

СОСТАВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

А.П. Ильин*, Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков

Томский политехнический университет

*НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

E-mail: tolbanowa@tpu.ru

Известно, что при сгорании нанопорошка алюминия в воздухе конечные продукты содержат более 50 мас. % нитрида алюминия. В работе изучены промежуточные продукты горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с порошком хрома, нанопорошками Mo и W. Прерывание горения при достижении максимальной температуры показало, что в промежуточных продуктах горения выход нитрида алюминия (соотношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$) практически одинаков с соотношением – 3,2:1,0 в конечных продуктах. Исследованные добавки повышают соотношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в промежуточных продуктах до 5,0:1,0 (9,1 мас. % Cr), 5,5:1,0 (28,6 мас. % Mo), 4,3:1,0 (9,1 мас. % W). Повышение выхода химически связанного азота воздуха объясняется каталитическим действием добавок d-элементов подгруппы хрома.

Ключевые слова:

Нанопорошок, горение в воздухе, азот, кислород, нитриды, оксинитриды, керамика, продукты сгорания, продукты горения.

Изучение явления химического связывания азота воздуха при горении ряда порошкообразных металлов, бора и кремния показало [1–3], что имеется ряд вопросов, требующих более детального исследования. В частности, необходимо исследовать причины кинетического торможения термодинамически разрешенного процесса окисления нитридов до оксидов [4]. Охлаждение продуктов сгорания до температуры устойчивости нитрида алюминия ($<800^\circ\text{C}$) протекает в течение десятков секунд, что по расчетам достаточно для полного окисления нитрида [4]. Тем не менее, содержание фазы AlN в продуктах сгорания нанопорошка (НП) алюминия превышает 50 % и может быть увеличено на 12 % за счет добавок НП Fe, Mo, W [5]. К настоящему времени кроме AlN получены: BN, Si_3N_4 , ZrN, TiN, CrN и Cr_2N [6], LaN [7], GaN [8].

Целью настоящей работы являлось изучение состава промежуточных продуктов горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с порошком хрома, нанопорошками Mo и W.

1. Характеристики порошков и методики исследования

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [6].

Согласно принятой схеме исследований НП алюминия был изучен с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1).

НП алюминия представляет собой частицы диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – порядка 200 нм. Вместе с тем присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50...60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) НП алюминия состоит из одной фазы – металлического алюминия, а оксидно-гидроксидная оболоч-

ка, по-видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексы на рентгенограмме отсутствуют.

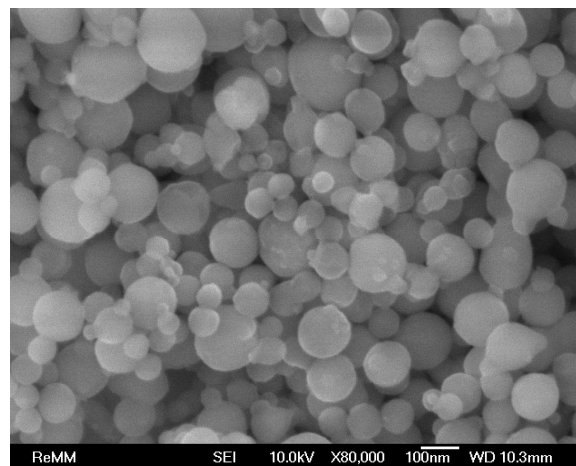


Рис. 1. Микрофотография НП алюминия (введенная в проводник энергия $E/E_1=1,83$, давление аргона $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

При нагревании в воздухе, согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (рис. 2), НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими, используемыми в данной работе порошками. В то же время, частицы НП алюминия защищены достаточно плотной и термически устойчивой оксидно-гидроксидной оболочкой: в сравнении с исследуемыми в работе НП (Mo, W) алюминиевый имеет наиболее высокую термическую устойчивость – для него характерна самая высокая температура начала окисления.

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 4): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100 %-ный по интенсивности рефлекс относится к фазе нитрида алюминия. Соотношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным РФА в продуктах полного сгорания составляет 3,2:1,0.

