

УДК 544.452.2

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Роот, Т.В. Коновчук, К.С. Сморгина

Томский политехнический университет

E-mail: tolbanova@mail.ru

Изучено влияние добавок молибдата и вольфрамата натрия на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Добавки данных солей повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с нанопорошком алюминия только при малом их содержании: 0,1...0,4 мас. %. При этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания возросло приблизительно на 36...37 %, что может быть использовано в технологии производства нитрида алюминия, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с указанными добавками связано с их каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.

### Ключевые слова:

Алюминий, молибдат натрия, вольфрамат натрия, нанопорошок, электрический взрыв, параметры активности, нитрид алюминия, синтез сжиганием, связывание азота воздуха, продукты сгорания, тепловой взрыв.

### Key words:

Aluminium, sodium molybdate, sodium tungstate, nanopowder, electrical explosion, activity parameters, aluminium nitride, combustion synthesis, air nitrogen binding, combustion products, heat explosion.

### Введение

Для синтеза нитрида алюминия в промышленности наиболее широко используется карботермический метод: восстановление оксида алюминия графитом в потоке азота при 1600...1800 °С [1]. Длительное время считалось, что кислород в процессе химического связывания азота — синтеза нитридов — ухудшает качество и снижает их выход [2].

Другим направлением в науке по химическому связыванию азота было создание восстановительной среды при низких температурах [3], но в таких условиях связывание азота имеет лишь препаративное значение.

В работе [4] нитрид алюминия был получен путем сжигания нанопорошка (НП) алюминия в воздухе с использованием в качестве добавок НП молибдена и вольфрама, содержание которых в смеси превышало 9,1 мас. %. Себестоимость НП молибдена и вольфрама очень высока, в связи с этим для синтеза нитридов необходимо найти замену дорогостоящим добавкам. В работе предлагается для синтеза нитрида алюминия использовать НП алюминия с добавками солей (молибдата и вольфрамата натрия).

Целью настоящей работы являлось определение влияния добавок молибдата и вольфрамата натрия на выход нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания в воздухе нанопорошка алюминия.

### Характеристики исходных материалов и методики исследования

Использованный в работе НП алюминия был получен в условиях электрического взрыва проводника (ЭВП) в установке УДП-4Г (рис. 1) в среде аргона [4].

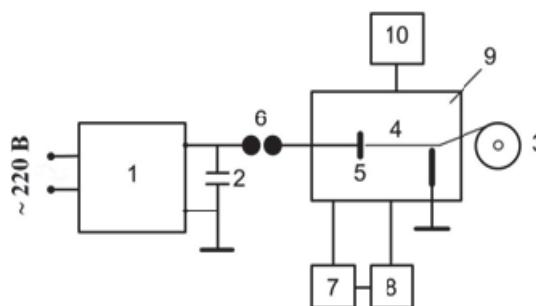


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г: 1) источник питания; 2) накопитель энергии; 3) механизм подачи проволоки; 4) взрываемый отрезок проволоки; 5) высоковольтный электрод; 6) коммутатор; 7) накопитель порошка; 8) вентилятор; 9) камера; 10) система вакуумирования и подачи газа

Установка работает следующим образом. Взрываема проволока с помощью механизма подачи 3 непрерывно движется во взрывную камеру 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя 2 от источника питания 1. При достижении проволокой пробивного зазора происходит взрыв отрезка проволоки 4. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора 8 поступает в накопитель 7, где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для алюминия составляет 50 г/ч [4].

По данным ДТА были рассчитаны параметры активности НП [5]: температура начала окисления ( $T_{н.о.}$ , °С), степень окисленности ( $\alpha$ , %), максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ , мг/с) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ , Дж/г) исходного НП алюминия и его смесей с солями (молибдатом и вольфраматом натрия).

Состав конечных продуктов сжигания НП алюминия в воздухе и выход нитрида алюминия были определены с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3), в диапазоне углов  $10...90^\circ$ .

