

ГРОМОВ Александр Александрович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НИТРИДОВ И ОКСИНИТРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III-IV
ГРУПП СЖИГАНИЕМ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В
ВОЗДУХЕ**

**05.17.11 - Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов
02.00.04 – Физическая химия**

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

Томск 2007

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор
Ильин Александр Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Слосман Аркадий Иосифович;

доктор технических наук,
профессор
Плетнев Петр Михайлович

доктор технических наук,
профессор
Борило Людмила Павловна

Ведущая организация: ФГУП «Сибирский химический комбинат»,
г. Северск

Защита состоится 29 мая 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по защите диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117. Телефон 3822-563169, факс 3822-564320.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан _____ 2007 года

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук,
доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Прогресс в области развития технологии технической керамики в XXI веке определяется уровнем получения бескислородных материалов. Керамика на основе нитридов и оксинитридов элементов III-IV групп (Me_xN_y , $\text{Me}_x\text{O}_y\text{N}_z$, где $\text{Me} = \text{Al, B, Zr, Ti}$) применяется в электротехнике, атомном материаловедении и в качестве защитных и износостойких покрытий, контактирующих с агрессивными средами. Традиционные технологии получения нитридов являются энергоемкими, включающими стадию длительного обжига смесей оксидов с графитом в азоте. В последние годы интенсивно развивается технология получения нитридов сжиганием порошков металлов в азоте. Преимуществами этой технологии является высокая скорость и экзотермичность нитридообразования при горении. Для получения нитридов с высоким выходом для сжиганий используют газообразный азот (аммиак) при избыточном давлении $P_{\text{изб.}}=10-100$ МПа, а исходные реагенты (металлы) разбавляют продуктами (нитридами).

Предварительные эксперименты показали, что нитрид алюминия образуется с высоким выходом при сгорании нанопорошков алюминия в воздухе при атмосферном давлении, что открыло возможность получения дорогостоящих керамических материалов – нитридов, оксинитридов и нитридосодержащих композитов с использованием наиболее доступного реагента – воздуха. Применение нанопорошков металлов ($a_s=30-300$ нм) или добавок нанопорошков к промышленным порошкам ($a_s=10-1000$ мкм) для получения нитридов и оксинитридов позволяет проводить процесс сжигания с высокой скоростью и при более низкой температуре зажигания. Порошки металлов горят в самоподдерживающемся режиме без уплотнения, а синтез нитридов (оксинитридов) протекает при атмосферном давлении в воздухе. Продукты сгорания с анизотропной структурой кристаллов (вискеров, дендритов, пластинчатых, столбчатых и т.д.) используются для получения высокоплотной оксинитридной керамики, в качестве армирующих и/или теплопроводных наполнителей, композиционных материалов с керамическими или полимерными матрицами.

Научно-техническая проблема разработки научных положений и технологических основ получения оксидно-нитридных порошков при сжигании металлов III-IV групп в воздухе и созданию керамических оксинитридных материалов из них является актуальной.

Работа выполнялась в рамках целевой программы НИОКР Минатома РФ "Получение, исследование свойств и применение ультрадисперсных материалов - нанокристаллов"; грантов РФФИ 98-02-16321-а, 04-02-16503-а, 05-02-98002-р-объ-а; программы Министерства образования РФ 98-8-5.2-74; гранта ИНТАС 03-55-671, гранта Президента РФ 1812.2005.8, а также хоздоговорных работ. По материалам диссертационной работы при поддержке РФФИ (грант 02-03-46003-д) опубликована монография «Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии».

Цель работы: установление закономерностей нитридообразования при горении в воздухе нанопорошков алюминия и бора и промышленных порошков алюминия, титана и циркония и разработка физико-химических основ технологии получения порошков нитридов и оксинитридов элементов III-IV групп из продуктов сжигания порошков металлов и создания керамических материалов на их основе.

В соответствии с этой целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Исследование физико-химических процессов горения нанопорошков алюминия и бора в воздухе, анализ температурных, яркостных и кинетических характеристик горения нанопорошков.

2. Определение характерных отличий химических свойств нанопорошков от промышленных порошков – низкотемпературное воспламенение и самоподдерживающееся горение нанопорошков при атмосферном давлении в воздухе с образованием промежуточных жидких и газообразных продуктов.

3. Исследование физико-химических закономерностей процессов нитридообразования при горении нанопорошков металлов в воздухе, определение характеристик газообразных и жидких промежуточных продуктов реакций горения.

4. Проведение расчетов состава промежуточных и конечных продуктов реакций при горении металлов в воздухе с привлечением методов термодинамического и кинетического анализов реакций металлов с азотом и кислородом.

5. Исследование высокодисперсных продуктов сгорания и промежуточных продуктов, стабилизированных путем закалки на различных стадиях горения нанопорошков и промышленных порошков металлов, методами рентгенофазового, дифференциально-термического, электронно-микроскопического, микро- и химического анализов.

6. Установление взаимосвязи микроструктурного, фазового и химического состава продуктов сгорания – нитридов и оксинитридов – и характеристик горения нанопорошков металлов.

7. Определение условий максимального выхода нитридов и оксинитридов в продуктах сгорания порошков металлов в воздухе; определение значимых технологических параметров, влияющих на содержание нитридов и оксинитридов.

8. Разработка физико-химической модели образования нитридов в процессах горения нанопорошков металлов, теоретическое и экспериментальное определение параметров горения: энергии активации процессов окисления нанопорошков, теплоты сгорания, массовой скорости горения и температуры горения нанопорошков металлов, степеней превращения в присутствии двух окислителей – кислорода и азота.

9. Разработка технологии получения керамических материалов на основе нитридов и оксинитридов алюминия, бора, титана и циркония – продуктов сжигания порошков металлов в воздухе.

Научная новизна.

1. Установлено явление химического связывания азота воздуха и формирования нитридов и оксинитридов наряду с оксидами при горении нанопорошков и промышленных порошков алюминия, бора, циркония и титана в воздухе и азот-кислородных газовых средах, содержащих 10-98 % об. азота, при давлении $\sim 0,1$ МПа и температурах горения 1600-3000 К. Продукты сгорания соответствующих порошков металлов в воздухе содержат преимущественно кристаллические фазы нитридов и оксинитридов (максимально 65 % мас. AlN; 84 % мас. $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$; 52 % мас. гексагонального BN, 90 % мас. ZrN, 88 % мас. TiN).

2. Впервые определены условия, необходимые для реализации самоподдерживающегося горения промышленных порошков алюминия циркония и титана в воздухе – локализация саморазогрева в частице, а не в объеме порошка; на примере порошков алюминия различной дисперсности обоснованы физико-химические закономерности процессов нитридообразования с их участием при различных температурах и давлениях; предложена физико-химическая модель горения нанопорошков металлов в воздухе, включающая стадии поверхностного диффузионного окисления частиц, плавления металлов и/или образования субоксидов металлов, взаимодействия азота при $T \sim 1600-3000$ К с жидкими металлами в среде газообразных субоксидов. Значения максимальных температур горения порошков алюминия, циркония, титана в воздухе ограничиваются протеканием эндотермических процессов – испарения металлов, разложения нитридов, плавления оксидов.

3. Установлено, что воспламенение нанопорошков металлов при температурах ниже температур плавления и формирование самоподдерживающейся волны горения определяются их физико-химическими свойствами: высокой теплотой сгорания, низкой насыпной плотностью ($100-180 \text{ кг/м}^3$ для нанопорошка алюминия), низкой теплопроводностью порошка, малым объемным содержанием твердой фазы (высокой пористостью $P=96$ %), высоким значением площади удельной поверхности порошков ($10-40 \text{ м}^2/\text{г}$), наличие очень тонких (2-8 нм) оксидных пленок на поверхности частиц, а также насыщением частиц водородом при хранении. Установлены кинетические параметры процессов окисления и горения в воздухе нанопорошков алюминия (среднеповерхностный диаметр частиц в диапазоне $a_s=50-300$ нм): энергия активации окисления – 105-180 кДж/моль, скорость газопоглощения при горении – до $0,2 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3 \text{ воздуха})/\text{с}$, массовая скорость горения – до $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с}$, степень превращения металлического алюминия в нитрид – до 65 % при горении в воздухе.

4. Установлена взаимосвязь между структурой, фазовым и химическим составом продуктов сгорания порошков металлов в воздухе – нитриды стабилизируются в виде анизотропных кристаллов. За счет процессов массопереноса сферические или пластинчатые частицы исходных порошков трансформируются при горении с участием жидких и газообразных интермедиатов (расплавов, паров и субоксидов металлов) в

игольчатые дендритные, пластинчатые, столбчатые кристаллы нитридов. Реакции нитридообразования при горении протекают с соответствующим понижением теплового эффекта сгорания (максимально на 281,3 кДж/(моль Al) по сравнению с тепловым эффектом образования оксидов) и температуры горения металлов (на 1300-1500 К по сравнению с адиабатической температурой).

5. Впервые определена зависимость между выходом нитридов в продуктах сгорания порошков металлов в воздухе и массой (объемом) образцов, давлением воздуха, соотношением твердофазных и газовых исходных реагентов, дисперсностью порошков, влиянием добавок и т.д. Определены условия, при которых выход нитридов в продуктах сгорания порошков металлов в воздухе максимален: для нанопорошка алюминия – это повышение содержания азота до 90-95 % об. при горении в смесях «N₂/O₂», введение в исходную смесь добавок – нанопорошков Fe, Mo, W при сжигании в воздухе, сжигание образцов в замкнутом объеме.

6. Установлено, что при спекании керамических шихт на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе остаточные металлы в продуктах сжигания играют роль спекающей добавки, упрочняющей оксидно-нитридный композит, и полностью переходят в нитрид при горячем прессовании шихт при температурах 1700-1800 К в азоте.

