

УДК 544.452.2

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ К ДЕЙСТВИЮ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Шинкевич Екатерина Викторовна,

аспирант каф. общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
E-mail: hartnett@sibmail.com

Роот Людмила Олеговна,

канд. техн. наук, доцент каф. общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
E-mail: tolbanova@mail.ru

Актуальность работы связана с необходимостью получения нитридов титана и циркония с использованием менее энергозатратных способов: синтез сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония, и поиском оптимальных условий для максимального выхода нитридов элементов IV группы побочной подгруппы. Тугоплавкие нитриды используются для нанесения декоративных и коррозионностойких покрытий на различные изделия: обрабатывающий инструмент, детали машин, в медицине в качестве зубных имплантатов и в производстве сувениров.

Цель работы: установление фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана, циркония после их обработки раствором плавиковой кислоты и гидразина.

Методы исследования: дифференциальный термический анализ (STD Q600, США), рентгенофазовый анализ (ДРОН-3.0, Россия)

Результаты. Установлено, что нитриды титана и циркония, полученные при сгорании в воздухе нанопорошка алюминия с их диоксидами, устойчивы в течение 1 часа в растворе плавиковой кислоты и гидразина. При более длительной обработке нитрид титана сохранился, а нитрид циркония растворился, что обусловлено природой химических свойств этих нитридов: снижением полярности связи Me–O. Не содержащий окислителя раствор плавиковой кислоты с гидразином не активен в комплексообразовании и переводе в раствор α -оксида алюминия, диоксида титана, диоксида циркония, но в то же время в нем растворился алюминий и его соединения, в том числе и нитрид алюминия. После обработки продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия и диоксида титана в течение 1 часа раствором плавиковой кислоты и гидразина интенсивность их рефлексов на рентгенограмме практически не изменилась: нитрид титана – 100 %, α -оксид алюминия – 47,3 %, нитрид алюминия – 14,5 % и диоксид титана – 22,5 %.

Ключевые слова:

Нанопорошок алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, параметры химической активности, продукты сгорания, синтез сжиганием, тепловой взрыв, нитрид.

Введение

Длительное время считалось, что при сгорании в воздухе алюминий окисляется до оксида алюминия (Al_2O_3) [1, 2]. Позже расчетным путем было показано [3], что азот воздуха может участвовать в процессе горения порошкообразного алюминия, но только на промежуточных стадиях. На примере нанопорошка алюминия было также показано, что его конечные продукты сгорания в воздухе содержали более 30 % кристаллической фазы нитрида алюминия [4]. Уже тогда было установлено, что нанопорошок алюминия сгорает в две стадии, и химическое связывание азота воздуха происходит на второй высокотемпературной стадии горения [5]. Также синтезом сжиганием в воздухе простых веществ были получены нитриды бора, кремния, титана, циркония, хрома, ниобия и тантала [6]. При сгорании смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана, циркония в воздухе стабилизируются фазы соответствующих нитридов (MeN) [7]. В условиях высоких температур (1800–2200 °С) и высокой светимости происходит переход триплетного

кислорода (бирадикал) в синглетный не активный кислород ($O=O$) [8]. В то же время за счет нагревания повышается реакционная способность молекулярного азота, который взаимодействует с металлами или их субоксидами. Достигнутый максимальный выход нитрида титана составляет 80 отн. %, а нитрида циркония – 55 отн. % [7]. Для придания керамике свойств нитридов за счет перколяции [9] такое содержание нитридов не достаточно [10]. Ранее [11] были проведены исследования устойчивости к воде, кислотам и щелочам продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома и с нанопорошками молибдена и вольфрама. Установлено, что наиболее устойчивой кристаллической фазой является $\alpha-Al_2O_3$, а нитрид алюминия во всех исследованных средах подвергался гидролизу и окислению, в результате чего его содержание снижалось. Учитывая высокую комплексообразующую способность фторид-ионов [12], интерес представляло изучение действия фтороводородной кислоты в восстановительной среде на растворимость сопут-

ствующих нитридам кристаллических фаз, содержащихся в продуктах сгорания нанопорошка алюминия с диоксидами титана, циркония. Для уменьшения действия кислорода на нитриды в раствор травления вводили гидразин-гидрат.