Электронно-микроскопические фотографии исходного НП алюминия получали с использованием растрового электронного микроскопа Jeol-840.

#### Результаты экспериментов и обсуждение

НП алюминия состоял из частиц диаметром 100 нм, но присутствовали и частицы большего диаметра — порядка 200 нм (рис. 2). Вместе с тем присутствовали частицы и меньшего диаметра (50...60 нм). Форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла  $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

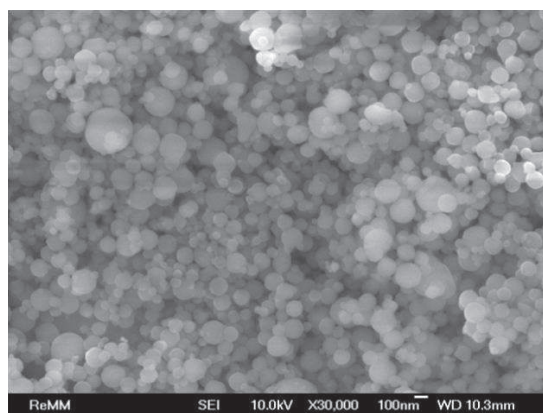


Рис. 2. Микрофотография нанопорошка алюминия, полученного с помощью электрического взрыва проводников в среде газообразного аргона

По данным РФА на рентгенограмме НП алюминия присутствовала одна фаза — металлический алюминий, а оксидно-гидроксидная оболочка, по-

видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексы на рентгенограмме отсутствовали.

Процесс окисления НП алюминия при нагревании в воздухе протекал относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, переходил в режим горения. Процесс имел три стадии: после инициирования происходило распространение тепловых волн по поверхности образца (первая — низкотемпературная — стадия, менее  $600^\circ\text{C}$ ), затем происходило резкое увеличение скорости роста массы и горение, которое охватывало весь образец: его температура значительно возрастала (вторая — высокотемпературная — стадия,  $2200...2400^\circ\text{C}$ ), после чего наступала третья стадия — охлаждение (рис. 3). Наблюдался один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождавшийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до  $2403 \text{ Дж/г}$  и  $24\%$ , соответственно).

По данным термограммы были рассчитаны четыре параметра активности НП алюминия, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры химической активности нанопорошка алюминия без добавок

Обозначение образца	Масса образца, мг	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{max}}, \text{ Дж/г}$	$\alpha_{660}, \%$	$\alpha_{900}, \%$	$V_{\text{max}}, \text{ мг/с}$
КС-0	4,806	400	5360	54,8	70,3	1,8

Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 4): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100%-й по интенсивности рефлекс относился к фазе нитрида алюминия. Соотношение  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  по данным РФА в продуктах полного сгорания составляло 4:1.

