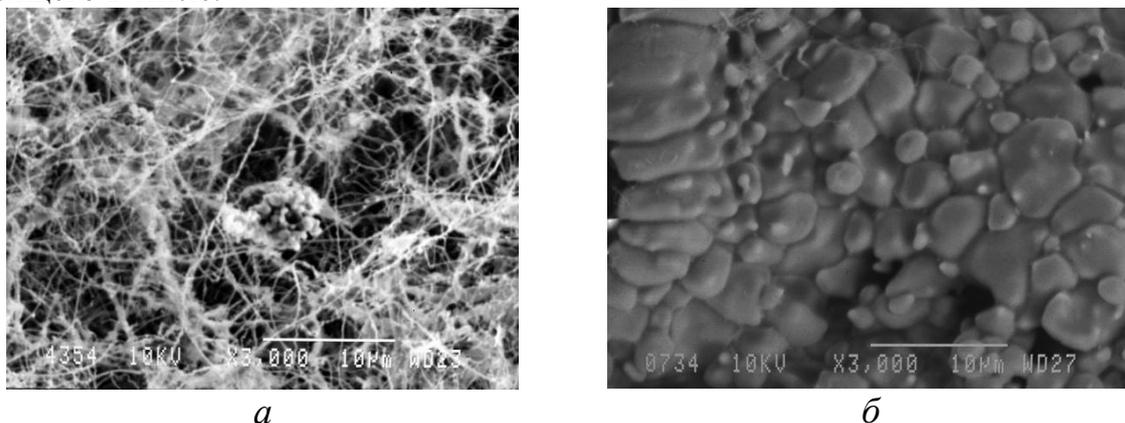


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в воздухе: в виде конической навески (а), в алундовом тигле (б)

При сгорании нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле в алундовом тигле происходит формирование монокристаллов нитрида алюминия гексагонального габитуса, имеющих хорошее ограничение и характерные размеры 2-4 мкм (рис. 3, б). Для больших агломератов не наблюдается формирование ограниченных кристаллов, но на их фотографиях хорошо различима мозаичная структура из шестигранников. Таким образом, агломераты состоят из спеченных шестигранных монокристаллов. При сгорании в тигле на дне тигля в условиях ограниченного доступа воздуха образуются спеченные кристаллические структуры, на микрофотографии которых можно различить следы ограничения (рис. 3, б).

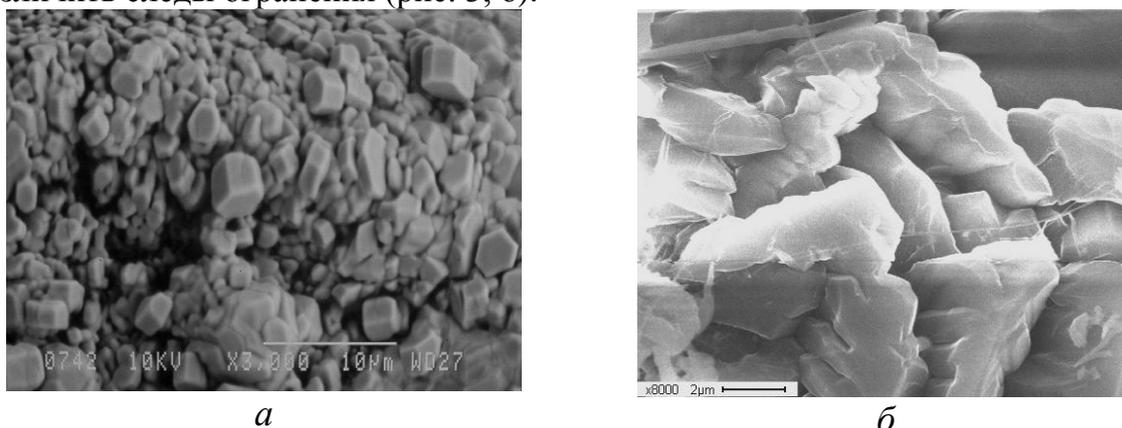


Рис. 3. Микрофотография продуктов сгорания НП Al в алундовом тигле при воздействии однородного постоянного магнитного поля: в объеме (а), дно тигля (б)

В таблице 1 приведены данные микроанализа поверхности образца, представленного на рис. 3, б.