Целью настоящей работы являлось установление фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана, циркония после их обработки раствором плавиковой кислоты и гидразина.

Методики исследования и характеристики образцов

В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный в условиях электрического взрыва проводников в среде аргона и пассивированный малыми добавками воздуха [13–15], а также грубодисперсные порошки диоксидов титана и циркония (MeO_2) марки чда.

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

Синтез нитридсодержащих продуктов осуществляли в воздухе в условиях теплового взрыва: при естественных условиях теплообмена и циркуляции воздуха [16]. Процесс горения инициировали локальным нагревом образца с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали импульс электрического тока. После охлаждения продукты сгорания НПА с диоксидами титана и циркония в воздухе дезагрегировали и обрабатывали в растворе травителя: фтороводородная кислота – 20 мас. %, гидразин-гидрат – 30 мас. %, растворитель – вода.

Предварительно была проведена оценка смесей на пирофорность: определено влияние диоксидов на параметры химической активности исходного нанопорошка алюминия, которые рассчитывали на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА), полученных с использованием термоанализатора STD Q600 (США) [6, 17, 18] (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета). Образцы нагревали с постоянной скоростью ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в атмосфере воздуха в интервале $20\text{...}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Реакционную способность нанопорошков оценивали по следующим параметрам химической активности [17]: температура начала окисления ($T_{\text{но}}$, $^\circ\text{C}$), максимальная скорость окисления металла $v_{\text{max}} = \Delta m / \Delta T$ (v_{max} , мг/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, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение). Скорость развертки гониометра составляла 2–4 град/мин. Для

идентификации кристаллических фаз, входящих в состав смесей и продуктов их сгорания, использовали картотеку JCPDS ICDD. Содержание кристаллических фаз в исходных смесях и продуктах сгорания определяли путем сравнения их 100 % рефлексов на одной рентгенограмме.

Результаты экспериментов

Для оценки безопасности приготовления образцов был проведен ДТА, по результатам которого были рассчитаны 4 параметра активности [15]. В табл. 1 приведены параметры активности НПА и смесей нанопорошка алюминия с диоксидами титана и циркония.

Таблица 1. Параметры активности нанопорошка алюминия и исследуемых смесей в условиях нагрева до $660\text{ }^\circ\text{C}$ в воздухе

Table 1. Parameters of activity of aluminum nanopowder and the examined mixtures heated to $660\text{ }^\circ\text{C}$ in the air

Состав образца Sample structure	Мольное соотношение компонентов Mole ratio of components	$T_{\text{но}}$, $^\circ\text{C}$	V_{max} , мг/мин (mg/min)	α , %	ΔH , кДж/г (kJ/g)
НПА	–	400	0,1900	31,6	8,8
НПА:TiO ₂	1:2	494	0,0299	28,8	6,3
	1:1	450	0,0643	32,9	11,1
	2:1	459	0,1116	33,2	17,7
НПА:ZrO ₂	1:2	489	0,0240	30,5	4,3
	1:1	472	0,0495	32,3	7,9
	2:1	450	0,0792	34,2	13,5

НПА is nanopowder (NP).

Согласно полученным результатам температура начала окислительного процесса для всех смесей намного выше комнатной температуры и составляет более $450\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о непирофорности исследуемых смесей [19, 20].

Для смесей, содержащих диоксид титана, с ростом его содержания в данных смесях с НПА не наблюдалось увеличения химической активности (табл. 1), согласно температуры начала окисления. Для обоих видов смеси наблюдалась тенденция ее снижения: максимально на $44\text{ }^\circ\text{C}$ для смесей с диоксидом титана и на $49\text{ }^\circ\text{C}$ для смесей с диоксидом циркония, оставаясь выше $T_{\text{но}}$ НПА без добавок. С увеличением содержания НПА в смесях максимальная скорость окисления последовательно увеличивалась: максимально для смесей с диоксидом титана в 3,7 раза, а для смеси с диоксидом циркония – в 3,3 раза.

Аналогичные закономерности наблюдались для значений других параметров активности: степени окисленности и теплового эффекта – последовательное увеличение этих параметров с ростом НПА в смесях с диоксидом титана и с диоксидом циркония (табл. 1). При сгорании смесей с более высоким содержанием НПА происходило повышение максимальной температуры и полноты сгорания (α), за счет чего на первой стадии горения возрастала степень окисленности (α) и тепловой эффект (ΔH).