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение о химическом связывании азота воздуха при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе и образовании нитридов в виде преобладающих фаз продуктов сгорания.

2. Положение о физико-химических принципах получения керамических нитридных и оксинитридных материалов в режиме высокотемпературного горения из порошков металлов, параметрах и способах управления морфологическим и фазовым составом продуктов сгорания.

3. Положение о закономерностях формирования очень тонких оксидных пленок на частицах нанопорошков алюминия при их медленном окислении и хранении.

4. Физико-химическая и математическая модели процессов нитридообразования при горении порошков металлов в воздухе.

5. Положение об основах получения высокоплотных керамических оксидно-нитридных материалов из продуктов сгорания порошков металлов в воздухе.

Практическая ценность работы.

1. Разработаны новые способы и технологические приемы получения тугоплавких материалов (нитридов, оксинитридов, металл-оксинитридных композитов) при горении порошков металлов в воздухе при атмосферном давлении (патенты РФ 2154019, 2171793, 2264997, 2268867). Показана возможность синтеза азотсодержащих материалов в виде микронных и субмикронных усов (вискеров), дендритных кристаллов. Высокотемпературный процесс получения нитридов при горении металлов

и их смесей реализуется без дополнительного уплотнения, использование воздуха в качестве газообразного реагента позволило разработать новый технологический процесс получения порошков нитридов и оксинитридов металлов. Определены условия регулирования состава материалов, получаемых методом сжигания порошков металлов в воздухе.

2. Разработаны (патент РФ 2176057) тепловыделяющие смеси на основе промышленных порошков металлов или их смесей с нанопорошками оксидов, по удельной энтальпии сгорания превосходящие штатные железо-алюминиевые термиты в 3,2 - 5,7 раза (12629-22386 кДж/(кг смеси)).

3. Разработаны способы утилизации путем сжигания в воздухе некондиционных (состаренных) порошков алюминия, гидрида алюминия, а также порошков титана и циркония с пониженным содержанием основного вещества (металла) и некондиционных высокометаллизированных энергетических конденсированных систем с получением керамических материалов на основе нитридов.

4. Для диагностики и сравнения физико-химических свойств нанопорошков и промышленных порошков металлов различной дисперсности предложены универсальные параметры, являющиеся тестом, характеризующим реакционную способность (активность) в процессах окисления и горения на основе данных дифференциально-термического анализа. Параметры активности, полученные при обработке данных ДТА и ТГ при низких скоростях нагрева (5-20 К/мин), в дополнение к стандартным характеристикам порошков, позволяют корректно сравнивать реакционную способность нанопорошков при окислении.

5. Разработаны способы формирования сверхтонких оксидных и неоксидных покрытий на наночастицах металлов при их медленном окислении кислородом воздуха или путем нанесения защитных покрытий из оксидов, нитридов, тугоплавких металлов, боридов, карбидов, стеаратов, олеатов, что позволяет стабилизировать частицы и хранить нанопорошки в течение нескольких лет без изменения химических свойств.

6. Предложены технологические параметры получения оксидно-нитридной керамики ($\text{Me}_x\text{O}_y - 30 \div 70$ % мас. MeN) с плотностью до 98 % от теоретической и твердостью $\text{HV}=10500-15100$ МПа на основе продуктов сжигания промышленных порошков алюминия, титана и циркония в воздухе, заключающиеся в использовании горячего прессования в азоте при температурах 1700-1800 К.

Реализация результатов работы.

Способы получения оксидно-нитридных порошков и керамических материалов на их основе внедрены в ФГУП ФНПЦ «Алтай» для утилизации некондиционных порошков металлов путем их сжигания в воздухе.

Разработан технологический регламент и временные технические условия на порошкообразный азотсодержащий материал на основе нитридов элементов III-IV групп.

В рамках хоздоговорных работ и грантов по теме «Применение нанодисперсных порошков металлов» совместно с Исследовательским центром материаловедения Университета г. Ульсан (Южная Корея) и Институтом химической технологии Фраунгофера (Германия) внедрены и опробованы тепловыделяющие смеси «Al (В) - Al₂O₃», при сгорании не выделяющие токсичных продуктов и использующие азот и кислород воздуха в качестве окислителей,

Апробация работы.

Основные результаты по теме диссертационной работы доложены на 33 международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе:

на XI-XIII симпозиумах РАН по горению и взрыву (ИПХФ, г. Черноголовка, 1996, 2000, 2005); IV-VI всероссийских конференциях «Физикохимия ультрадисперсных систем» (МИФИ, г. Москва, 1998, 2000, 2002); II-VI всероссийских конференциях «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (КрГТУ, г. Красноярск, 1999-2003); 1 и 2 всероссийских научно-практических конференциях «Материалы и технологии XXI века» (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, 2000, 2005); 5, 8 международных симпозиумах имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (ТПУ, г. Томск, 2001, 2004); VI международной конференции по наноструктурным материалам (г. Орlando, США, 2002); Пятой всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (г. Москва, 2003); 34, 35 и 36 международных конференциях «Энергетические материалы» (Институт химической технологии Фраунхофера, г. Карлсруэ, Германия, 2003, 2004, 2005); VII всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2004» (ПермГТУ, г. Пермь, 2004); международной конференции «Европейские микро- и наносистемы 2004» (г. Париж, Франция, 2004); 1 и 2 международных конференциях «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация и гражданские применения» (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, 2004); 1 международном семинаре «Прикладные порошковые технологии» (ТПУ, г. Томск, 2005); XXXI международном симпозиуме по горению (г. Хайдельберг, Германия, 2006); 8 и 9 международных семинарах «Новые тенденции в исследовании энергетических материалов» (г. Пардубицы, Чехия, 2005, 2006).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 109 печатных работ. Основные результаты изложены в 47 публикациях, в том числе 2 монографиях, 25 статьях в отечественных и зарубежных журналах, 5 патентах РФ и материалах симпозиумов и конференций.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 333 страницах машинописного текста, состоит из семи глав, выводов и приложений, содержит 110 рисунков, 52 таблицы. Список литературы состоит из 388 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность исследований, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава (Технологии получения нитридов и оксинитридов алюминия, бора, циркония и титана, их физико-химические свойства и применение в керамике) посвящена проблематике получения нитридных и оксинитридных керамических материалов. Рассмотрены карботермический синтез, синтез нитридов сжиганием порошков в азоте, свойства нитридов и оксинитридов, а также керамики на их основе.

Значительный вклад в изучение физикохимии нитридообразования и развитие технологий синтеза нитридов внесли Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий, П.С. Кислый, Т.Я. Бартницкая, Т. Д. Мроз, А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ф. Ж.-М. Оссон, А.С. Власов, И.Г. Кузнецова, А.Е. Шилов, Э.Л. Дрейзин и другие выдающиеся ученые.

В качестве газообразных реагентов в промышленных технологиях получения нитридов используются азот, аммиак или их смеси. Механизм высокотемпературного взаимодействия азота ($T > 1100$ К) с оксидами в карботермическом процессе (1) изучен достаточно подробно.

$$\text{Э}_x\text{O}_y(\text{т}) + \text{N}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{т}) = \text{Э}_x\text{N}_z(\text{т}) + \text{CO}(\text{г}) \quad (1), \text{ где } \text{Э} = \text{Al, B, Ti, Zr}.$$

Для синтеза нитридов методом прямого взаимодействия металла с азотом используются высокодисперсные ($a_s < 1$ мкм) порошки металлов. Модификации этого способа позволяют получать нанопорошки нитридов, готовые для компактирования без предварительной обработки. Наиболее распространенными из модифицированных методов синтеза являются – испарение жидкого металла в среде азота, диспергирование металла с помощью электрического взрыва проводников в азоте, в струе высокотемпературной плазмы и другие. Недостатком известных технологий получения нитридов является высокий расход энергии, низкий выход целевого продукта (30-40 % мас.), загрязнение его графитом и железом, необходимость промежуточного размола полученных нитридных спёков. Получение нитридов сжиганием порошков металлов в азоте имеет неоспоримые преимущества по сравнению с «печными» методами – реакции нитридообразования при горении экзотермичны и протекают с высокой скоростью при избыточном давлении. Общей для всех технологий получения нитридов является бескислородная атмосфера, а для классического синтеза сжиганием – высокое давление. Пути решения данной проблемы – это замена азота, аммиака и их смесей на наиболее дешевый газообразный окислитель – воздух, а также проведение процесса сжигания при атмосферном давлении в неуплотненных шихтах с применением нанопорошков (НП) или их добавок к промышленным порошкам, что делает возможным получение гомогенизированных продуктов, которые не требуют первичного дробления. Экспериментальное подтверждение образования и стабилизации AlN с высоким содержанием (более 50 % мас.) в продуктах двухстадийного

горения нанопорошка алюминия в воздухе получено в работах А.П. Ильина с соавторами. В работах Т.А. Хабас показано, что металлические нанопорошки за счет высокой дисперсности являются активаторами высокотемпературных процессов горения, твердофазного синтеза и спекания грубодисперсных оксидных порошков. Необходимо исследование физикохимии взаимодействия металлов в режиме горения с азотом воздуха и применимости такого процесса для получения нитридных и оксинитридных керамических материалов. Особый интерес представляет исследование устойчивости НП металлов в процессах окисления в воздухе, саморазогрев наночастиц, определяющий физикохимию их горения.

Во второй главе (Физико-химические характеристики реагентов синтеза нитридов сжиганием – порошков металлов и методология работы) представлена методическая часть работы и характеристики объектов исследования. Рассчитаны кинетические параметры окисления нанопорошков Al в воздухе. Приведены особенности физико-химических свойств нанопорошков алюминия и бора. Проведено сравнение свойств нанопорошков и промышленных порошков металлов III-IV групп как исходных реагентов синтеза нитридов сжиганием. Приведена структурно-методологическая схема исследований процессов нитридообразования при горении порошков в воздухе, характеристики азотсодержащих материалов.