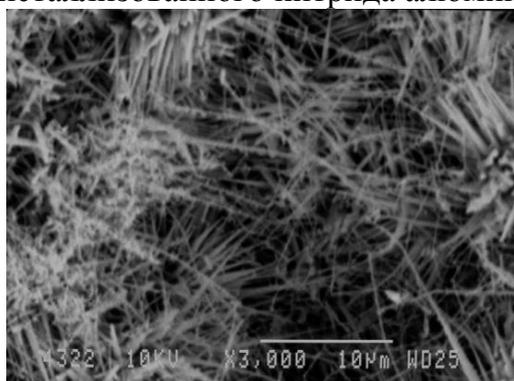
Таблица 1

Элементный микроанализ продуктов сгорания НП Al в тигле в магнитном поле

Элемент	Содержание элемента	
	Массовый %	Атомный %
Азот	33,92	49,08
Кислород	2,50	3,16
Алюминий	63,58	47,75

Данные элементного микроанализа свидетельствуют о том, что поверхность монокристаллических структур (рис. 3, б) представляла собой нитрид алюминия (88 мас. %) с незначительным содержанием несгоревшего алюминия (2 мас. %) и окисленного алюминия (10 мас. %).

При сгорании в неоднородном магнитном поле образующиеся кристаллические структуры имели вытянутую форму. При сгорании конической навески на подложке при свободном доступе воздуха конечные продукты представляли собой многоуровневые ориентированные вискеры, направленные в различных направлениях, исходящих из нескольких центров (рис. 4, а). При сгорании нанопорошка алюминия в алундовом тигле происходило формирование вытянутых ограненных кристаллов нитрида алюминия (рис. 4, б). Монокристаллы имели изогнутую форму, и состояли из нескольких линейных участков. Диаметр этих кристаллов составлял 4 мкм, а длина линейной части кристалла – 16 мкм. Влияние магнитного поля обусловлено упорядочивающим и стабилизирующим воздействием на парамагнитные молекулы не окристаллизованного нитрида алюминия.



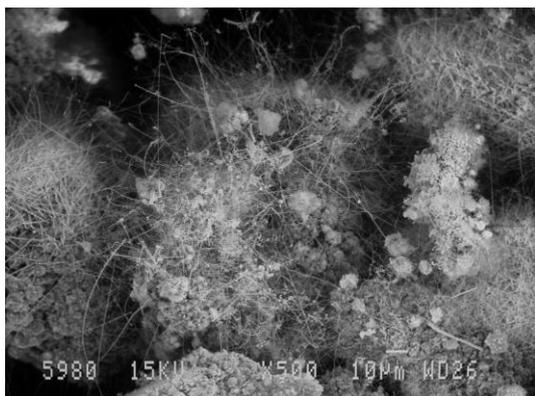
а



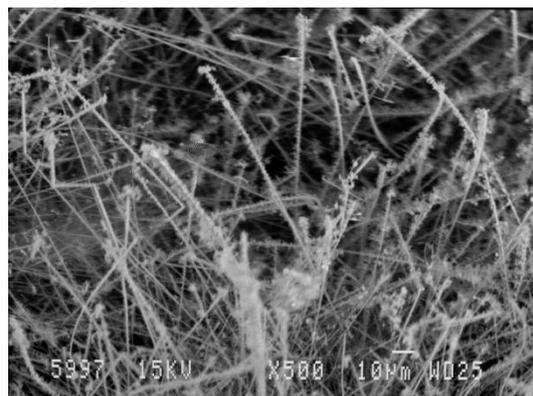
б

Рис. 4. Микрофотография продуктов сгорания НП Al при воздействии неоднородного магнитного поля: свободно насыпанного (а), в алундовом тигле (б)

Для исследования влияния добавок диамагнитных веществ на габитус формирующихся при горении нанопорошка алюминия микрокристаллов в качестве добавок были выбраны оксиды титана IV (30 мас. %) и циркония IV (50 % мас.). Кроме того, выбранные оксиды при сгорании с нанопорошком алюминия образуют нитриды (TiN, ZrN). Ранее проведенные исследования показали, что при таком содержании добавок при сгорании смеси нанопорошка алюминия выходы соответствующих нитридов максимальны, 30 мас. % и 20 мас. %, соответственно.



*a*

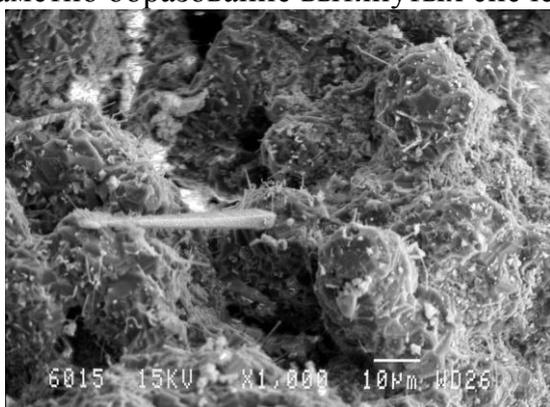


*б*

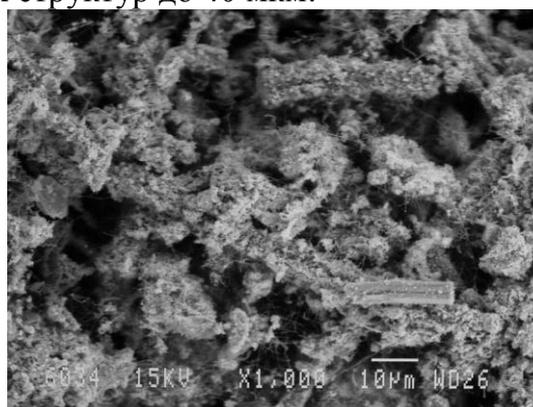
Рис. 5. Микрофотография продуктов сгорания в тигле смеси НП Al и TiO<sub>2</sub>: без магнитного поля (а), в неоднородном магнитном поле (б)