Согласно проведенному ранее РФА продуктов сгорания нанопорошка алюминия без добавок основной кристаллической фазой является нитрид алюминия, а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ [14].

Выбор соотношения НПА1: диоксид металла 2:1 связан со следующим: для этих смесей с диоксидом титана и для смеси с диоксидом циркония все параметры активности максимальны. Для исследования продуктов сгорания их дезагрегировали растриванием в агатовой ступе.

Дезагрегированные продукты сгорания обрабатывали раствором травителя на основе плавиковой кислоты и гидразина (50 мл) в течение 1, 2, 4, 8, 16 часов. При относительно непродолжительной обработке (1 ч) продуктов сгорания раствором травителя нитрид титана оставался основной кристаллической фазой (рис. 1).

Исходный фазовый состав (рис. 1, а) и состав продуктов сгорания после обработки раствором травителя в течение 1 часа (рис. 1, б) существенно не изменился: максимальный рефлекс на рентгенограмме соответствовал 100 % рефлексу TiN.

Согласно РФА продуктов сгорания смесей НПА1 с диоксидом титана (2:1) максимальный рефлекс от-

носился к нитриду титана. Следующий по интенсивности рефлекс соответствовал фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фаза нитрида алюминия характеризовалась слабым рефлексом – 13,6 %. В продуктах также присутствовала фаза не вступившего в реакцию TiO_2 (22,8 %).

В составе продуктов сгорания смесей НПА1 с диоксидом циркония практически отсутствовала фаза AlN. Содержание непрореагировавшего диоксида циркония, согласно РФА, примерно в 2 раза больше, чем диоксида титана в продуктах сгорания. Также примерно в 2 раза меньше содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как содержание ZrN соответствовало максимальному рефлексу (100 %).

После обработки продуктов сгорания НПА1 с ZrO_2 раствором травителя в течение 1 часа содержание 100 % рефлекса фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличилось в 2 раза (рис. 2). Тем не менее, в продуктах сгорания этой смеси основной фазой оставался ZrN. Остальные фазы представлены рефlekсами интенсивности менее 25 отн. %.

Исходный фазовый состав и фазовый состав после обработки раствором травителя продуктов сгорания НПА1 с диоксидами титана и циркония в воздухе представлен в табл. 2.