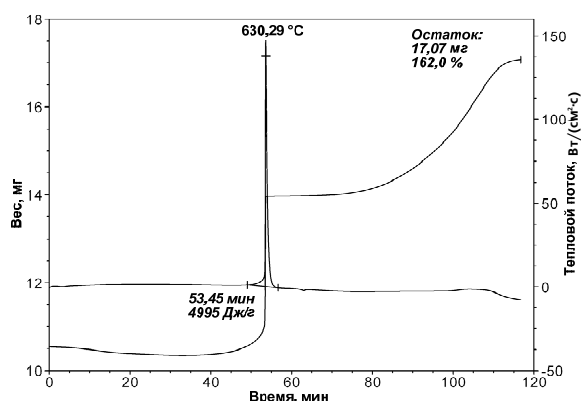


Рис. 2. Термограмма исходного НП алюминия

По ТГ заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы и выделение теплоты, несущие взрывоподобный характер.

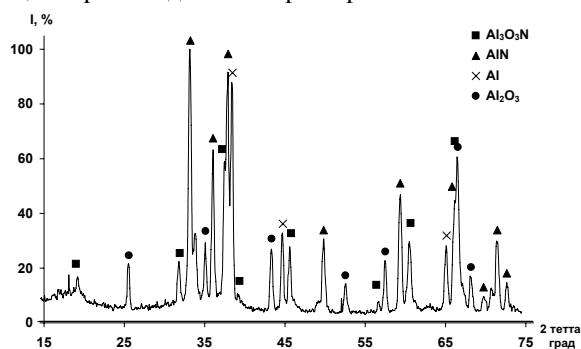


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе НП алюминия

Для получения промежуточных продуктов горения в воздухе была использована стандартная навеска (4 г) НП алюминия. После прерывания процесса горения путем раздавливания горячей навески между двумя стальными пластинами при достижении горящим НП максимальной температуры и последующего охлаждения промежуточные продукты были исследованы с помощью РФА (рис. 5).

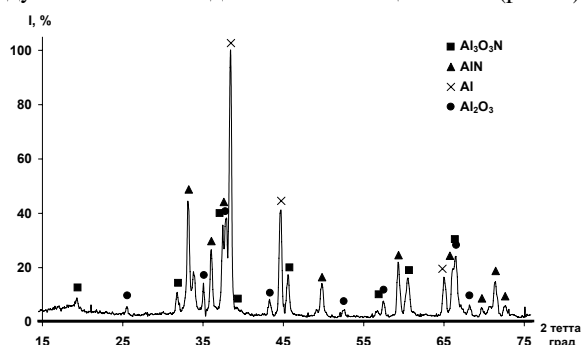


Рис. 4. Рентгенограмма промежуточных продуктов горения в воздухе НП алюминия

Промежуточные продукты горения НП алюминия представляют собой пористые спеки, состоящие из различных по морфологическим характеристикам структур. Основу спеков составляют сферо-

подобные образования, осажденные из газовой фазы и состоящие из длинных (до 30 мкм) и тонких (до 0,5 мкм) игольчатых кристаллов. Присутствуют также спеки сферической и неправильной форм, состоящие из кристаллитов до 1 мкм, вероятнее всего, образованных путем спекания окисленных исходных частиц НП. Пространство между агрегатами заполнено мелкими (длиной 1...5 мкм) изогнутыми нитевидными кристаллами, расположенным хаотично.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения аналогичен составу продуктов сгорания НП алюминия, но 100 %-ный рефлекс принадлежит фазе металлического алюминия. Следующий по интенсивности рефлекс принадлежит фазе нитрида алюминия. Соотношение $AlN:Al_2O_3$ для промежуточных продуктов горения равно 3,4:1,0.

Порошок хрома

В работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в среде аргона при атмосферном давлении. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Порошок представляет собой округлые неограниченные частицы неправильной формы. На сыпная плотность 2,25 г/см³. Площадь удельной поверхности составляет ~0,03 м²/г. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99,4 %. Температура начала окисления порошка хрома превышает 450 °C.

Характеристики исходного нанопорошка молибдена

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия. НП молибдена также был получен с помощью электрического взрыва молибденового проводника в среде газообразного аргона.

НП молибдена состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем спекания более мелких частиц. Фрагменты спеков имеют размер от 0,05 до 0,4 мкм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет 5,4 м²/г.