Из сравнительного анализа микрофотографий продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия и TiO<sub>2</sub> при одинаковом увеличении видно (рис. 8, 9), что при добавлении оксида титана (IV) в нанопорошок алюминия продукты сгорания представляют собой вытянутые кристаллиты (вискеры), хаотически ориентированные в различных направлениях. При сгорании без магнитного поля формируется агломерированная структура, представляющая собой спеки, из которых «прорастают» нитевидные кристаллы (рис. 5, а). При сгорании в неоднородном магнитном поле формируются вытянутые игольчатые кристаллы, представляющие собой двухуровневые структуры (рис. 5, б).

Сравнивая морфологию (рис. 6, а и б) кристаллических фаз, образовавшихся при сжигании смеси НП Al и ZrO<sub>2</sub>, необходимо отметить, что при сгорании смеси без воздействия поля на поверхности кристаллитов можно видеть слои роста, имеющие плоскую поверхность, а сами кристаллиты представляют собой спеченную структуру диаметром до 20 мкм. Для продуктов сгорания смеси в неоднородном магнитном поле характерна «рыхлая» структура: практически нет видимых слоев роста, но на микрофотографии заметно образование вытянутых спеченных структур до 40 мкм.



*a*



*б*

Рис. 6. Микрофотография продуктов сгорания в тигле смеси НП Al и ZrO<sub>2</sub>: без магнитного поля (а), в неоднородном магнитном поле (б)

Таким образом, при сгорании в неоднородном магнитном поле смеси НП  $Al + TiO_2$  и НП  $Al + ZrO_2$  микроструктура конечных продуктов чувствительна к воздействию поля.

Исследовали влияние добавок железа, как ферромагнитного материала, на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе в магнитном поле. Продукты сгорания представляли собой вытянутые трехуровневые кристаллы с длиной основного кристаллита более 25 мкм, с длиной кристаллитов второго уровня до 10 мкм, с длиной кристаллитов третьего уровня до 5 мкм. Конечные продукты сгорания смеси в постоянном магнитном поле представляли собой кристаллиты с зарождающейся огранкой, диаметр формирующихся продуктов близок к 4 мкм, тем не менее, в образце присутствовали игольчатые нитевидные структуры длиной до 10 мкм. Это является следствием воздействия со стороны магнитного поля на диамагнитные («выталкивание» из поля) или парамагнитную («втягивание» в поле) добавки.

Для определения последовательности образования кристаллических фаз проводили запись дифрактограмм с поверхности образца в процессе горения нанопорошка алюминия в воздухе с помощью синхротронного излучения (рис. 7).

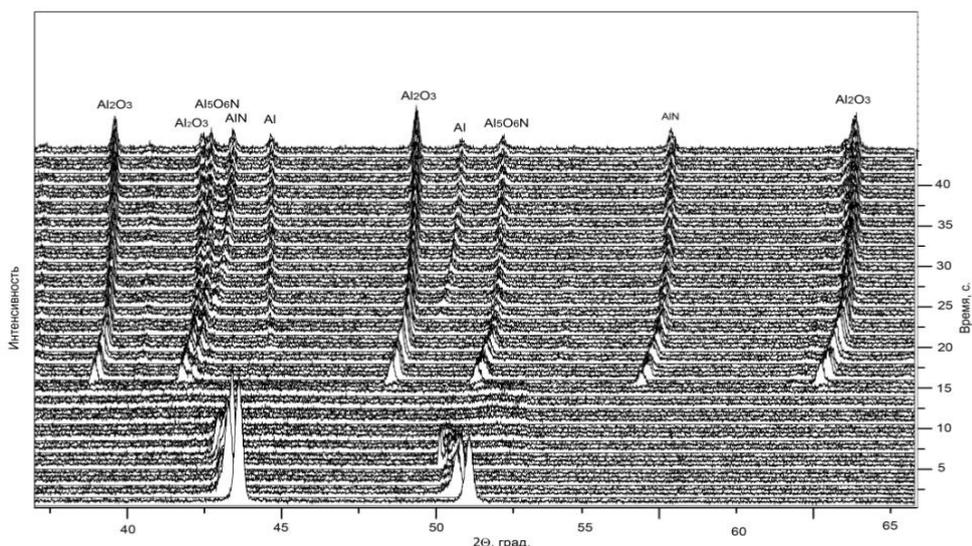


Рис. 7. Временная развертка дифрактограмм поверхности горящего в воздухе образца прессованного нанопорошка алюминия

На рис. 7 представлена временная развертка процесса горения, т.е. рисунок представляет собой совокупность дифрактограмм, полученных от поверхности одного образца в процессе горения, по оси абсцисс отложен дифракционный угол, а по оси ординат – временная развёртка процесса, где каждой дифрактограмме соответствует своё время съёмки, начиная от момента зажигания.