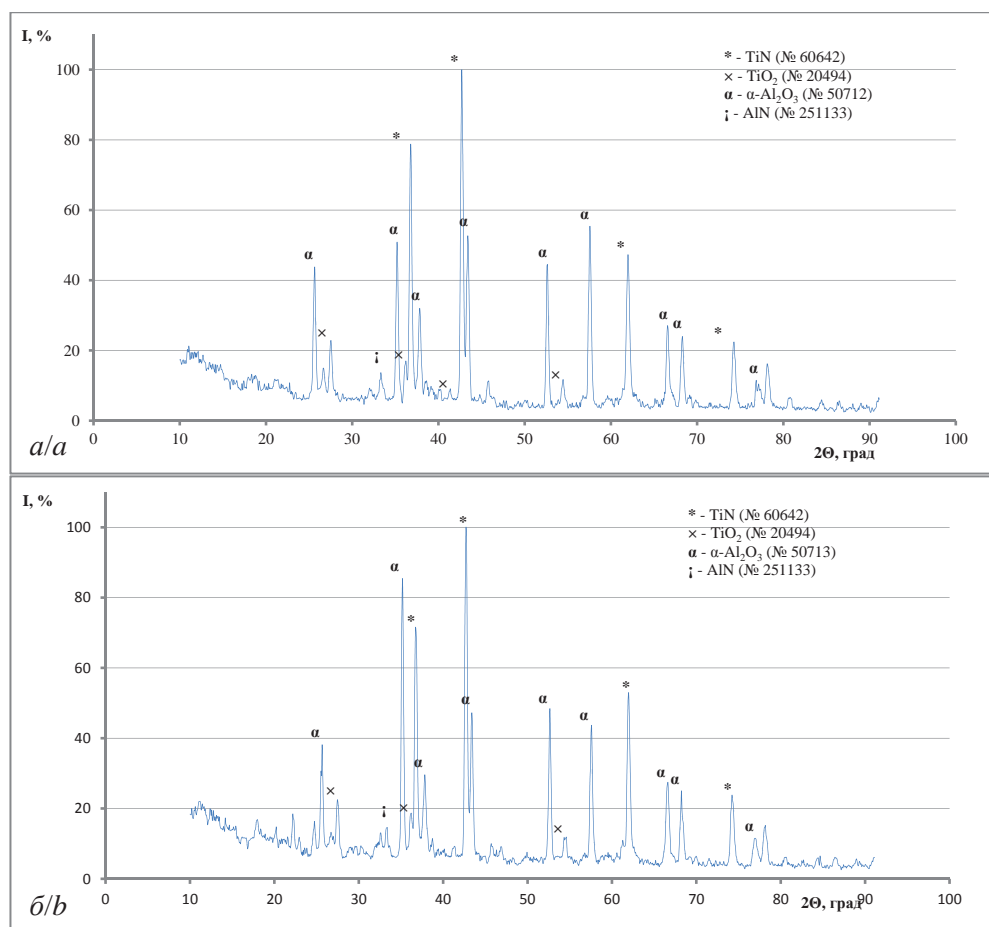


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НПА1 с TiO_2 : а) без обработки раствором травителя; б) после обработки раствором травителя в течение 1 часа

Fig. 1. X-ray patterns of combustion products of AlNP with TiO_2 mixture: а) without treating with etching solution; б) after treatment with etching solution during 1 hour