Электровзрывные НП металлов характеризуются повышенной устойчивостью в воздухе до определенных «пороговых» температур и высоким содержанием металла – до 95 % мас. для НП Al. Техно-экономические показатели электровзрывных НП металлов в настоящее время приближаются к промышленным порошкам АСД-4 и позволяют использовать НП в керамических технологиях. Результаты исследований поверхности НП Al (рисунок 1 а) с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (микроскоп PHILIPS CM 200) показали, что рентгеноаморфные оксидные пленки на сферических наночастицах диаметром 100-300 нм начинают кристаллизоваться (рисунок 1 б) при определенной толщине (7-8 нм) и сроке хранения 0,5-1 год при комнатной температуре в воздухе. При пассивации на металлических наночастицах формируются очень тонкие оксидные пленки, устойчивые при комнатной температуре, но легко разрушающиеся при определенных пороговых температурах (670-770 К для НП Al) и достаточно больших скоростях нагрева (10-100 К/мин). При уменьшении размеров частиц НП Al до 20-30 нм (рисунок 1 в), в них существенно снижается содержание металла (до 30-50 % мас.). Таким образом, оптимальное сочетание свойств электровзрывных НП металлов в процессах окисления и горения достигается для частиц диаметром 100-300 нм (достаточно высокое содержание металла в порошках и очень тонкие оксидные пленки).

Экспериментально установлены особенности проведения физико-химических анализов, позволяющие более корректно оценивать свойства НП металлов (таблица 1):

- в дифференциально-термическом анализе (дериватографы Paulik Q-1500 D, NETZSCH STA-409 C) – ограничение массы навесок порошкообразных образцов, взятых для анализа по массе: не более $5 \cdot 10^{-5}$ кг; ограничение видов разбавителей и окислителей, так как НП интенсивно реагируют с ними;

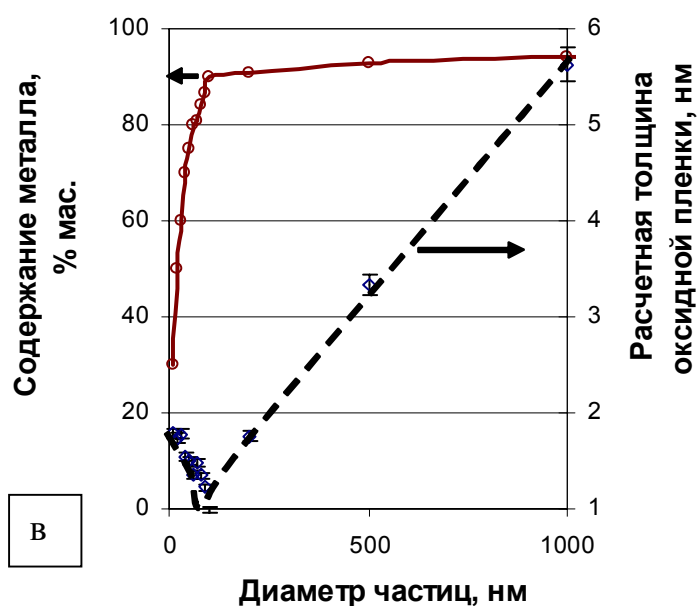
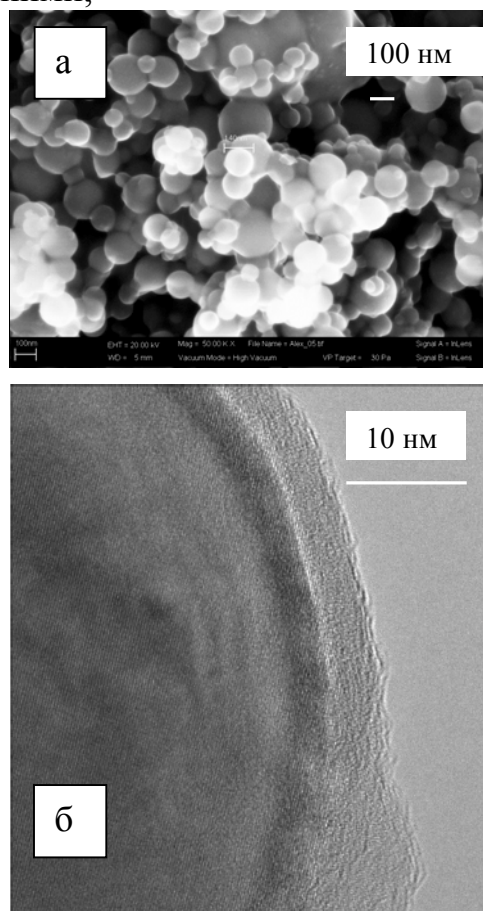


Рисунок 1 - Микрофотография электровзрывного нанопорошка алюминия (а, $\times 50000$) и наночастицы алюминия, покрытой пассивирующей оксидной пленкой (б, $\times 1000000$); экспериментально определенное содержание металла в нанопорошке алюминия и расчетные значения толщины оксидных пленок на частицах в зависимости от их диаметра (в)

- в рентгенофазовом и химическом анализе (дифрактометры ДРОН-ЗМ, RIGAKU MAX-B) – учет рентгенаморфности оксидных пленок на поверхности металлических наночастиц при содержании оксида в НП до 50 % мас.;

- в измерении площади удельной поверхности по БЭТ и распределении частиц по размерам (установка для измерения удельной поверхности Quantachrome-4, лазерный седиментометр MALVERN Mastersizer 2000) – учет слабого влияния агломерированности нанопорошков на значения $S_{уд}$ и формы зависимостей распределения частиц от размеров;

- активность порошков металлов различной дисперсности предложено сравнивать по трем параметрам активности, рассчитанных по данным ДТА-ТГ-ДТГ (таблица 2) для НП металлов в дополнение к стандартным характеристикам порошков (таблица 1).

Математическая модель процесса окисления нанопорошков металлов в воздухе. Интенсивное окисление (самовоспламенение) электровзрывных НП Al в воздухе начинается при температурах 670-770 К (рисунок 2), то есть более чем на 150 К ниже температуры плавления алюминия (933 К),

что является важным отличием химических свойств нанопорошков от промышленных порошков. Математическое описание процессов воспламенения НП Al в воздухе приведено в работе с использованием системы уравнений, включающих уравнение теплопроводности (2) с учетом высокой дисперсности НП (3) и уравнение кинетики окисления (4). Температура начала интенсивного окисления (срыва теплового равновесия) определялась с учетом условия равенства тепловых потоков (поступающего в образец от нагревателя и выделяемого порошком) по формуле (5).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики реагентов синтеза сжиганием порошков металлов

Порошок (форма частиц)	Площадь удельной поверхности, $S_{уд} \times 10^{-3}$, м ² /кг	Среднеповерхностный диаметр частиц, a_s , мкм	Содержание металла, % мас.	Насыпная плотность ρ_n , кг/м ³
Al АСД-1* (сфера)	0,02	100,00	99,5	1600
Al АСД-4* (сфера)	0,22	10,00	98,5	900
Al ПАП-2* (чешуйки)	5,4	-	94,3	440
Al** (сфера)	10,5	0,22	90,0	180
W** (сфера)	23,1	0,06	95,5	1220
B** (сфера)	11,0	0,15	94	150
Ti ПТМ* (сфероидальные)	0,1	780,00	99,8	1140
Zr ПЦрК-3* (сфероидальные)	0,6	23,00	98,6	1860

*Промышленный порошок; **нанопорошок.

Таблица 2 - Параметры активности исследованных порошков при их линейном нагреве в воздухе (10 К/мин)

Порошок	Параметр активности			
	Температура начала окисления, К	Степень превращения, α (до 933 К), %	Степень превращения, α (до 1273 К), %	Скорость окисления на самом интенсивном участке, $V_{ок.} \times 10^{-6}$, кг/с (при T, К)
Al АСД-1*	1190	0,7	8,2	0,04 (1290-1320)
Al АСД-4*	1090	2,5	41,8	0,05 (1245-1255)
Al ПАП-2*	830	23,9	74,3	0,04 (838-863)
Al**	680	23,8	76,2 (до 1473 К)	0,05 (820-840)
W**	555	-	95,5 (до 963 К)	0,03 (635-815)
B**	690		98,5 (до 1473 К)	0,02 (865-885)
Ti ПТМ*	810		99,5 (до 1373 К)	0,06 (1215-1265)
Ti ПТМ* (в азоте)	525		27,5 (до 1273 К)	0,001 (1215-1275)
Zr ПЦрК-3*	565		88,5 (до 1073 К)	0,11 (735-745)
Zr ПЦрК-3* (в азоте)	545		69,3 (до 1273 К)	0,0008 (1045-1275)

*Промышленный порошок; **нанопорошок.

$$c\rho \frac{dT}{d\tau} = -\sigma \frac{dS}{d\tau} + \lambda \Delta T, \quad (2)$$

где c – теплоемкость; ρ – плотность; T – температура; τ – время; λ – теплопроводность; σ – удельная энергия поверхности;

$S(\tau) = S_{y0} - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \frac{3}{4\pi r^3}\right) z s(\tau)$ – свободная поверхность единицы объема порошка; S_{y0} – начальная удельная поверхность; r – среднеповерхностный диаметр частиц; z – коэффициент упаковки; $s(\tau)$ – площадь единичного контакта «частица-частица».

Экспериментально наблюдаемый режим теплового взрыва при окислении НП Al в воздухе (рисунок 2) позволяет оценить энергию поверхности по уравнению (3).

$$\sigma = Q / \Delta S_{y0} \quad (3)$$

где Q – теплота окисления на самом интенсивном участке (таблица 2); ΔS – изменение удельной поверхности НП при окислении. Для НП Al при экспериментально наблюдаемом значении $Q = 5-6$ кДж/г и $\Delta S_{y0} \sim 1$ м²/г, $\sigma = 0,5-0,6$ Дж/м².