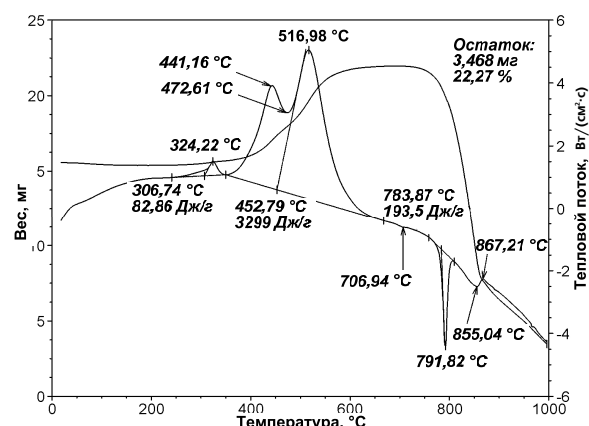


Рис. 5. Термограмма исходного НП молибдена

При нагревании НП молибдена (рис. 5) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами

441 и 517 °С, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция. Аналогичный эффект наблюдается для НП никеля, алюминия, сплава цинка и других НП, полученных с помощью электрического взрыва проводников [3]. Необходимо также отметить, что MoO_2 при повышенных температурах практически мгновенно окисляется до MoO_3 и его можно получить только в восстановительной среде [9].

При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдается эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI).

На термограмме НП молибдена при температуре ~300 °С наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП молибдена обнаружено впервые.

Характеристики исходного нанопорошка вольфрама

НП вольфрама, как и НП алюминия, также получали с помощью электрического взрыва вольфрамового проводника в среде газообразного аргона. НП вольфрама состоит из сферических частиц диаметром 100 нм, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены (рис. 1). Площадь удельной поверхности (по БЭТ) равна ~3,2 м²/г. Основной фазой НП вольфрама, согласно РФА, является α -W, а во фракции мелких частиц присутствовал β -W [6].

2. Результаты экспериментов

Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Исследуемые смеси (табл. 1) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости компонентов. Типичная термограмма для смесей приведена на рис. 6. Добавка порошка хрома снижает параметры химической активности НП алюминия.

Согласно термическому анализу исходных порошков и их смесей и расчетам параметры активности приведены в табл. 1.

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) смесей несмотря на равные $T_{\text{н.о.}}$ (450 °С) НП алюминия и порошка хрома. С увеличением количества добавки порошка хрома степень окисленности (α) и максимальная скорость окисления смесей (V_{max}) понижается. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия.

Таблица 1. Состав исследуемых смесей НП алюминия с порошком хрома и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.}}$, °С	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	Cr				
1	100	0	450	63,8	0,13	4995
2	90,9	9,1	544	62,8	0,09	3073
3	83,3	16,7	521	59,9	0,09	3027
4	71,4	28,6	556	51,4	0,05	2696

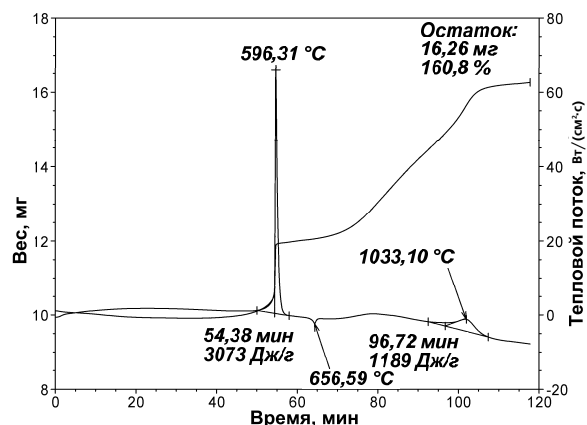


Рис. 6. Термограмма смеси НП алюминия с порошком хрома (9,1 мас. %): масса навески – 10 мг, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град/мин

Продукты сжигания смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Приготовленные смеси указанного состава (табл. 1) были подожжены в воздухе. Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали. Горение смесей было прервано при температуре выше 2000 °С. Один контрольный образец, содержащий 28,6 мас. % хрома, сгорел до конца.

После остывания промежуточных продуктов горения от полученных спеков были отобраны неразрушенные фрагменты и исследованы их характеристики с помощью СЭМ и РФЭС [6].

Промежуточные продукты горения смеси НП алюминия с порошком хрома представляют собой спекы округлой формы и размером от единиц до сотен микрон. Сами спекы состоят из фрагментов (кристаллов) размером менее 5 мкм. Отдельные области спеков заполнены нитевидными кристаллами длиной несколько десятков микрон. Толщина нитевидных кристаллов не превышала 0,5 мкм. Наиболее характерны кристаллы толщиной 0,2...0,3 мкм.