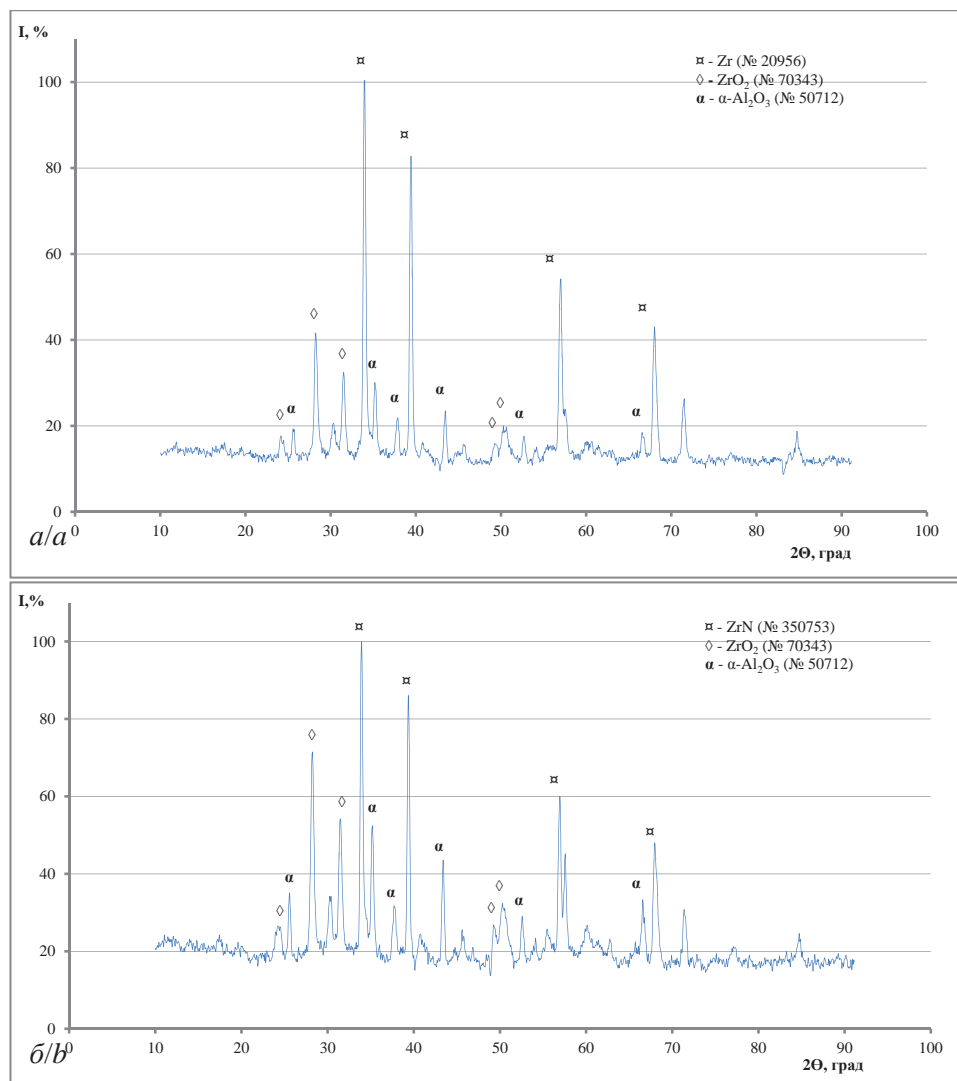


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НПАИ с ZrO_2 : а) без обработки раствором травителя; б) после обработки раствором травителя в течение 1 часа

Fig. 2. X-ray patterns of combustion products of AINP with ZrO_2 mixtures: а) without treating with etching solution; б) after treatment with etching solution during 1 hour

Таблица 2. Исходный фазовый состав продуктов сгорания смесей НПАИ с TiO_2 и НПАИ с ZrO_2 и продуктов их обработки (1 час)

Table 2. Initial phase composition of combustion products of AINP with TiO_2 and AINP with ZrO_2 mixtures and products of their treatment (1 hour)

Состав образца Sample structure	Интенсивность 100 % рефлекса фазы Intensity of 100 % phase reflex			
	$\alpha-Al_2O_3$	AlN	MeN	MeO ₂
	Без обработки/Without treatment			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	52,6	13,6	100	22,8
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	23,5	–	100	41,6
	Обработка в течение 1 ч/Treatment during 1 h			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	47,3	14,5	100	22,5
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	43,5	–	100	71,5

После обработки раствором плавиковой кислоты и гидразина (1 час) относительная интенсивность рефлексов на рентгенограмме продуктов сгорания изменилась. Экспериментально установлено, что в продуктах сгорания смеси НПАИ с диоксидом циркония фаза нитрида алюминия отсутствовала (табл. 2). В результате обработки травителем относительные содержания нитридов титана и циркония сохранилось: их рефлекссы на рентгенограммах максимальны. В то же время возросло содержание $\alpha-Al_2O_3$ приблизительно в 2 раза в продуктах сгорания смесей НПАИ с диоксидом циркония. Содержание не сгоревшего диоксида циркония в продуктах сгорания возросло в 3 раза. Следует отметить, что после обработки содержание фазы AlN в продуктах сгорания смесей НПАИ с

диоксидом титана осталось практически неизменным.

После двух часов действия плавиковой кислоты и гидразина на рентгенограмме наблюдалось дальнейшее изменение в составе продуктов сгорания смесей. В табл. 3 приведены результаты определения их фазового состава после 2 часов воздействия раствора плавиковой кислоты и гидразина.

Таблица 3. Исходный фазовый состав продуктов сгорания смесей НПАИ с TiO_2 и НПАИ с ZrO_2 и продуктов их обработки (2 часа)

Table 3. Initial phase composition of combustion products of AINP with TiO_2 and AINP with ZrO_2 mixtures and products of their treatment (2 hour)

Состав образца Sample structure	Интенсивность 100 % рефлекса фазы Intensity of 100 % phase reflex			
	$\alpha-Al_2O_3$	AlN	MeN	MeO ₂
	Без обработки/Without treatment			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	52,6	13,6	100	22,8
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	23,5	–	100	41,6
	Обработка в течение 2 ч/Treatment during 2 h			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	57,5	17,0	100	25,3
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	56,9	–	52,9	100

После обработки продуктов сгорания раствором травителя фазовый состав также изменился, но в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с диоксидом титана основной фазой остался нитрид титана, относительное содержание $\alpha-Al_2O_3$ и TiO_2 изменилось незначительно, в то же время рефлекс, отнесенный к фазе AlN, возрос на 2,5 % в продуктах сгорания смеси НПАИ и ZrO_2 , 100 % рефлекс ZrN уменьшился со 100 до 52,9 %, а основной 100 % рефлекс в продуктах сгорания отнесен к ZrO_2 .