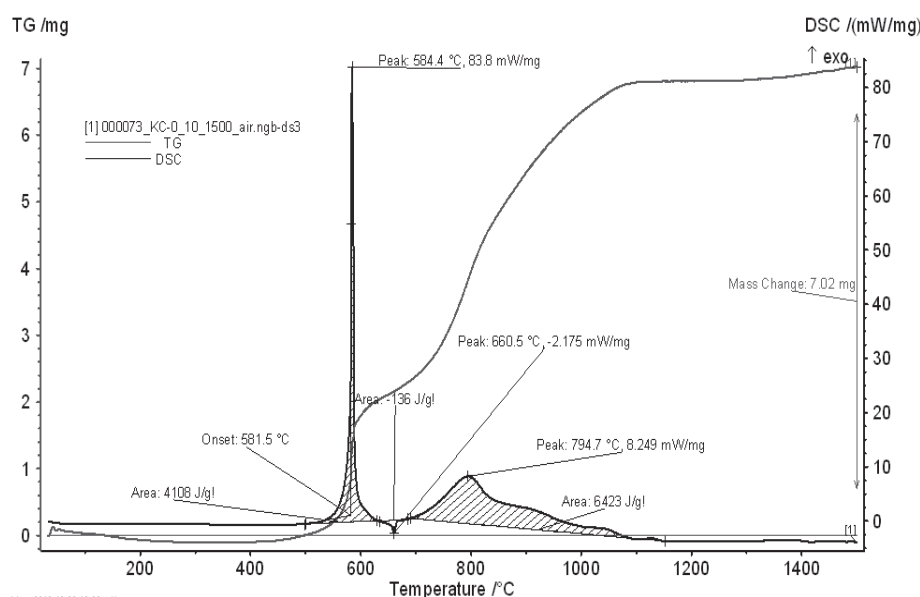


Рис. 3. Термограмма исходного нанопорошка алюминия

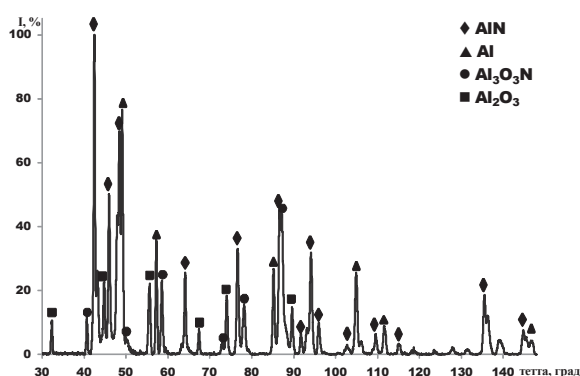


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Выбор добавок в виде солей (молибдата и вольфрамата натрия) связан с их составом. При нагревании молибдата и вольфрамата натрия газообразные продукты не выделяются, т. е. нагревание смесей НП алюминия является безопасным и более выгодным с точки зрения технологии получения продуктов сжигания.

Для изучения термической устойчивости смесей НП алюминия с молибдатом и вольфраматом натрия были записаны термограммы в неизотермическом режиме нагрева со скоростью 10 град/мин в воздухе.

Типичные термограммы смесей НП алюминия с молибдатом и вольфраматом натрия представлены на рис. 5.

На основании данных полученных термограмм были рассчитаны параметры химической активности для смесей НП алюминия с молибдатом натрия (табл. 2) и вольфраматом натрия (табл. 3).

При увеличении содержания добавки молибдата натрия происходило повышение температуры начала окисления (на 30 °С). Наибольшая степень окисленности (на первой стадии окисления НП алюминия) наблюдалась в смесях с добавками 0,2 и 0,4 мг соли. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению степени окисленности. При максимальной добавке (1,6 мг) значения степени окисленности становилось меньше

значения степени окисленности НП алюминия без добавок. Использование добавки 0,2 мг приводило к максимальному повышению скорости окисления (до 2,0 мг/с), а дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению скорости до 0,3 мг/с, что в пять раз ниже скорости окисления НП алюминия без добавок. Также необходимо отметить, что при добавлении 0,2 мг молибдата натрия наблюдалось максимальное значение теплового эффекта.

Таблица 2. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с молибдатом натрия

Обр.	Содержание соли мольн. %	мас. %	Масса образца, мг	$T_{н.о.}$ , °С	$\alpha_{660}$ , %	$\alpha_{1500}$ , %	$V_{max}$ , мг/с	$\Delta H$ , Дж/г
S-0	0,0	0,000	5,286	350	31,3	66,4	1,5	5360
S-1	0,1	0,050	4,874	350	32,5	73,4	0,3	4575
S-2	0,2	0,085	5,341	350	48,6	48,6	2,0	9388
S-3	0,4	0,150	5,111	375	49,1	68,6	0,3	9084
S-4	0,8	0,270	5,027	350	32,0	73,0	0,3	4431
S-5	1,6	0,500	5,310	380	30,4	70,4	0,3	4550

Таблица 3. Параметры химической активности смеси нанопорошка алюминия с вольфраматом натрия