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \alpha^{-n} \cdot \exp(-k_1 \alpha), \text{ с}^{-1} \quad (4)$$

$$T_c = -\frac{E_a}{R \ln(v c / Q k)}, \text{ К} \quad (5)$$

где E_a – энергия активации окисления; v – скорость нагрева образцов; Q – теплота сгорания Al; k – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; α – степень превращения металла в продукты, определяемая по изменению массы порошка при нагревании; $d\alpha/d\tau$ – скорость реакции окисления; T_c – температура срыва теплового равновесия; n – показатель степени в степенном законе окисления; k_1 – коэффициент для логарифмического закона окисления.

Расчет энергии активации самовоспламенения (рисунок 3) проводился для начального (линейного) участка окисления, на котором происходит срыв теплового равновесия, то есть начинается саморазогрев порошка. Энергия активации окисления и экспериментально определенное содержание металла в НП Al увеличивается с ростом среднеповерхностного диаметра частиц НП Al. Расчетные значения температур начала окисления находятся в диапазоне 670-730 К и хорошо коррелируют с экспериментальными (рисунок 4).

Методика получения нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов в воздухе. Процесс нитридообразования в воздухе при горении порошков металлов изучался в камерах сжигания объемом $(1-3) \cdot 10^{-3}$ м³. Перед проведением экспериментов камеры сжигания заполнялись воздухом или азот-кислородной смесью при начальных давлениях от 0,101 МПа до 1,013 МПа. Порошкообразные образцы массой $1 \cdot 10^{-4} \div 1$ кг

зажигались нихромовой спиралью, разогретой до 800 К. Давление газовой среды регистрировалось датчиками МП-3 и ЛХ-415/10.

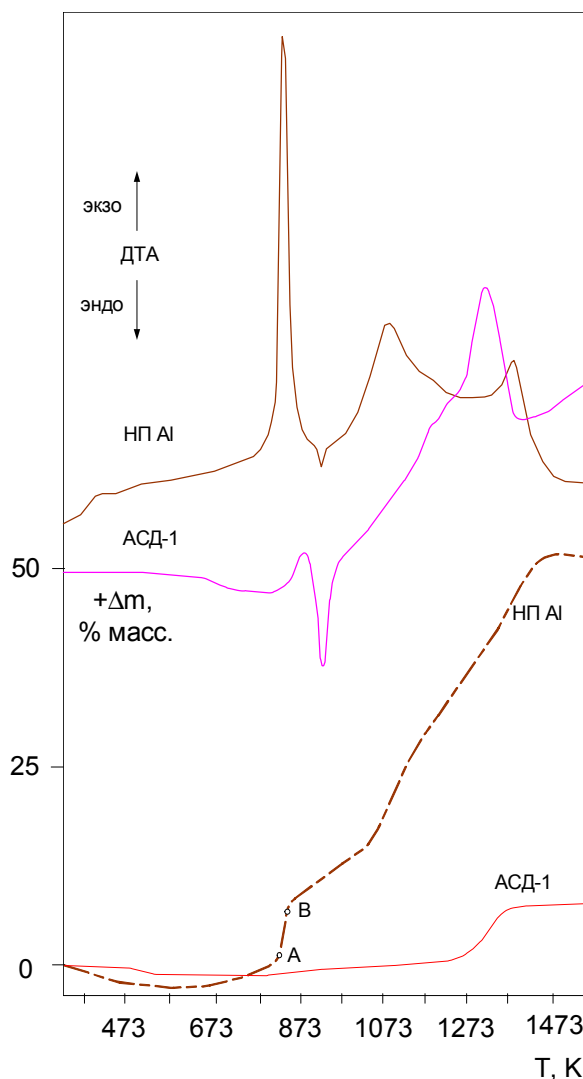


Рисунок 2 - ДТА (вверху) и ТГ (внизу) зависимости тепловых эффектов и изменения массы при линейном нагреве порошков АСД-1 и нанопорошка алюминия в воздухе (начальная масса $3 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость нагрева 10 К/мин, эталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Участок А-В на ТГ для нанопорошков алюминия соответствует процессу окисления в режиме теплового взрыва

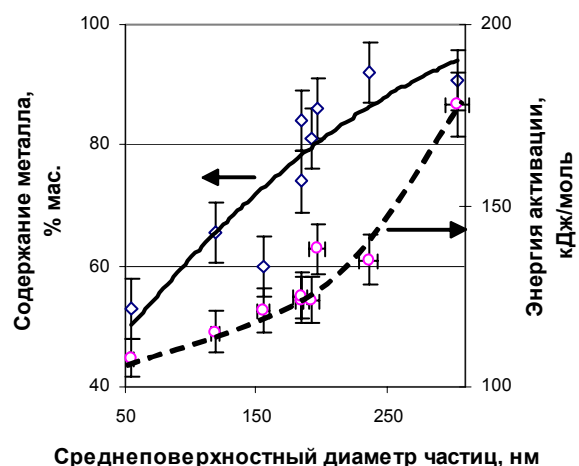


Рисунок 3 - Содержание металла и энергия активации окисления нанопорошков алюминия в зависимости от среднеповерхностного диаметра частиц

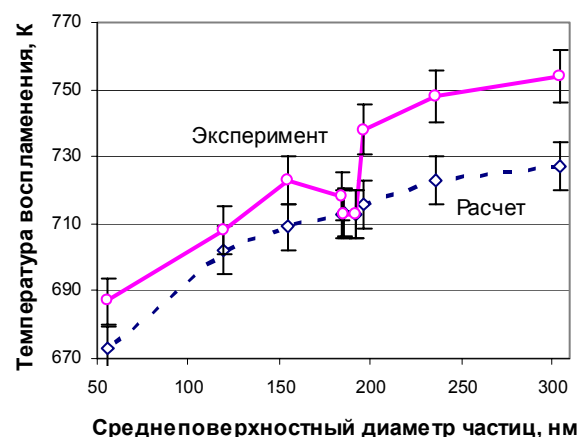


Рисунок 4 - Расчетные и экспериментальные температуры начала окисления нанопорошков алюминия для частиц различного диаметра

Интенсивность свечения образцов при горении регистрировалась с помощью фотодиода ФД-3. В экспериментах варьировались компонентный состав исходных порошков и смесей. Для исследования механизма нитридообразования проводили закалку горящих образцов путем быстрого (в течение 1 с) прекращения доступа газообразного окислителя. Температурные профили горения измеряли с помощью пирометра ЛОП-72 и термопар ВР 5/ВР 20 и Pt/PtRh, помещенных в различные зоны конических (свободнонасыпанных) или цилиндрических

(прессованных) образцов порошков. Химический и фазовый состав продуктов сгорания порошков металлов определяли по методу Кьельдаля (содержание связанного азота), волюмометрическим методом (содержание металла), рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН-3 М), морфологические характеристики продуктов сгорания – при помощи электронного микроскопа JEOL JSM-840. Исследование характеристик горения нанопорошков проводили с помощью лабораторной установки на базе прибора постоянного давления ППД-2. Экспериментальная установка была оборудована датчиками температуры, давления, фоторегистратором, аналого-цифровым преобразователем и компьютером.

Горение образцов НП Al и его смесей с добавками в воздухе протекало в две стадии. Первая стадия горения, согласно результатам термопарных и фотометрических измерений, представляла собой процесс распространения фронта горения с низкой интенсивностью свечения (поверхностное горение) (рисунок 5). После прохождения первой стадии

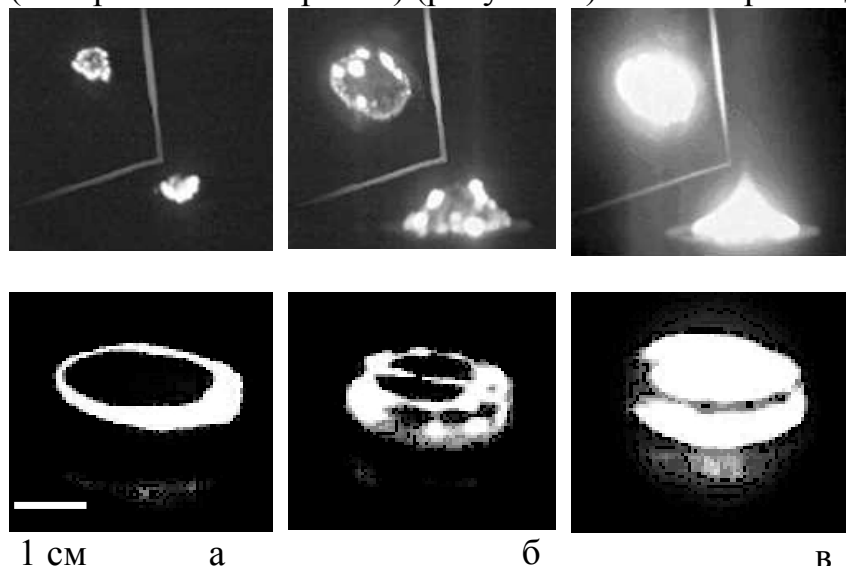


Рисунок 5 - Покадровая фоторегистрация горения свободно насыпанного (пористость 96 %, сверху) и прессованного (пористость 72 %, внизу) нанопорошков алюминия в воздухе: а – зажигание, б – первая стадия горения, в – вторая стадия горения

горения и достижения температуры плавления алюминия (933 К) в локальной области порошка наблюдалось резкое увеличение температуры максимально до ~2800 К, сопровождающееся ярким белым свечением, которое охватывало весь конический или цилиндрический

образец (рисунок 5). Максимальная скорость роста температуры на второй стадии горения НП Al составляла ~100 К/с (рисунок 6). Затем на второй стадии достигалась максимальная температура, после чего начиналось медленное охлаждение образцов. Соотношение длительностей стадии 2 (τ_2) горения НП Al к стадии 1 (τ_1), как правило, составляло $\tau_2/\tau_1 \geq 1$. Особенностью горения промышленных порошков титана и циркония в воздухе является большая скорость подъема температуры во фронте горения – до 400 К/с, что связано со сгоранием водорода, растворенного в металлических частицах при хранении. На основании анализа литературных данных и предварительных экспериментов разработана структурно-методологическая схема работы приведена на рисунке 7. В предложенной схеме в качестве азотсодержащего газообразного реагента

используется воздух, синтез нитридов проводится при горении неуплотненных шихт.