При более длительной обработке (16 ч) продуктов сгорания травителем произошли существенные изменения в фазовом составе. В табл. 4 приведены результаты определения фазового состава после 16 часов воздействия раствора плавиковой кислоты и гидразина.

Таблица 4. Фазовый состав продуктов сгорания смесей НПАИ с TiO_2 и НПАИ с ZrO_2 и продуктов их обработки (16 часов)

Table 4. Phase composition of combustion products of AINP with TiO_2 and AINP with ZrO_2 mixtures and products of their treatment (16 hours)

Состав образца Sample structure	Интенсивность 100 % рефлекса фазы Intensity of 100 % phase reflex			
	$\alpha-Al_2O_3$	AlN	MeN	MeO ₂
	Без обработки/Without treatment			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	52,6	13,6	100	22,8
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	23,5	–	100	41,6
	Обработка в течение 16 ч/Treatment during 16 h			
НПАИ: TiO_2 (2:1)	63,8	17,0	100	25,7
НПАИ: ZrO_2 (2:1)	61,3	–	46,0	100

Согласно полученным результатам РФА (табл. 4), в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия и диоксида титана основной фазой осталась фаза нитрида титана, в то же время примерно в 2 раза уменьшилось содержание фазы нитрида циркония: по сравнению с составом, приведенным в табл. 3. Относительное содержание фазы $\alpha-Al_2O_3$ возросло до 11,2 % в продуктах сгорания НПАИ с TiO_2 и примерно в 3 раза в продуктах сгорания НПАИ с ZrO_2 .

Обсуждение результатов

Результаты измерения параметров химической активности (табл. 1) показали, что смеси НПАИ с диоксидами титана и циркония не пирофорны: их приготовление и использование в технологиях керамических материалов безопасно.

Согласно РФА (табл. 2) нитриды титана и циркония устойчивы при относительно коротком времени обработки (1 час) раствором плавиковой кислоты и гидразина, в то же время нитрид титана химически более устойчив в сравнении с нитридом циркония к действию предложенного раствора травителя. После обработки (1 час) продуктов сгорания исследуемых смесей НПАИ и диоксидов (2:1) содержание нитрида титана практически не изменилось (табл. 2), как и нитрида циркония.

При увеличении времени обработки происходило изменение фазового состава, и при обработке в течение 16 часов (табл. 4) содержание нитрида титана не изменилось, а содержание нитрида циркония уменьшилось в 2 раза. В продуктах на рентгенограмме обработанных образцов в области углов меньше 25° имеются рефлексы фаз, не относящихся к исследуемым веществам.

Более высокая устойчивость нитрида титана по сравнению с нитридом циркония к окислению и гидролизу, по-видимому, связана с более высокой ковалентностью (58 %) химической связи Ti-N в сравнении с ковалентностью (53 %) связи Zr-N [21].

Проведенные эксперименты показали, что плавиковая кислота является слабым комплексообразующим агентом по отношению к продуктам сгорания, не являющимся нитридами. В то же время гидразин не обеспечивает устойчивости нитридов в водном растворе к окислению и гидролизу.

Следовательно, для повышения содержания нитридов титана и циркония в продуктах сгорания НПАИ в смесях с их диоксидами требуется подбор комплексообразователя и стабилизатора нитридов циркония и титана.

Выводы

1. Нитриды титана и циркония, полученные при сгорании в воздухе нанопорошка алюминия с их диоксидами, устойчивы в течение 1 часа в растворе плавиковой кислоты и гидразина. При более длительной обработке нитрид титана сохраняется, а нитрид циркония растворяется, что обусловлено природой химических свойств – полярностью связи металл–азот.

2. Не содержащий окислителя раствор плавиковой кислоты с гидразином не активен в комплексообразовании и переводе в раствор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , но в то же время он растворяет алюминий и его соединения, в том числе и AlN .
3. После обработки продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия и диоксида титана в те-