Увеличение содержания хрома в смеси (16,7 мас. %) привело к появлению более коротких и более крупных нитевидных кристаллов: толщиной несколько десятков и длиной несколько сотен микрон. В отличие от предыдущих спеков, в структуре рассматриваемых спеков наблюдались паутинообразные нитевидные кристаллы, выросшие из одной точки. Их толщина была меньше, чем для предыдущего образца спека, и составляла 0,1...0,2 мкм.

Конечные продукты горения контрольного образца, содержащего 26,8 мас. % порошка хрома, в отличие от образцов промежуточных продуктов горения, представляют собой спеки, состоящие в основном из нитевидных кристаллов толщиной 0,1...1 мкм и длиной более 400 мкм. Образовавшиеся кристаллы имели определенную направленность в пространстве.

Проведенные исследования показали, что продукты горения смесей НП алюминия с порошком хрома после разрушения спеков, представляют собой слабо связанные кристаллы различных фаз. Продукты на 70...80 % представляют собой частицы с условным диаметром менее 1 мкм, то есть являются субмикронными порошками.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Согласно РФА состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), несгоревшие металлы (Al^0 и Cr^0) и интерметаллид состава (Al_8Cr_5). Наиболее интересен факт присутствия нитридов хрома (Cr_2N , CrN), что свидетельствует о явлении связывания азота воздуха d-элементом VI группы, которое было обнаружено впервые в работе [6].

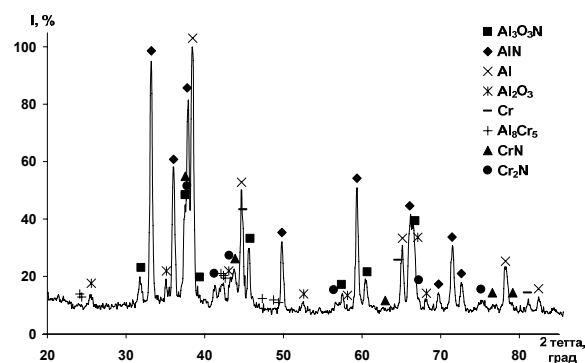


Рис. 7. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с порошком хрома (горение в стальном тигле)

Необходимо отметить, что в состав промежуточных продуктов входят следующие фазы: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, нитриды хрома, остаточные металлы и интерметаллид Al_8Cr_5 .

Для расчета отношений $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с порошком хрома. Для сравнения эти соотношения были определены для продуктов сгорания и промежуточных продуктов горения НП алюминия без добавок: отношения $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ практически одинаковы — 3,2:1,0 и 2,9:1,0, а отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ — 2,2:1,0 и 1,6:1,0, соответственно (рис. 7). Добавка порошка хрома (9,1 мас. %) приводит к значительному росту обоих отношений: отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ — до

5,0:1,0, а отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ — до 3,2:1,0 раза. При увеличении содержания порошка хрома в исходной смеси оба отношения изменяются симбатно, проходя через максимум: $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3=5,2:1,0$, а $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}=4,5:1,0$.

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена

Исследуемые смеси (табл. 2) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов.

При содержании НП молибдена менее 30 мас. % термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 %, соответственно, для НП алюминия).

На основе данных термического анализа и расчетов были определены параметры химической активности (табл. 2).

Таблица 2. Состав исследуемых смесей НП алюминия и молибдена и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.г}}$, °C	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	Mo				
1	100	0	450	63,8	0,13	4995
5	90,9	9,1	400	52,5	0,13	4265
6	83,3	16,7	380	42,8	0,08	4612
7	71,4	28,6	370	20,3	0,02	4020

Параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления (V_{max} , мас. %/с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200 °C степень окисленности (α , %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок и проходит через минимум (20,3 %) для образца 7. Что касается величины удельного теплового эффекта (ΔH , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением добавки НП молибдена уменьшается.

Следует отметить, что для НП и их смесей не наблюдалось признаков пирофорности, и это обеспечивает безопасные условия при работе со смесями. По данным РФА НП молибдена состоит из одной фазы — альфа-молибдена ($\alpha\text{-Mo}$). Оксидная оболочка на частицах исследуемых НП составляет от 2 до 10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях ЭВП и при пассивировании возможно спекание наночастиц, что заметно на электронномикроскопической фотографии, но и в таком состоянии НП характеризуются высокой дисперсностью ($S_{\text{уд}}=5...6 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой реакционной способностью (табл. 2).