На начальном этапе (первая стадия) горения наблюдаются дифракционные максимумы металлического алюминия, что свидетельствует о том, что на первой стадии горения не происходит образования продуктов химических реакций с участием алюминия, а происходит только выгорание абсорбированного

водорода. На второй (высокотемпературной) стадии горения происходит, согласно временной дифрактограмме, образование оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и оксинитрида алюминия  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ , и лишь затем происходит формирование нитрида алюминия  $\text{AlN}$ .

В условиях теплового взрыва (температура  $\sim 2000\text{-}2100^\circ\text{C}$ ) нитрид алюминия образуется в течение второй стадии в газовой фазе с последующей кристаллизацией в твердую фазу и выделением теплоты. Время протекания процесса составляет 1-2 мин. После сгорания исследуемого образца происходит формирование относительно прочного спеченного продукта, по сравнению с прочностью исходного образца нанопорошка алюминия, который является довольно хрупким.

На рисунке 8 представлена дифрактограмма конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия.

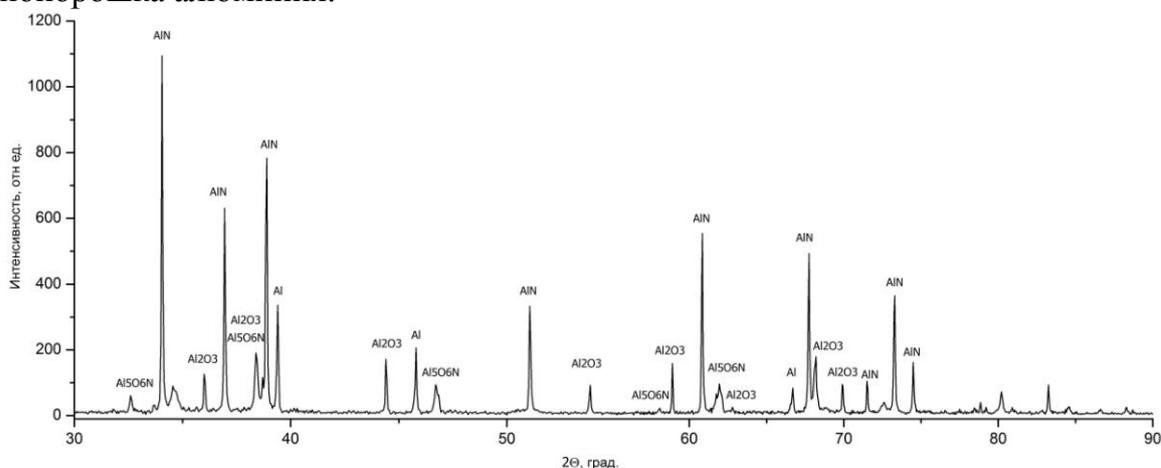


Рис. 8. Дифрактограмма конечных продуктов сгорания НП Al в воздухе

Согласно дифрактограмме (рис. 8), основным продуктом реакции является кристаллическая фаза нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ), также присутствует некоторое количество несгоревшего алюминия. Другие менее интенсивные рефлексы на дифрактограмме принадлежат кристаллическим фазам  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и оксинитрида алюминия ( $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ).

Таким образом, при действии однородного магнитного поля на процесс горения в тигле нанопорошка алюминия в воздухе формируются монокристаллы нитрида алюминия гексагонального габитуса. В случае неоднородного магнитного поля образуются также монокристаллы, но вытянутой формы. Для объяснения формирования монокристаллов в условиях теплового взрыва предложена модель переохлаждения продуктов сгорания и кристаллизации в тепловой волне спекания. С помощью синхротронного излучения установлена последовательность формирования кристаллических фаз *in situ* при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе.

**Четвертая глава (Влияние постоянного электрического поля на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе)** посвящена описанию экспериментальных данных по влиянию электрического и магнитного полей на микроструктуру продуктов сгорания нанопорошка алюминия и его смесей в воздухе. Продукты сгорания нанопорошка алюминия в

электрическом поле с напряженностью 10 кВ/м, направленной вертикально вверх от подложки-электрода, по своей морфологии сильно неоднородны (рис. 9, а, б) в сравнении с продуктами, полученными без воздействия электрического поля (рис. 2).