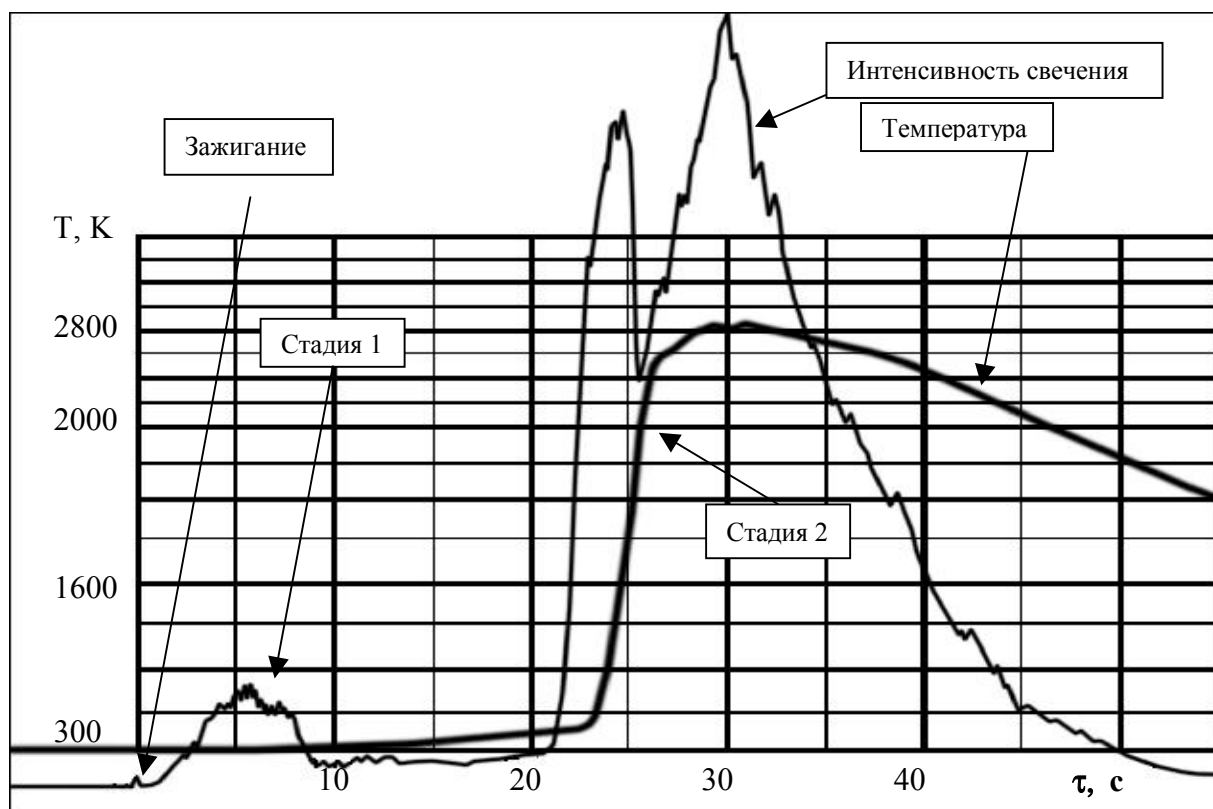


Рисунок 6 - Типичная осциллограмма изменения температуры и интенсивности свечения при горении нанопорошков алюминия в воздухе (термопара ВР 5/ВР 20, фотодиод

ФД-3)

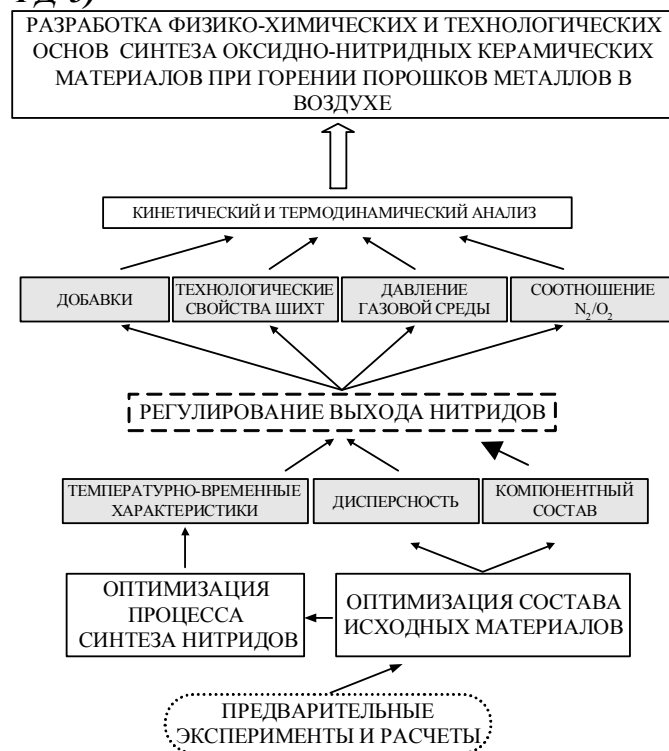


Рисунок 7 - Структурно-методологическая схема исследования процессов получения нитридов и оксинитридов при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе

В третьей главе (Закономерности нитридообразования при горении нанопорошка алюминия в воздухе. Влияние параметров горения на фазовый, химический состав продуктов сгорания и их морфологию) определены температурно-временные характеристики горения НП Al в воздухе, исследован состав продуктов сгорания в зависимости от разных экспериментальных условий: массы (объема) образцов, пористости исходных порошков, температуры горения, давления воздуха, соотношения N_2/O_2 в газовой

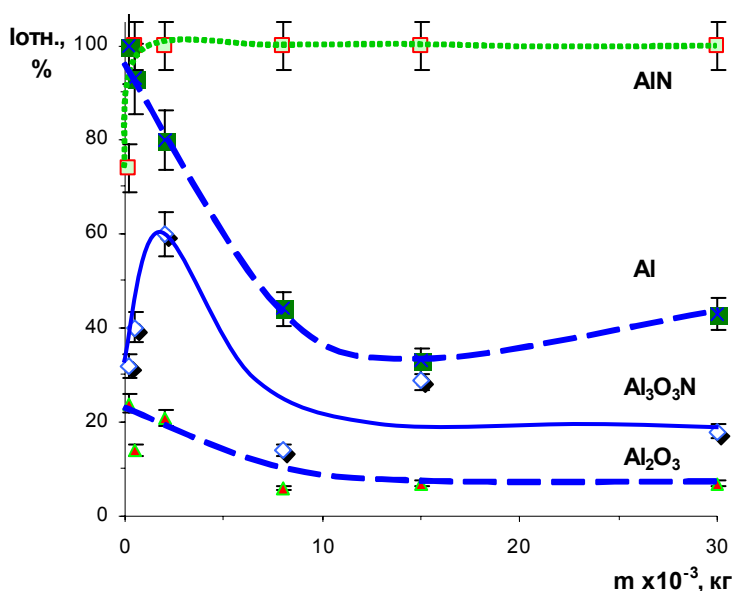


Рисунок 8 - Относительное содержание фаз в конечных продуктах горения на открытом воздухе образцов нанопорошков алюминия различной массы

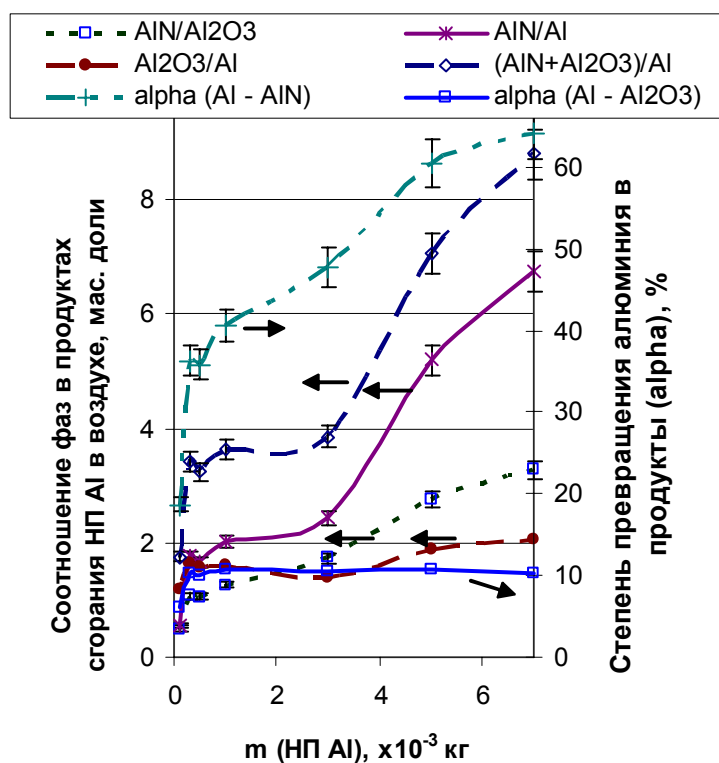


Рисунок 9 - Соотношение фаз в продуктах сгорания и степени превращения алюминия при горении в воздухе нанопорошков алюминия различной массы