Обр.	Содержание соли мольн. %	мас. %	Масса образца, мг	$T_{н.о.}$ , °С	$V_{max}$ , мг/с	$\alpha_{660}$ , %	$\alpha_{1500}$ , %	$Q_{max}$ , Дж/г
KS-0	0,0	0,000	5,286	350	1,5	31,3	66,4	5360
KS-1	0,1	0,056	5,321	400	0,9	32,1	65,7	5539
KS-2	0,2	0,095	4,847	300	1,8	35,7	69,6	5819
KS-3	0,4	0,168	5,252	350	1,8	50,7	68,7	9543
KS-4	0,8	0,325	4,774	375	2,0	34,4	66,6	5823
KS-5	1,6	0,616	5,168	370	0,3	31,1	64,3	5133

Максимальный тепловой эффект при использовании в качестве добавки вольфрамата натрия наблюдался в образце KS-3 (0,4 мг) и составлял 9543 Дж/г. При данном содержании добавки на первой стадии окислилось 50,7 % алюминия, что являлось максимальным значением по отношению к остальным образцам. Добавление вольфрамата натрия первоначально приводило к снижению скорости окисления до 0,9 мг/с, а затем — к её увеличению до 2,0 мг/с (при использовании добавки

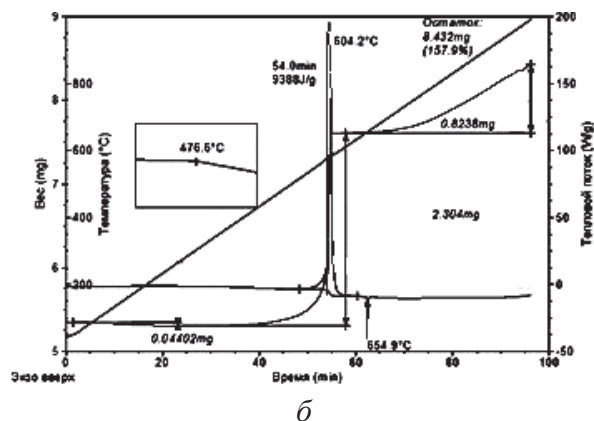
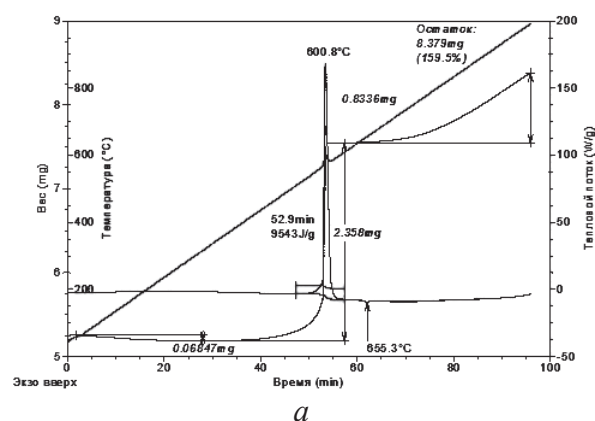


Рис. 5. Термограммы нанопорошка алюминия с добавками: а) вольфрамата натрия; б) молибдата натрия