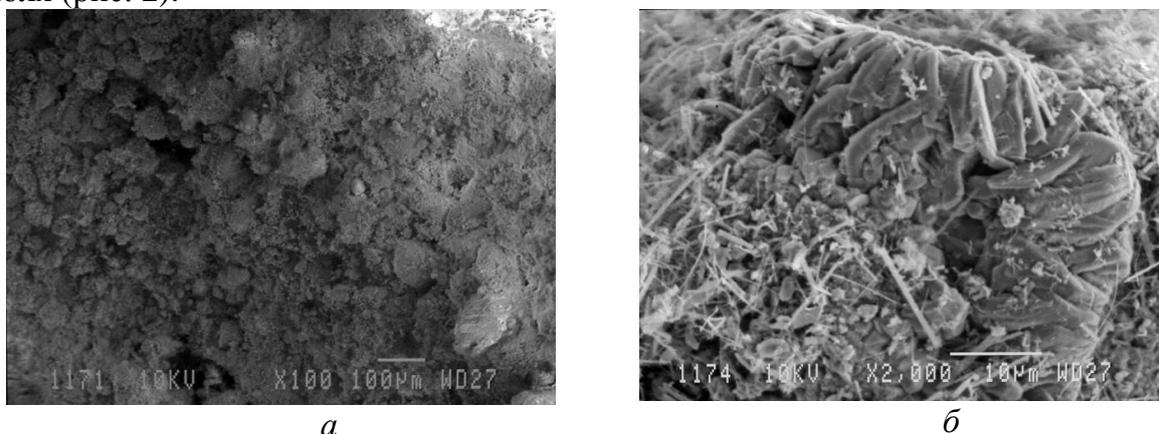


Рис. 9. Микрофотографии продуктов сгорания НП Al в электрическом поле, *а* – общий вид, *б* – кристаллиты

В пределах одного образца существуют продукты в виде нитевидных структур и агломератов. При рассмотрении агломератов можно видеть, что они состоят из отдельных кристаллитов, спеченных между собой. На рис. 10 представлены микрофотографии кристаллитов с увеличением в 6000 (рис. 15. *а*) и 10000 (рис. 15. *б*) раз.

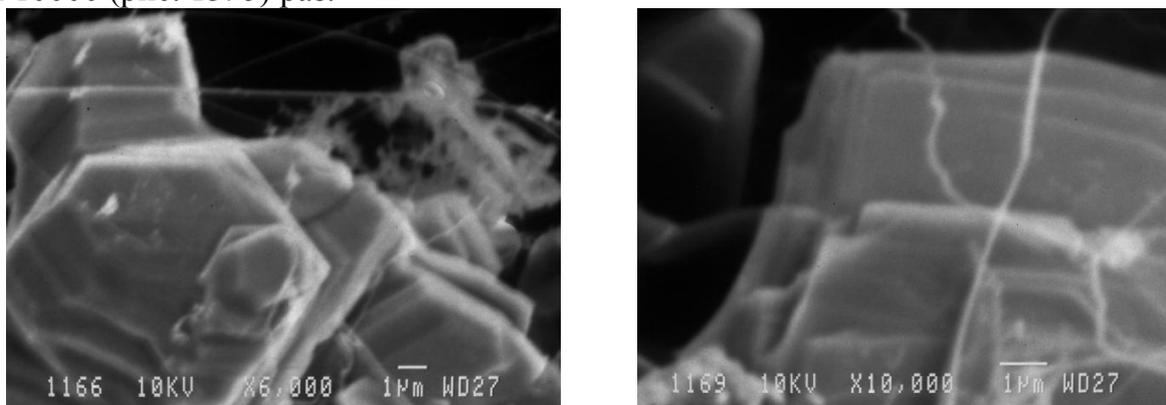


Рис. 10. Микрофотографии ступенчатой поверхности роста кристалла в продуктах сгорания НП Al в электрическом поле при увеличении в 6000 (*а*) и 10000 (*б*) раз

Поверхность образована пластинами (видны ступени роста), что свидетельствует о ступенчато-слоистом росте кристаллов при сгорании нанопорошка алюминия в тигле в постоянном электрическом поле (10 кВ/м). Образец по структуре неоднороден. Так, например, на микрофотографиях с общим видом образца (рис. 14, *б*) видна рыхлая структура образца, состоящего из нитевидных образований и агломератов: кристаллических структур – сростков («друз»), представляющих собой «гребёнку». Эти друзы характеризовало наличие общего основания, перпендикулярно которому вырастали дополнительные кристаллы, имевшие ограничение. Согласно данным микроанализа, поверхность кристаллитов представлена атомами следующих элементов (таблица 2).