чение 1 часа раствором плавиковой кислоты и гидразина интенсивность 100%-х рефлексов практически не изменилась: TiN – 100 %, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 47,3 %, AlN – 14,5 % и TiO_2 – 22,5 %.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05385.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.В. Фролов и др. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
2. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
3. О влиянии азота на горение алюминия / В.М. Боборыкин, В.М. Гремячкин, А.Г. Истратов и др. // Физика горения и взрыва. – 1983. – № 3. – С. 22–29.
4. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–34.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – С. 71–72.
6. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин и др. / под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельта-план, 2008. – 382 с.
7. Шинкевич Е.В., Роот Л.О., Ильин А.П. Синтез нитридов сжиганием нанопорошка алюминия в смеси с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 3. – С. 33–38.
8. Ильин А.П., Роот Л.О. Новый механизм высокотемпературного химического связывания азота воздуха // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 (Ч. 6). – С. 1377–1381.
9. Физический энциклопедический словарь / гл. ред. А.Н. Прохоров – М.: Сов. Энциклоп., 1984. – 944 с.
10. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
11. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr: автореф. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 21 с.
12. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 1, изд. 4-е, перераб. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
13. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
14. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.
15. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires / Y.-S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, G.-H. Rim // Applied Surface Science. – 2003. – V. 211. – № 1–4. – P. 57–67.
16. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. – 154 с.
17. Ундландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
18. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошка алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
19. Mench M.M., Kuo K.K., Yeh C.L. Comparison of thermal Behavior of regular and Ultrafine Aluminum Powders (Alex) made from Plasma Explosion Process // Comb. Sci. Tech. – 1998. – V. 135. – P. 269–292.
20. Characterization of Aluminum Powders. I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders / A. Ilyin, A. Gromov, V. An, F. Faubert et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2002. – V. 27. – № 6. – P. 361–364.
21. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник // под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 170 с.

Поступила 25.06.2015 г.

UDC 544.452.2

STABILITY OF PRODUCTS OF COMBUSTING IN AIR ALUMINUM NANOPOWDER WITH TITANIUM AND ZIRCONIUM DIOXIDES TO HYDROFLUORIC ACID ACTION IN REDUCTIVE MEDIA

Ekaterina V. Shinkevich,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: hartnett@sibmail.com

Lyudmila O. Root,

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

The relevance of the research is related to the need to obtain titanium and zirconium nitrides using less energy-consuming methods, in particular by combustion synthesis of nitrides in the air using aluminum nanopowder as a reductor. The work is devoted to the finding of the optimum conditions ensuring the maximum yield of the nitrides of the group IV B elements. The refractory nitrides are applied as decorative and corrosion-resistant coatings on various products, such as processing tool, machine parts, as dental implants and for suturenirs production.

The main aim of the study is to determine the phase composition of the combustion products of the aluminum nanopowder with titanium and zirconium dioxides after their processing by solution of fluoric acid and hydrazine of treatment.

The methods used in the study: differential thermal analysis (SDT Q 600, USA), X-ray diffraction (DRON-3.0, Russia)

The result. Titanium and the zirconium nitrides obtained by combustion of aluminum nanopowder with dioxides (TiO_2 , ZrO_2) in air are stable during 1 hour in the solution of the fluoric acid and the hydrazine. At longer treatment titanium nitride was preserved and zirconium nitride was dissolved that is caused by the nature of chemical properties of these nitrides. The solution of hydrofluoric acid with hydrazine without oxidizer is not active in the complexation and in transfer to the solution of α -aluminium oxide, titanium dioxide, zirconium dioxide. But at the same time, aluminum and its compounds, including aluminum nitride, were dissolved in this solution. After processing the combustion products of aluminum nanopowder and titanium dioxide mixture for 1 hour with a solution of hydrofluoric acid and hydrazine, the intensity on the X-ray pulses is practically unchanged: titanium nitride – 100 %, α -aluminium oxide – 47,3 %, aluminum nitride – 14,5 % and titanium dioxide – 22,5 %.

Key words:

Aluminum nanopowder, titanium dioxide, zirconium dioxide, chemical activity parameters, combustion products, burning synthesis, thermal explosion, nitride.

The research was partially financially supported by the RFBR grant no.15–03–05385.