максимальной температуры горения образцов и скорости ее подъема в начале высокотемпературной стадии горения, а при дальнейшем уплотнении – к отсутствию высокотемпературной стадии горения, что снижает содержание AlN в продуктах до 1-2 % мас. и резко увеличивает

смеси. Сжигание НП Al в воздухе сопровождалось образованием гексагонального AlN в виде основной кристаллической фазы продуктов сгорания, которые также содержали незначительные количества фаз AlON, α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ и недогоревший Al (рисунок 8). При увеличении массы исходных образцов НП Al степень превращения Al в AlN возрастала до 65 % (рисунок 9). При этом степень превращения Al в α -Al₂O₃ составляла не более 10 %. На рисунке 10 приведены фотографии игольчатых кристаллов продуктов сгорания НП Al в воздухе. В игольчатых кристаллах содержание AlN составляло ~87 % мас.. Уменьшение пористости прессованных образцов НП Al отрицательно сказывается на выходе AlN. Снижение пористости образцов НП Al от 96 % (непрессованный нанопорошок) до 70 %, приводило к снижению

количество непрореагировавшего алюминия (до 40-50 % мас.). Таким образом, сжигание прессованных образцов НП Al вместо свободнонасыпанных не приводит к увеличению содержания AlN в продуктах синтеза. Сжигание НП Al при избыточном давлении воздуха

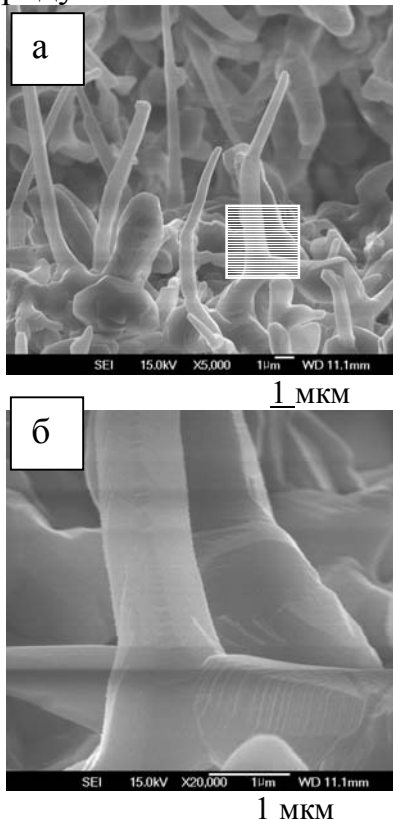


Рисунок 10 - Микрофотографии продуктов сгорания нанопорошков алюминия в воздухе; а – $\times 3000$, б – $\times 20000$

повышении давления от 101,3 до 202,6 кПа.

Для свободнонасыпанных образцов НП Al, сожженных в замкнутом объеме 2,3 л при начальном атмосферном давлении, содержание AlN проходит через максимум (53,0 % мас.) для образца массой 0,005 кг и снижается при увеличении массы образцов. Содержание Al_2O_3 в продуктах сгорания, в зависимости от массы исходных образцов НП Al, в отличие от AlN и Al, первоначально снижаясь для образцов массой 0,005 кг, затем существенно не изменяется. Содержание AlN в продуктах сгорания слабо зависит от давления воздуха. Результаты сжиганий НП Al в азот-кислородных газовых смесях при давлении 101,3 кПа показали, что при содержании азота более 98 % об. в исходной смеси с кислородом горение НП Al не инициируется. Максимальное содержание AlN (50-55 % мас.) в продуктах сгорания наблюдалось при содержании азота в исходной смеси 80-96 % об. (рисунок 12). Таким образом, содержание AlN в продуктах сгорания НП Al практически не увеличивается при использовании смесей, обогащенных

привело к незначительному повышению содержания AlN в продуктах сгорания (рисунок 11), при этом массовая скорость горения увеличивается в ~ 4 раза при

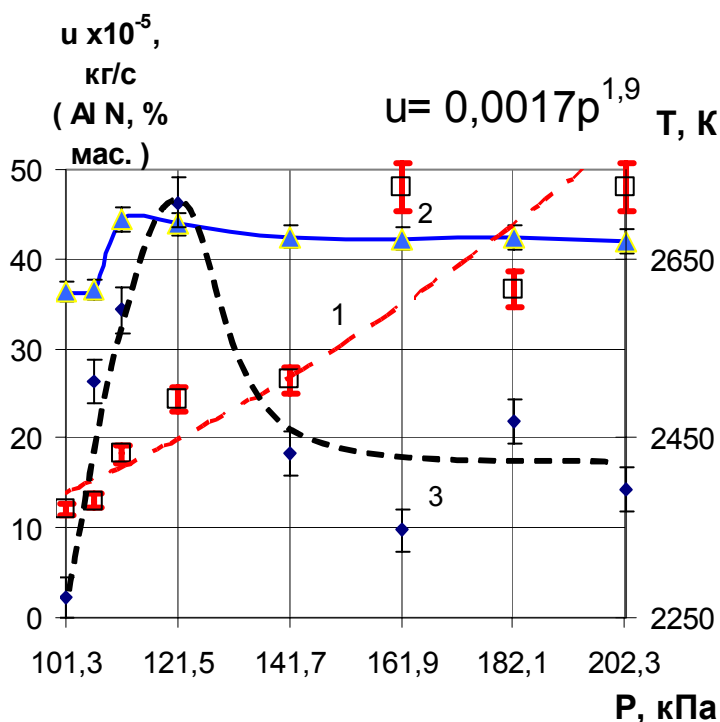


Рисунок 11 - Скорость горения нанопорошков алюминия (1), содержание AlN в продуктах сгорания (2) и максимальные значения температур горения (3) образцов массой 0,003 кг в замкнутом объеме в зависимости от абсолютного давления воздуха

азотом, вместо воздуха. При этом соответствующее расчетное снижение энтальпии сгорания по сравнению с образованием оксидов составило максимально 281,3 кДж/(моль Al) (рисунок 12).

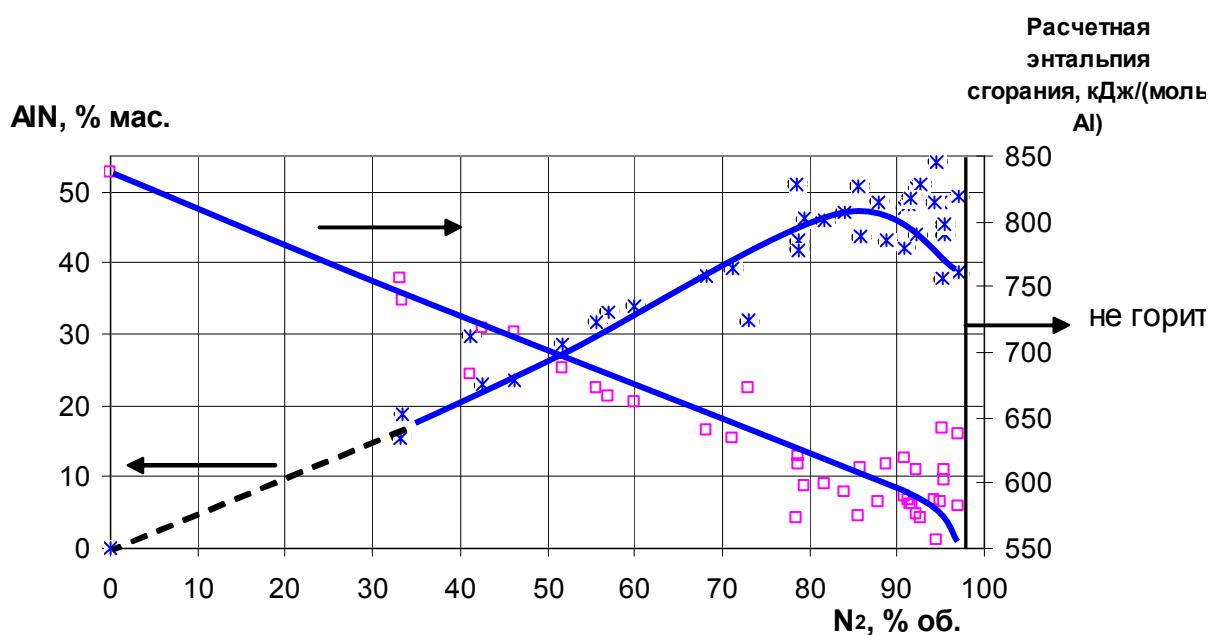
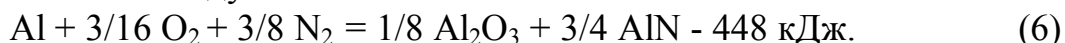


Рисунок 12 - Содержание AlN в продуктах сгорания образцов нанопорошков Al массой 0,001 кг и соответствующие расчетные энтальпии сгорания (ΔH_{298}^0) в зависимости от начального содержания азота в смеси с кислородом при давлении 101,3 кПа

Предлагается брутто-реакция горения НП Al в воздухе (6), соответствующая мольному отношению $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$ в продуктах сгорания НП Al в воздухе:



С целью изучения возможности получения нитридов при утилизации Al-содержащих энергетических материалов сжиганием и сравнения особенностей их горения в воздухе с НП Al в работе сжигались промышленные порошки AlH_3 с содержанием основного вещества ~ 80 % мас. Горение свободнонасыпанного порошка AlH_3 в воздухе происходило в три стадии. После локального зажигания наблюдалось горение водорода, образовавшегося при термоллизе AlH_3 , в виде факела, отделенного от конического образца темной зоной. По мере сгорания водорода высота темной зоны уменьшалась, факел опускался и касался образца, после чего загорался Al – наблюдалось, как и для НП Al, низкотемпературное горение. По истечении определенного времени, зависящего от массы AlH_3 , процесс горения переходил в следующую стадию – температура образцов возрастала до 2270-2470 К. С увеличением массы образцов AlH_3 наблюдался рост содержания AlN и уменьшение содержания Al_2O_3 в продуктах сгорания, степень превращения алюминия в продукты увеличивалась. Содержание AlN достигало ~ 50 % мас. для образцов AlH_3 $m=1$ кг, а для НП Al продукты сгорания могут содержать более 50 % мас. AlN уже для образцов массой 0,002 кг, то есть наблюдается значительное

влияние размерного фактора – частицы AlN_3 по диаметру превосходили частицы НП Al в ~ 100 раз.