Таким образом, использование только НП не приводит к спеканию и заметному понижению

дисперсности промежуточных продуктов горения, которые являются непрочными спеками субмикронных порошков.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошков алюминия и молибдена

По данным РФА во всех продуктах горения (шихтах) присутствует несгоревший молибден, в том числе и в образце при полном его сгорании.

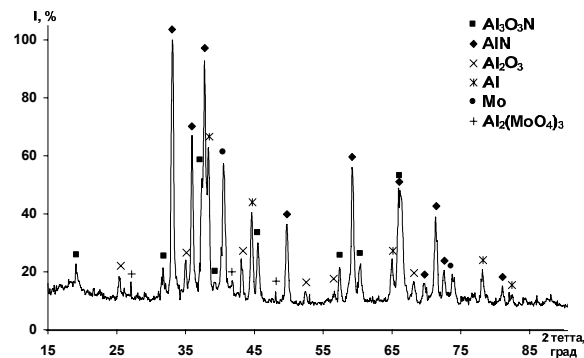


Рис. 8. Фазовый состав промежуточных продуктов горения в воздухе смеси НП алюминия с НП молибдена (горение в стальном тигле)

С увеличением содержания алюминия растет относительное содержание нитрида алюминия: без учета коэффициентов рассеяния рентгеновского излучения для состава алюминий – молибден (16,7 мас. %) 100 %-ные рефлексы нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности, для смеси алюминий – молибден (9,1 мас. %) рефлекс нитрида алюминия имеет интенсивность 100 %, а рефлекс молибдена – только 80 %. Во всех шихтах присутствуют одинаковые кристаллические фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) и остаточные металлы (Al^0 и Mo^0). Соотношение фаз в зависимости от состава исходных смесей изменяется. В то же время, ни в одном образце шихты оксиды молибдена не обнаружены. Также в продуктах горения смесей молибден – алюминий не образуются интерметаллиды.

Для расчета отношений $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП молибдена. С добавлением НП молибдена в НП алюминия наблюдается рост соотношения $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ до состава исходной смеси с 28,6 мас. % добавки по сравнению с продуктами горения НП алюминия без добавок: (максимум 5,5:1,0) и затем плавное уменьшение этого параметра до 4,3:1,0 (44,4 мас. % НП молибдена). Отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ изменялось немонотонно, и для исходной смеси 28,6 мас. % НП молибдена его величина стала практически равной соотношению $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ для продуктов горения НП алюминия без добавок. Необходимо отметить, что при полном горении в воздухе смеси с 28,6 мас. % НП молибдена отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с 5,5:1,0 до 3,3:1,0, а отношение $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ – увеличивается с 1,6:1,0 до 3,4:1,0.

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама

Исследуемые смеси (табл. 3.) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов. Согласно ДТА исходных порошков и их смесей и расчетам параметры активности приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав исследуемых смесей НП алюминия и вольфрама и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$T_{\text{н.о.}}$, °C	α , %	V_{max} , мас. %/с	$\Delta H/\Delta t$, отн. ед.
	Al	W				
1	100	0	400	45,9	0,10	2,5
8	90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
9	83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
10	71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3

Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) НП алюминия составляла 400 °C, а НП вольфрама – 320 °C. С ростом содержания НП вольфрама в смесях $T_{\text{н.о.}}$ не изменялась (табл. 3). Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

Фазовый состав промежуточных продуктов горения смесей нанопорошка алюминия с нанопорошком вольфрама

Согласно результатам РФА как при полном сгорании смеси НП алюминия и вольфрама, так и при остановке горения основной фазой (исключение – образец с исходным содержанием НП вольфрама, равным 9,1 % мас.), основной фазой является альфа-вольфрам ($\alpha\text{-W}$). С ростом содержания вольфрама относительные интенсивности рефлексов других фаз снижаются. В продуктах присутствуют фазы нитрида алюминия (AlN), оксинитрида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), вольфрамата алюминия ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$) и остаточных металлов (Al^0 и W^0). По мере увеличения содержания алюминия в исходных смесях доля несгоревшего его остатка растет. Следует отметить, что в промежуточных продуктах горения практически отсутствуют фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительной средой, создаваемой НП алюминия (Al^0). Лишь в продуктах горения исходной смеси, содержащей 20 мас. % алюминия, обнаружены следы оксида вольфрама (WO_3). Таким образом, путем изменения соотношения вольфрам – алюминий происходит регулирование состава продуктов при неполном сгорании, причем они в своем составе не содержат оксидов вольфрама. Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды.