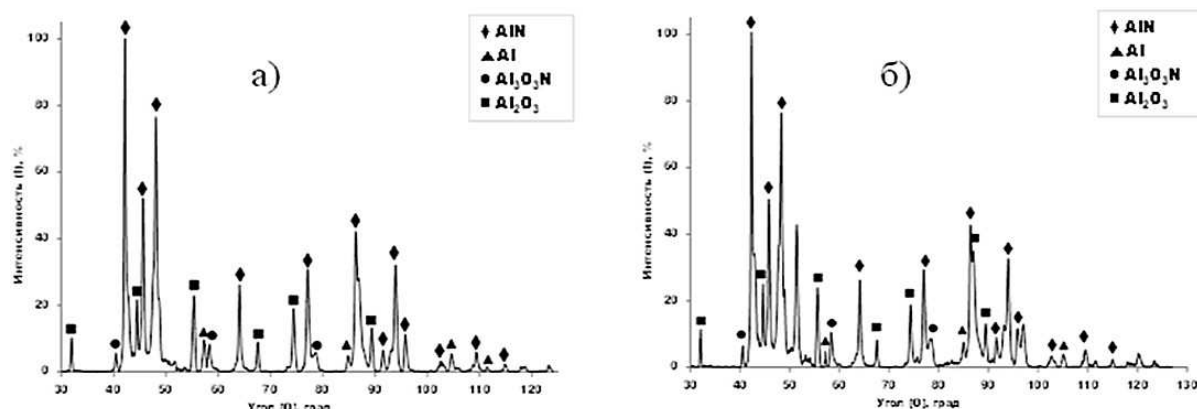


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НП алюминия: а) с молибдатом натрия; б) с вольфрамом натрия

0,8 мг). Наибольшая добавка (1,6 мг) снижала скорость окисления до минимального для данной серии значения, равного 0,3 мг/с.

Типичные рентгенограммы продуктов сгорания НП алюминия в смесях с молибдатом и вольфрамом натрия представлены на рис. 6.

Продукты сгорания состояли из следующих кристаллических фаз: нитрида алюминия, оксинитрида алюминия, оксида алюминия и остаточного несгоревшего алюминия. Основные по интенсивности рефлексы и 100%-й рефлекс соответствовали фазе нитрида алюминия.

Отнесение рефлексов на полученных рентгенограммах проведено в соответствии с картотеккой JCPDS ICDD, результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Состав продуктов сгорания смеси НП алюминия с молибдатом натрия (S-0...S-5) и с вольфрамом натрия (KS-0...KS-5)

Обр.	Содержание соли		Интенсивность 100%-го рефлекса AlN, абс.	Интенсивность 100%-го рефлекса Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N, абс.	Интенсивность 100%-го рефлекса Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , абс.
	мольн. %	мас. %			
S-0	0,0	0,000	1141	492	248
S-1	0,1	0,050	1463	140	292
S-2	0,2	0,085	1425	110	322
S-3	0,4	0,150	1564	134	239
S-4	0,8	0,270	1088	178	181
S-5	1,6	0,500	936	118	173
KS-0	0,0	0,000	1141	492	248
KS-1	0,1	0,056	1406	138	283
KS-2	0,2	0,095	1556	160	450
KS-3	0,4	0,168	1389	144	440
KS-4	0,8	0,325	1324	124	465
KS-5	1,6	0,616	1035	98	169

При введении добавки молибдата натрия существенно повышалась интенсивность 100 %-го рефлекса: для 0,1 мас. % — на 28, для 0,2 мас. % — на 25 и для 0,4 мас. % — на 37 %. Одновременно более чем в четыре раза сократился выход оксинитрида алюминия, содержание оксида алюминия в то же время практически не изменилось. Для образцов 5 и 6 наблюдалось снижение интенсивно-

сти 100%-х рефлексов нитрида алюминия, оксинитрида алюминия и оксида алюминия.

Таблица 5. Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей НП алюминия с молибдатом натрия

Обр.	Содержание соли		Интенсивность 100%-х рефлексов фаз, отн.				Соотношение рефлексов		
	мольн. %	мас. %	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sup>0</sup>	AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN/Al <sup>0</sup>
S-0	0,0	0,000	100	45	25	75	4,0	1,8	1,3
S-1	0,1	0,050	100	10	20	35	5,0	0,5	2,9
S-2	0,2	0,085	100	9	22	10	4,5	0,4	10,0
S-3	0,4	0,150	100	10	18	7	5,5	0,6	14,3
S-4	0,8	0,270	100	18	18	38	5,5	1,0	2,6
S-5	1,6	0,500	100	12	19	24	5,3	0,6	4,2

Для всех образцов характерно, что фаза нитрида алюминия представлена 100%-м рефлексом. При введении добавки молибдата натрия относительное содержание оксинитрида снижалось в несколько раз (табл. 5). Также снижалось, более чем в два раза относительное содержание несгоревшего алюминия. Соотношение фаз AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии добавки повышалось с 4,0 до 5,5 максимально. Также увеличивалась доля остаточного алюминия, перешедшего в нитрид: соотношение AlN/Al<sup>0</sup> возросло с 1,3 для НП алюминия без добавок до 14,3 максимально для образца 4 (0,4 мас. % добавки).