Таблица 2

Элементный микроанализ продуктов сгорания НП Al в тигле в электрическом поле

Элемент	Содержание элемента:	
	массовый %	атомный %
Азот	25,87	35,83
Кислород	22,06	26,75
Алюминий	52,06	37,42

Данные элементного микроанализа свидетельствуют о том, что поверхность микрокристаллических структур (рис. 14, а) представляет собой нитрид алюминия (33 мас. %) со значительным содержанием металлического алюминия (23 мас. %) и окисленного алюминия (44 мас. %).

При изменении полярности подаваемого на конденсатор напряжения и при сгорании нанопорошка алюминия в электрическом поле, перпендикулярном направлению восходящих тепловых потоков, морфология продуктов подобна морфологии, описанной выше для образцов, полученных при сгорании в поле, направленном вертикально вверх. Действие электрического поля обуславливается поляризацией (упорядочиванием молекул по направлению поля) не окристаллизовавшегося нитрида алюминия, а также электродиффузией ионов  $Al^{3+}$  под действием поля. Классификация по морфологии продуктов сгорания НП Al при различных воздействиях приведена в таблице 3.

Таблица 3

Морфология продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе при различных воздействиях

Вид воздействия	Условия сгорания	Морфология продуктов сгорания
Без поля	Подложка	Нитевидные кристаллы (рис. 2, а)
	Тигель	Сферолиты (рис. 2, б)
Магнитное поле	Тигель, в однородном поле (0,34 Тл)	Ограниченные шестигранные кристаллы (рис. 3, а)
	Тигель, в неоднородном поле (0,37 Тл)	Ограниченные вытянутые кристаллы с изломами (рис. 4, б)
	Подложка, в неоднородном магнитном поле (0,37 Тл)	Игольчатые кристаллы (рис. 4, а)
Электрическое поле	Тигель, в однородном электрическом поле (10 кВ/м)	Продукты различной морфологии, слоистые кристаллы (рис. 9, 10)

Из данных таблицы 3 видно, что магнитное поле способствует формированию кристаллических структур с выраженным ограничением.

Данные дифракционных исследований продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе при различных воздействиях приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Вид воздействия	Соотношение интенсивностей 100%-рефлексов кристаллических фаз			
	AlN:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN:Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al	Al:(AlN+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Без поля	2,88	1,89	0,65	0,39
Магнитное поле	3,14	2,98	0,94	0,25
Электрическое поле	1,70	0,65	0,38	0,97

Согласно данным рентгенофазового анализа, при сгорании НП Al в магнитном поле происходило увеличение выхода нитрида и оксида алюминия, в то время как при сгорании в электрическом поле выход соответствующих продуктов снижался. В продуктах сгорания нанопорошка алюминия соотношение алюминия к продуктам сгорания составляло примерно 1:1. Таким образом, магнитное поле способствовало, а электрическое поле препятствовало процессу нитридообразования при горении нанопорошка алюминия.

В таблице 5 приведены данные рентгеноструктурного анализа продуктов сгорания нанопорошка алюминия для фазы нитрида алюминия. Расчёт параметров кристаллической решётки проводили по результатам измерений дифрактограмм с использованием программного пакета PowderCell 2.4 и с применением карточек эталонных образцов сравнения базы PDF2+.

Таблица 5

Параметры кристаллической структуры AlN, полученного при сгорании НП Al

Фаза	Вид воздействия	Параметр решётки, Å		Область когерентного рассеяния ( $d_{окр}$ ), Å	Смещение атомов относительно положения равновесия, $\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^{-3}$
		Расчитанный	Эталон		
AlN	Без поля	$a = 3,1126$ $c = 4,9781$	$a = 3,1130$ $c = 4,9810$	1190	1,90
	Магнитное поле	$a = 3,1124$ $c = 4,9775$		800	1,95
	Электрическое поле	$a = 3,1082$ $c = 4,9666$		770	0,44

Согласно полученным результатам, магнитное поле на параметр решетки AlN практически не влияет, но снижает значение  $d_{окр}$  (с 1190 Å до 800 Å) и приводит к незначительному повышению величины смещения атомов относительно положения равновесия. В то же время электрическое поле приводит к формированию анизотропных кристаллов AlN (параметр  $a$  практически не меняется, а параметр  $c$  уменьшается на 0,28 %). При этом действие электрического поля снижало величину относительного смещения атомов относительно положения равновесия  $\sim$  в 4,3 раза, что соответствует состоянию отжига AlN при фазообразовании в электрическом поле.