Для расчета отношений $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ использовались результаты РФА продуктов горения в воздухе смесей НП алюминия с НП вольфрама

ма. Добавление НП вольфрама к НП алюминия приводит к практически монотонному росту отношений $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}:\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Необходимо отметить, что для продуктов полного сгорания смеси, содержащей 28,6 мас. % НП вольфрама, характерен значительный рост отношения $\text{AlN}:\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ с 2,6:1,0 до 5,0:1,0, при практически неизменном отношении $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4,3:1,0 и 4,4:1,0 соответственно.

3. Обсуждение результатов

Добавки порошков *d*-металлов к НП алюминия и прерывание горения их смесей приводят к росту соотношения $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}:\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$: если в промежуточных продуктах горения НП алюминия оно равно 2,9:1,0 и 1,6:1,0, соответственно, то для смесей с порошком хрома оно достигает 5,2:1,0 и 4,5:1,0; с НП молибдена – 5,5:1,0 и 3,2:1,0; с НП вольфрама – 5,0:1,0 и 2,8:1,0. Продукты горения исследуемых смесей содержат больше AlN в сравнении с содержанием $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$. Образование AlN в качестве самостоятельной кристаллической фазы предполагает взаимодействие алюминия в объеме пространства и в течение определенного времени только с азотом, а оксинитрид, по-видимому, является продуктом окисления нитрида алюминия. Повышенный выход AlN относительно выхода Al_2O_3 позволяет сделать заключение о том, что в присутствии добавок Cr, Mo, W на начальной стадии горения алюминий в основном реагирует с азотом, а не с кислородом воздуха. При полном сгорании алюминия без добавок выход AlN составляет около 50 мас. %, а с добавками – выход увеличивается примерно в 2 раза. В то же время образование AlN в газовой фазе является эндотермическим процессом, поэтому необходимо принять, что значительная часть $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующаяся с большим экзотермическим эффектом, переходит в нитрид алюминия с эндотермическим эффектом. Экспериментально колебательные процессы наблюдали во многих работах [1–3], но термодинамическое объяснение было предложено в работе [6]. Учитывая, что практический выход AlN с добавками достигает только 66 %

[3], значительная часть нитрида алюминия, как промежуточного продукта, переходит в оксиды алюминия. Полученные результаты позволяют экспериментально показать, что часть нитрида алюминия доокисляется при полном горении, а с помощью добавок изучаемых *d*-металлов и прерывания горения можно увеличить относительное содержание нитрида алюминия в шихте.

Выводы

1. Методами электронной микроскопии, дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены промежуточные продукты горения нанопорошка алюминия и его смесей с порошком хрома и нанопорошками молибдена и вольфрама. В работе использован грубодисперсный порошок хрома марки ПХ1С и нанопорошки, полученные с помощью электрического взрыва проводников в аргоне.
2. Установлено, что добавки порошка хрома, нанопорошков молибдена и вольфрама в нанопорошок алюминия повышают выход нитрида алюминия в сравнении с оксидом алюминия максимально в 2 раза в промежуточных продуктах горения в воздухе.
3. Показано, что практический выход AlN достигает 66 % при горении НП алюминия с добавкой вольфрама, а без добавок – 50 %. Согласно полученным результатам, увеличение выхода AlN в 2 раза в присутствии добавок Cr, Mo, W предполагает накопление нитрида и уменьшение теплового эффекта.
4. Установлено, что при температуре выше 2000 °С процесс окисления алюминия до оксидов остается экзотермическим, а до нитрида – эндотермическим; вероятно, их чередование приводит к колебательным процессам температуры (± 200 °С), скорости увеличения массы и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда «Глобальная энергия», проект № МГ – 2008/04/2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.
2. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
3. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
4. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 22–29.
5. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 108–110.
6. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 175 с.
7. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Лукин И.В. и др. Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 1. – С. 85–88.
8. Строкова Ю.И. Технология получения оксинитридных керамических материалов в системах Ti–Al–O–N и Ga–Al–O–N: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2008. – 190 с.
9. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1971. – 871 с.

Поступила 30.09.2008 г.