REFERENCES

- Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V. *Gorenie poroshkoobraznykh metallov v aktivnykh sredakh* [Combustion of powdery metals in active conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 294 p.
- Samsonov G.V. *Nitridy* [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1960. 380 p.
- Boborykin V.M., Gremyachkin V.M., Istratov A.G. O vliyaniy azota na gorenie alyuminiya [Nitrogen influence on aluminum combustion]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1983, no. 3, pp. 22–29.
- Ilin A.P., Proskurovskaya L.T. Okislenie alumiiniya v ultradi-spersnom sostoyanii na vozdukh [Aluminum oxidation in ultra-fine air]. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1990, no. 9, pp. 32–34.
- Ilin A.P., Proskurovskaya L.T. Dvukhstadiynoe gorenie ultradi-spersnogo poroshka alyuminiya na vozdukh [Two-stage combustion of ultrafine aluminum powder in the air]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1990, vol. 26, pp. 71–72.
- Gromov A.A., Khabas T.A., Ilin A.P. *Gorenie nanoporoshkov metallov* [Combustion of metal nanopowders]. Ed. by A.A. Gromov. Tomsk, Deltaplan Publ., 2008. 382 p.
- Shinkevich E.V., Root L.O., Ilin A.P. Sintez nitridov szhiganiem nanoporoshka alyuminiya v smesi s dioksidami titana, tsirkoniya i gafniya v vozdukh [Synthesis of nitrides by combusting aluminum nanopowder mixed with the dioxides of titanium, zirconium and hafnium in the air]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2013, no. 3, pp. 33–38.
- Ilin A.P., Root L.O. Novy mekhanizm vysokotemperaturnogo khimicheskogo svyazyvaniya azota vozdukh [The new mechanism of high-temperature chemical bonding of air nitrogen]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2013, no. 6 (P. 6), pp. 1377–1381.
- Fizicheskiy entsiklopedicheskiy slovar* [Physical encyclopedic dictionary]. Ed. by A.N. Prokhorov. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1984. 944 p.
- Poroshkovaya metallurgiya i napylennye pokrytiya* [Powder of metallurgy and sprayed coatings]. Ed. by B.S. Mitin. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 792 p.
- Tolbanova L.O. *Sintez keramicheskikh nitridosoderzhashchikh materialov szhiganiem v vozdukh smesey nanoporoshka alyuminiya s nanoporoshkami W i Mo i poroshkom Cr*. Avtoref. Kand. nauk [Synthesis of ceramic nitridoacetic materials by burning in the air the mixtures of aluminum nanopowder with W and Mo nanopowders and Cr powder. Cand. Sc. Abstract]. Tomsk, 2007. 21 p.
- Kreshkov A.P. *Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskie osnovy. Kachestvennyy analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. The theoretical bases. The qualitative analysis]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. B. 1, 472 p.
- Burtsev V.A., Kalinin N.V., Luchinskiy A.V. *Elektricheskiy vzryv provodnikov i ego primenenie v elektrofizicheskikh ustanovkakh* [The electric explosion of conductors and its application in electrophysical installations]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 289 p.
- Ilin A.P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Osobennosti polucheniya nanoporoshkov v usloviyakh elektricheskogo vzryva provodnikov* [Features of preparing nanopowders under conditions of electric explosion of conductors]. Tomsk, Publ. house of TPU, 2013. 223 p.
- Kwon Y.-S., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.-H. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion

- sion of wires. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 211, no. 1–4, pp. 57–67.
16. Ilin A.P., Gromov A.A. *Gorenie alyuminiya i bora v sverkhtonkom sostoyanii* [The combustion of aluminum and boron in superfine condition], Tomsk: Tom. University Publ., 2002. 154 p.
 17. Undlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p.
 18. Ilin A.P., Gromov A.A., Yablunovskiy G.V. Ob aktivnosti poroshka alyuminiya [Aluminum powder activity]. *Fizika goreniya i vzryva*, 2001, vol. 37, no. 4, pp. 58–62.
 19. Mench M.M., Kuo K.K., Yeh C.L. Comparison of thermal Behavior of regular and Ultrafine Aluminum Powders (Alex) made from Plasma Explosion Process. *Comb. Sci. Tech.*, 1998, vol. 135, pp. 269–292.
 20. Ilyin A., Gromov A., An V., Faubert F. Characterization of Aluminum Powders I. Parameters of Reactivity of Aluminum Powders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, vol. 27, no. 6, pp. 361–364.
 21. *Energiya razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu. Spravochnik* [Energy to break chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity]. Ed. by V.N. Kondratev. Moscow, AN SSSR Press, 1962. 170 p.

Received: 25 June 2015.