В четвертой главе (Влияние добавок на нитридообразование при горении в воздухе нанопорошка алюминия) представлены результаты исследований по влиянию различных по физико-химической природе добавок на нитридообразование при сгорании нанопорошков Al в воздухе. В зависимости от химической природы и дисперсности добавки влияли на температуру, скорость горения и состав продуктов сгорания. Основным фактором, влияющим на содержание AlN в продуктах сгорания, является максимальная температура, которая повышается при горении смесей нанопорошков Al с определенными добавками. Проанализированы закономерности процессов горения смесей нанопорошков Al с добавками нанопорошков и промышленных порошков.

В качестве добавок, потенциально влияющих на нитридообразование при горении НП Al в воздухе, были взяты НП Cu , Ni , Fe , Sn , Si , C , B , W , Mo (10 % мас.), а также промышленные порошки LiF (1-20 % мас.) и Pd (0,001-0,1 % мас.). Наряду с AlN и другими фазами (AlON , Al , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при анализе рентгенограмм и термограмм продуктов сгорания образцов, содержащих добавки меди, были обнаружены интерметаллиды CuAl_2 и Cu_4Al_9 . В продуктах сгорания образца, содержащего добавку Sn , содержалась фаза SnO_2 . Рефлекс Al_2O_3 и Al_4C_3 наблюдались на рентгенограммах продуктов сгорания образца с добавкой сажи. Продукты сгорания образца с добавкой бора содержали следовые количества B_2O_3 (гексагонального) и шпинели $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{22}$ (орторомбической). Максимальное содержание AlN – 60,1 % мас. и 66,7 % мас. при максимальной температуре горения получено при сжигании образцов, содержащих добавки Mo и W , а минимальное (AlN – 29,2 % мас.) – при добавлении Sn (рисунок 13). Большинство добавок (Cu , Ni , Si , C , LiF) не оказали существенного влияния на процесс нитридообразования при горении, а добавка олова заметно (почти в 2 раза) снизила выход AlN . Значимым фактором для процесса нитридообразования являлась высокая температура горения смесей НП Al с добавками Mo и W в комбинации с высокой энтальпией сгорания самих добавок. Для изученных добавок наибольшей теплотворной способностью обладали НП B , Si , W , Fe , Mo (в порядке уменьшения теплоты сгорания). Существенным для исследованной серии добавок было влияние W , Fe , Mo , так как B и Si при горении образуют легкоплавкие оксиды B_2O_3 и SiO_2 , блокирующие поверхность металла для доступа газообразного окислителя, поэтому действие добавок B и Si не так заметно, несмотря на высокий тепловой эффект их сгорания.

Получение AlN и BN сжиганием смесей НП ($\text{Al} + \text{B}$). Самоподдерживающееся горение НП бора в воздухе технически не реализуется из-за легкоплавкости его оксида B_2O_3 ($T_{\text{пл.}}=723 \text{ K}$): процесс легко инициируется, но быстро прекращается в объеме порошка из-за образования B_2O_3 , блокирующего доступ окислителя к частицам бора. Поэтому в работе было исследовано влияние содержания бора в смеси НП ($\text{Al} + \text{B}$) на нитридообразование в воздухе. Также изучено горение смесей

НП (Al + 15 % мас. В) для различных масс образцов. С ростом содержания НП бора в смеси с НП Al максимальная температура сначала росла, а затем уменьшалась, проходя при 15-20 % мас. бора через максимум.

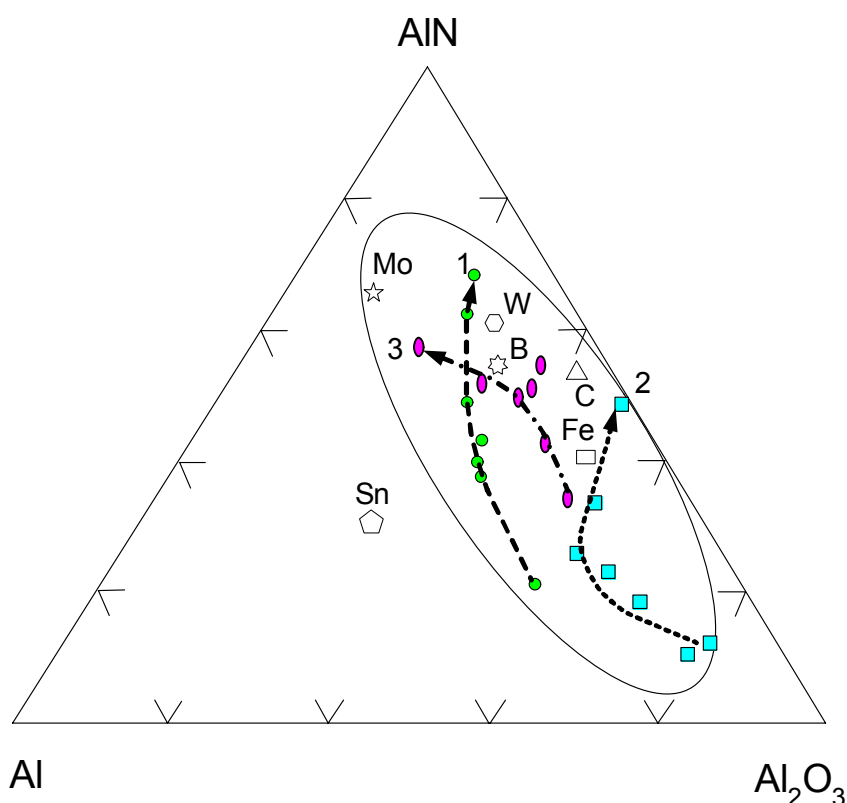


Рисунок 13 – Диаграмма фазового состава продуктов сгорания нанопорошков Al в воздухе: 1 – сжигание на открытом воздухе, 2 – сжигание AlH_3 , 3 – сжигание в замкнутом объеме при начальном давлении 0,1 МПа, влияние добавок Sn, Mo, W, Fe, C, B. Пунктирными стрелками показано изменение фазового состава при увеличении массы образцов

Содержание AlN и BN в продуктах сгорания в зависимости от содержания НП бора в исходной смеси повторяло зависимость максимальной температуры горения образцов – проходило через максимум (44 % мас.) при 20 % мас. бора. Наиболее высокое содержание AlN и BN (46 % мас.)

соответствовало максимальной массе (0,015 кг) исходной смеси. При большом содержании бора и, соответственно, оксида бора, образующегося при горении, происходит блокирование поверхности частиц Al жидким B_2O_3 (таблица 3).

Таблица 3 - Результаты рентгенофазового анализа продуктов сжигания смесей НП (Al+B)

Состав исходного образца	Продукты сгорания	
	Фаза, соответствующая 100%-ному рефлексу на рентгенограмме	Другие фазы (в порядке убывания интенсивности), соответствующие 100%-ным рефлексам
НП (Al+15%B)*	AlN	AlON, Al, α - Al_2O_3
НП (Al+40%B)*	B_2O_3	AlN, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, α - Al_2O_3 , Al, AlON
НП (Al+50%B)*	BN	AlN, AlON, Al
НП (Al+80%B)**	B_2O_3	Al

* Двухстадийное горение; ** одностадийное горение.

Предельное содержание НП бора в смеси с НП Al составляло 50 % мас., выше которого не происходит перехода горения в высокотемпературный

(нитридообразующий) режим. Для образца НП (Al + 50 % мас. В) массой 0,01 кг первая стадия горения наиболее продолжительна (~300 с). В продуктах сгорания содержится гексагональный BN в качестве основной фазы (таблица 3). При этом поверхность спека продуктов сгорания обогащена B_2O_3 , а нитриды (BN, AlN) стабилизируются во внутренних слоях образца. Определение микроструктурных характеристик спеков - продуктов горения смесей НП (Al+B) производили при помощи растрового электронного микроскопа JSM-840. Спек продуктов сгорания (рисунок 14 в) смеси НП (Al+20%B) состоит из сплавленных массивных кристаллов (рисунок 14 а). Фрагмент спека имеет пористую внутреннюю структуру (рисунок 14 б). Пористая структура сформирована из игольчатых кристаллов, соединенных между собой, которые имеют диаметр до 10 мкм и длину до 200 мкм. Игольчатые кристаллы состоят из мелких фрагментов с характерными размерами 1-5 мкм (рисунок 14 г).