При сравнении абсолютных интенсивностей продуктов сгорания различных смесей НП алюминия с вольфрамом натрия (табл. 3) обнаружено, что максимальный рефлекс, соответствующий нитриду алюминия, увеличивался только для малых добавок: для 0,1 мас. % — на 23 %, а для 0,2 мас. % — на 36 %. Повышение содержания добавки с 0,4 мас. % приводило к снижению абсолютной интенсивности 100%-го рефлекса нитрида алюминия. При введении добавки с ростом ее содержания монотонно снижалась интенсивность 100%-го рефлекса оксинитрида алюминия. Одновременно возрастала ин-

тенсивность 100%-го рефлекса фазы оксида алюминия.

В табл. 6 приведены результаты определения содержания кристаллических фаз продуктов сгорания смесей НП алюминия с вольфраматом натрия.

**Таблица 6.** Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей НП алюминия с вольфраматом натрия

Обр.	Содержание соли		Интенсивность 100%-х рефлексов фаз, отн.				Соотношение рефлексов		
	мольн. %	мас. %	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sup>0</sup>	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN/Al <sup>0</sup>
KS-0	0,0	0,000	100	45	25	75	4,0	1,8	1,3
KS-1	0,1	0,056	100	10	22	33	4,5	0,5	3,0
KS-2	0,2	0,095	100	11	28	25	3,6	0,4	4,0
KS-3	0,4	0,168	100	11	32	35	3,1	0,3	2,9
KS-4	0,8	0,325	100	10	35	7	2,9	0,3	14,3
KS-5	1,6	0,616	100	10	18	11	5,5	0,5	9,1

Для этой серии образцов продуктов сгорания также характерно, что основной кристаллической фазой являлся нитрид алюминия: в продуктах сгорания ему соответствовал 100%-й рефлекс. Относительная интенсивность рефлексов других фаз изменялась в зависимости от содержания в смеси добавки вольфрамата натрия. С введением добавки 0,1 мас. % резко уменьшалось содержание оксинитрида алюминия (с 45 до 10 %), но дальнейшее увеличение добавки практически не влияло на содержание оксинитрида алюминия. Добавка не оказывала существенного влияния на относительное содержание оксида алюминия. В то же время с введением добавки (0,1 мас. %), так же как и в случае с оксинитридом алюминия, резко снижалось содержание несгоревшего алюминия (с 75 до 33 %). Для малых добавок с ростом ее содержания соотношение AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижалось за исключением об-

разца с максимальным содержанием (1,6 мас. %) вольфрамата натрия, для которого это соотношение возрастало до 5,5 в сравнении с НП алюминия без добавок – 4,0. Так же и для серии с молибдатом натрия происходило повышение соотношения AlN/Al<sup>0</sup> с 1,3 до 14,3 раз, что можно объяснить каталитическим действием добавки, приводящим к трансформированию остаточного алюминия в нитрид алюминия при горении.

#### Выводы

1. Экспериментально доказано, что добавки солей (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с НП алюминия только при малом содержании добавки (0,1; 0,2; 0,4 мас. %), при этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания возрастает на 37 и 36 %, соответственно.
2. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с добавками связано с их каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.
3. Изученные добавки не оказывают существенного влияния на температуру начала окисления нанопорошка алюминия в воздухе. Каталитическое действие добавок происходит на второй стадии окисления при повышенной температуре.
4. В технологии производства нитрида алюминия могут быть использованы изученные добавки для повышения выхода на 36...37 %, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
2. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридосодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
3. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 4. – С. 528–533.
4. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 74–77.
5. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

*Поступила 05.02.2013 г.*