Таким образом, в диссертационной работе изучены основные процессы, происходящие при внешнем воздействии магнитным и электрическим полями на горящий в тигле нанопорошок алюминия в воздухе. Полученные результаты позволяют изменять морфологию и фазовый состав конечных продуктов, что необходимо для технологии получения керамических нитридсодержащих порошков. Установлено влияние добавок диамагнетиков и ферромагнетиков на морфологию конечных продуктов. Определена последовательность образования кристаллических фаз при горении нанопорошка алюминия: из сформировавшейся первой фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем последовательного вытеснения кислорода азотом образуется нитрид алюминия. Тигель способствует сохранению и равномерному распространению тепла в процессе кристаллизации, а магнитное поле влияет на пространственную ориентацию парамагнитных молекул AlN, ориентируя их вдоль силовых линий поля. Согласно предложенной феноменологической модели, образование микромонокристаллов нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе возможно только путем кристаллизации рентгеноаморфных продуктов в тепловой волне.

Синтезированные керамические нитридсодержащие порошки с определенной морфологией кристаллитов являются сырьем для получения нитридсодержащих консолидированных керамических материалов.

Согласно схеме (рис. 11), после входного контроля, необходимого для определения чистоты исходных веществ, содержания примесей и насыпной плотности, осуществляется сгорание компактированного нанопорошка алюминия или смеси с необходимыми добавками в атмосфере воздуха (нитридообразующее вещество-азот воздуха), что снижает себестоимость продукции. Сжигание проводится при определенных условиях теплоотвода (в тигле из алунда, на подложке из поликора или гексагонального нитрида бора) при воздействии постоянным магнитным (однородным или неоднородным) или электрическим полями. Нанопорошок алюминия характеризуется низкой температурой зажигания, поэтому в технологическом процессе инициирование процесса горения осуществляется с помощью лазера, что обеспечивает и более высокую чистоту продукта. Продукты синтеза сжиганием подвергаются дезагрегированию и сепарации. При этом (в зависимости от условий синтеза на предыдущем этапе) синтезированные продукты – кристаллы с ограничением могут применяться как добавки в обкаточные масла, а вытянутые кристаллы с ограничением и изломами могут применяться как добавки в полимеры для

увеличения их теплопроводности, снижения их горючести, увеличения прочности на сжатие. Кроме того, продукты синтеза, (в случае сжигания предварительно прессованного НП Al их необходимо дезагрегировать) могут быть использованы для получения керамических нитридсодержащих подложек путем спекания в плазме искрового разряда или горячего прессования в среде азота.



Рис. 11. Технологическая схема получения керамических нитридсодержащих порошков и материалов на их основе

На основе разработанной технологической схемы из синтезированных нитридсодержащих керамических порошков была получена компактная нитридсодержащая керамика: теплофизические и электрофизические характеристики такой керамики близки к характеристикам керамики, изготовленной из смесей порошков  $AlN+Al_2O_3$ , что позволяет использовать эту керамику в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек (таблица 6).

Таблица 6

Физические свойства спеченных керамических материалов

Метод получения керамического порошка	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	Диэлектрическая проницаемость	Теплопроводность, Вт/м·К

Сжигание НП Al в тигле в однородном магнитном поле	$7 \cdot 10^{10}$	9,1	110
--	-------------------	-----	-----

Таким образом, относительная простота технологической реализации процесса производства нитридсодержащих порошков, низкие энергетические затраты делают предлагаемую технологию конкурентоспособной в сравнении с другими методами получения керамических порошков на основе нитрида алюминия.

### ВЫВОДЫ

1. В условиях теплового взрыва при действии однородного постоянного магнитного поля (0,34 Тл) при горении в воздухе нанопорошка алюминия в тигле формируются микромонокристаллы нитрида алюминия (шестигранная форма, размером до 6 мкм, высотой 2-4 мкм). Продукты сгорания нанопорошка алюминия на подложке без действия магнитного поля представляют собой нитевидные кристаллы, а при сгорании в тигле – сферолиты, что связано с условиями теплоотвода и массообмена.

2. При горении нанопорошка алюминия в тигле в постоянном магнитном поле в условиях теплового взрыва в воздухе происходит повышение выхода нитрида алюминия на 9 мас. % и достигает 83 мас. % за счёт упорядочивания и стабилизации неокристаллизовавшегося парамагнитного AlN магнитным полем, повышения температуры в тигле (до 2100° С), и увеличения полноты сгорания нанопорошка алюминия.

3. При горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе первой кристаллической фазой образуется  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а затем в процессе горения при высокой температуре происходит последовательное замещение атомов кислорода в образовавшемся оксиде (оксинитриде) атомами азота, химическая активность которого при температурах ~ 2000° С выше, чем у кислорода, до формирования нитрида алюминия.

4. На поверхности продуктов сгорания в воздухе прессованного нанопорошка алюминия содержится 10 % AlN, а в объеме образца 86 %. Различие в составе связано с фильтрационным горением: кислород связывается поверхностью, а азот проникает в объем горящего образца.

5. При воздействии постоянного электрического поля (10 кВ/м) на горящий в воздухе нанопорошок алюминия формируются продукты различной морфологии, понижается выход нитрида алюминия, увеличивается доля неокисленного алюминия, электрическое поле способствует формированию плоских кристаллов, объединенных в друзы. Это является следствием поляризации молекул-диполей неокристаллизовавшегося нитрида алюминия и электродиффузии ионов Al<sup>3+</sup> в постоянном электрическом поле

6. Воздействие неоднородного магнитного поля (0,37 Тл) на горящий в воздухе нанопорошок алюминия приводит к формированию вытянутых ограненных кристаллов изогнутой формы с характерной линейной частью 16 мкм и толщиной 4 мкм. Полученные кристаллы являются результатом кристаллизации конечных продуктов сгорания в тигле в режиме тепловой волны с увеличивающейся температурой, приводящей к вязко-текучему состоянию и излому монокристалла.

7. При введении в состав исходной смеси диамагнитных добавок  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  продукты сгорания в воздухе без воздействия магнитного поля характеризуются наличием спеков, а при сгорании в магнитном поле более рыхлой структурой. При введении ферромагнитной добавки НП Fe продукты сгорания без воздействия поля содержат как нитевидные кристаллы, так и ограненные кристаллиты, а в магнитном поле формируется спеченная ячеистая структура. Это является следствием воздействия со стороны магнитного поля на диамагнитные («выталкивание» из поля) или ферромагнитную («втягивание» в поле) добавки.

8. Предложенная феноменологическая модель формирования монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва при горении в воздухе нанопорошка алюминия адекватно описывает протекающие процесс и не противоречит известным законам физики и химии. Она заключается в упорядочивании магнитным полем нитрида алюминия в продуктах сгорания (которые находятся в метастабильном состоянии), переохлаждении и кристаллизации в виде шестигранного монокристалла при дальнейшем охлаждении.

9. Разработанная технология нитридсодержащих керамических порошков и керамических материалов на их основе обладает относительной простотой в реализации и является энергоэффективной. Полученные путем искрового плазменного спекания керамические материалы имеют физические характеристики, соответствующие средним величинам характеристик компонентов, синтезированных из порошков  $AlN$  и  $Al_2O_3$ ; максимальное значение теплопроводности составляет 110 Вт/м·К.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### В изданиях из списка ВАК РФ

1. Ильин, А.П. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе / А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, **А.В. Мостовщиков** // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2008. – Т. 313, № 3. – С. 19–24.

2. Ильин, А.П. Дифракционные исследования процесса горения нанопорошка алюминия / А.П. Ильин, Н.А. Тимченко, **А.В. Мостовщиков**, Л.О. Роот, Е.С. Звягинцева, Р.М. Галимов, А.Н. Шмаков // Известия вузов. Физика. – 2011. – №11/2. – С. 389–394.

3. Ильин, А.П. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, Л.О. Роот // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 20. – С. 49–53.

4. Ильин, А.П. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения / А.П. Ильин, Н.А. Тимченко, **А.В. Мостовщиков**, Л.О. Роот, Е.С. Звягинцева, Р.М. Галимов // Известия вузов. Физика. – 2011. – №11/3. – С. 307–311.

5. Ильин, А.П. Микроструктура кристаллических продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков** // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7/2. – С. 247–251.

6. Ильин, А.П. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков**, Н.А. Тимченко // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 72–76.

7. Ильин, А.П. Кристаллические продукты сгорания в воздухе нанопорошка алюминия при действии магнитного поля / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков** // Известия Томского политехнического университета. Физика. – 2013. – Т. 323, № 2. – С. 101–104.

#### Патенты РФ

1. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О., **Мостовщиков А.В.** Способ получения нитрида алюминия // Патент РФ № 2421395, приор. от 21 декабря 2009 года.

2. Ильин А.П., **Мостовщиков А.В.**, Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Способ получения микрокристаллов нитрида алюминия // Патент РФ № 2437968, приор. от 1 июля 2010.

#### Другие публикации

1. Ильин, А.П. Эффект полупроницаемой мембраны при горении нанопорошка алюминия в воздухе / А.П. Ильин, **А.В. Мостовщиков** // II Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии, посвященная 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова: Материалы: в 2 т., Караганда, 28 Февраля-2 Марта 2012. – Караганда: КарГУ, 2012. – Т. 2. – С. 133-135.

2. **Мостовщиков, А.В.** Фазовый состав продуктов сгорания компактированного нанопорошка алюминия / **А.В. Мостовщиков** // Химическая физика и актуальные проблемы энергетики: сборник тезисов и докладов всероссийской молодежной конференции, Томск, 4-6 Сентября 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 191–192.

3. **Мостовщиков, А.В.** Применение постоянного магнитного поля для увеличения выхода нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе / **А.В. Мостовщиков** // Химическая физика и актуальные проблемы энергетики: сборник тезисов и докладов всероссийской молодежной конференции, Томск, 4-6 Сентября 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 192–193.