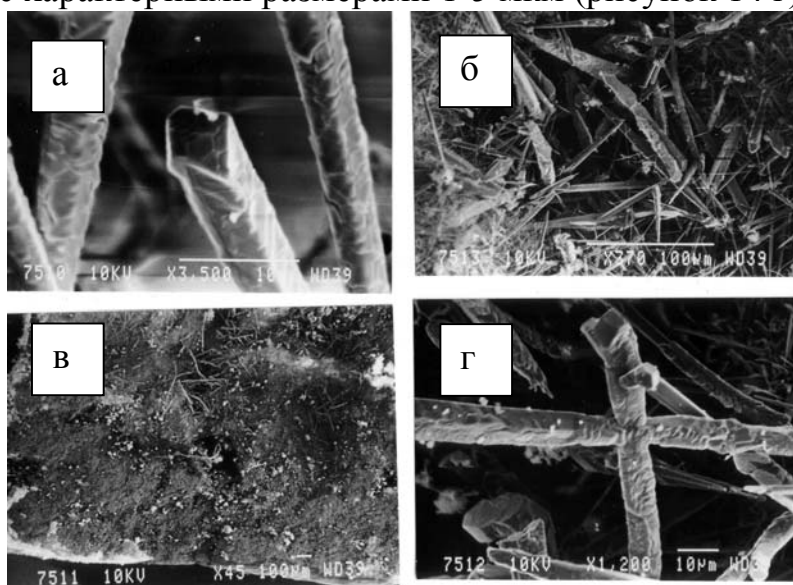


Рисунок 14 - Микрофотографии продуктов сгорания смеси нанопорошков (Al+20%B) в воздухе (а - $\times 3500$, б - $\times 370$, в - $\times 45$, г - $\times 1200$)

Получение AlN
сжиганием смесей НП
Al + АСД.
Инициировать горение порошков АСД-1 и АСД-4 нихромовой спиралью в воздухе при атмосферном давлении не удается из-за высокой теплопроводности промышленных порошков, высокой температуры их воспламенения (>1000 К, таблица 2) и спекания частиц. Для

НП Al низкая температура воспламенения обусловлена локализацией процесса в одной частице, фактически не имеющей точек соприкосновения с соседями из-за наличия адсорбированных газов на ее поверхности. Для порошков АСД ($a_s=10-100$ мкм) воспламенение невозможно вплоть до температур, находящихся в интервале между плавлением оксида алюминия (2317 К) и кипением алюминия (2725 К), но если *частицу АСД «изолировать»* от соседей, температура ее воспламенения снижается на сотни градусов. Условием воспламенения в воздухе при атмосферном давлении порошков АСД и их горения в самоподдерживающемся режиме является локализация процесса в частице, как это имеет место для НП Al, поэтому в работе были исследованы смеси (НП Al + АСД-1(АСД-4)). Горящие прослойки НП обеспечивают устойчивое воспламенение и горение частиц АСД и, как следствие, горение всей смеси. Зависимость содержания AlN в продуктах сгорания (рисунок 15) от содержания АСД в исходных смесях имеет два характерных участка: до 70 % АСД (участок 1)

и более 70 % (участок 2). На первом участке (рисунок 15) при устойчивом двухстадийном горении и увеличении содержания АСД в смеси до 70 %

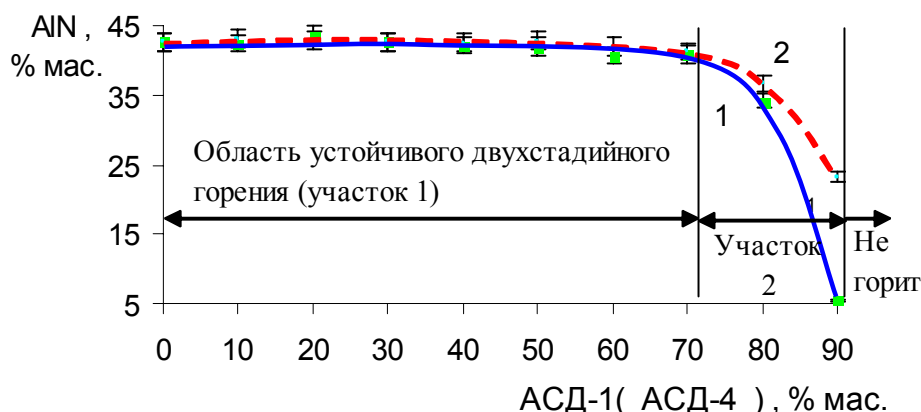


Рисунок 15 - Содержание AlN в продуктах сгорания в зависимости от содержания порошков АСД-1 (1) и АСД-4 (2) в исходных смесях с нанопорошком алюминия

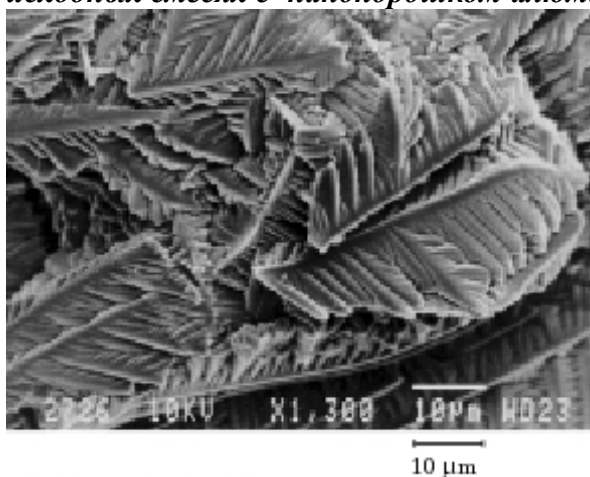


Рисунок 16 - Микрофотография продуктов сгорания порошка АСД-4 с добавкой 20 % мас. нанопорошка алюминия (×1300)

Продукты сгорания порошков АСД-4 в воздухе представлены кристаллитами пластинчатой и дендритной формы (рисунок 16).

В главе пятой (Горение промышленных порошков металлов в воздухе и синтез нитридов алюминия, титана, циркония и оксинитрида алюминия) проанализированы особенности получения нитридов титана и циркония и оксинитрида алюминия сжиганием промышленных порошков металлов – алюминия, титана и циркония и смесей (АСД-4 + НП γ -Al₂O₃) в воздухе. Приведены результаты влияния состава исходных смесей на режимы горения и на структурные и фазовые характеристики продуктов сгорания. Найдены параметры получения максимального выхода нитридов. Предложено использовать сжигание промышленных порошков металлов для синтеза нитридов в воздухе.

Получение AlN, TiN и ZrN осуществлялось сжиганием промышленных порошков металлов Al (ПАП-2, АСД-1, АСД-4), Ti (ПТМ, стружка), Zr (ПЦрК-3, ПЦрК-2). При их сжигании в воздухе, как и для нанопорошков, в качестве основной фазы в продуктах сгорания стабилизируются нитриды. По кинетическим характеристикам нитридообразования промышленные порошки практически не уступают

содержание AlN в продуктах сгорания практически не изменяется. Такой характер зависимости выхода AlN от содержания АСД свидетельствует о том, что промышленные порошки участвуют в процессе нитридообразования наравне с НП Al.

нанопорошкам – время полного сгорания образцов промышленных порошков металлов массой до 1 кг в воздухе при атмосферном давлении не превышает 5 мин. Для пудры ПАП-2 характерны те же закономерности нитридообразования при горении, что и для НП Al, за исключением

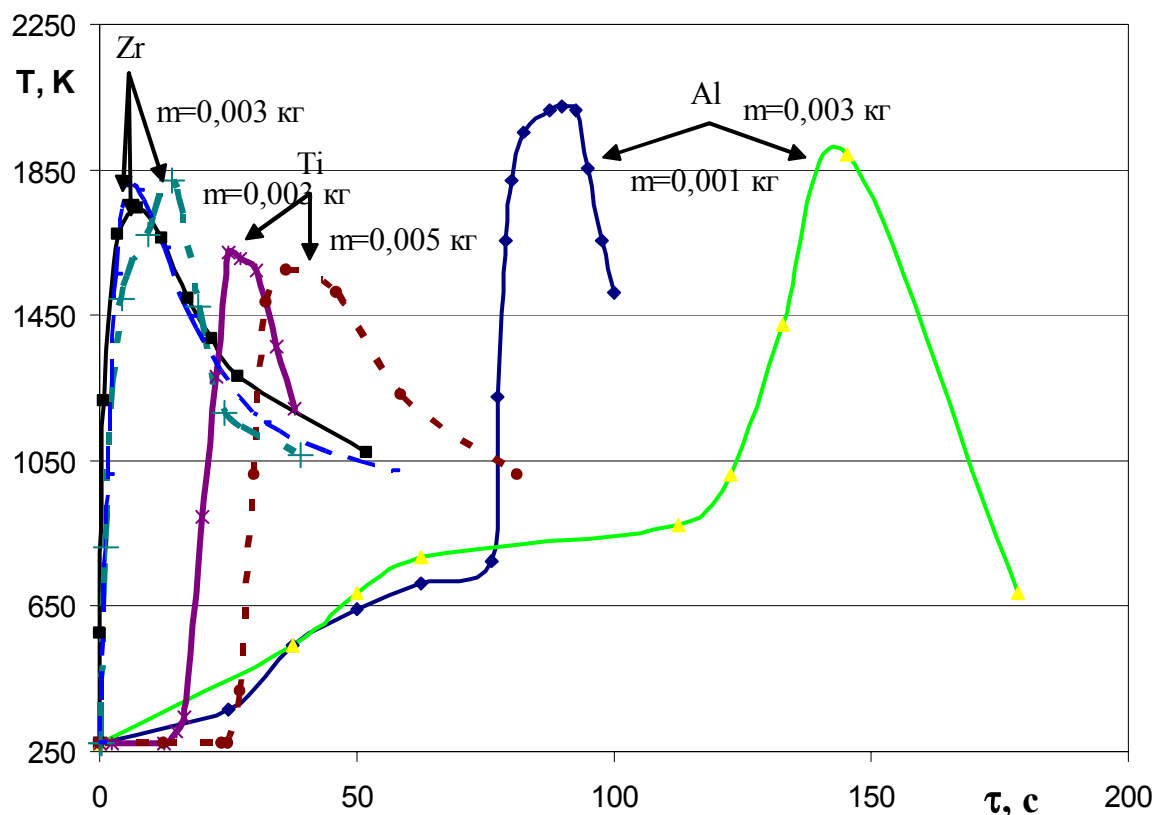


Рисунок 17 - Термограммы горения образцов промышленных порошков циркония, титана и алюминия различной массы

более высокой температуры воспламенения (800-900 K). Скорость горения пудры ПАП-2 в среднем ниже в 3 раза, чем у НП Al (рисунки 6 и 17), что коррелирует с размером частиц порошков – площадь удельной поверхности пудры ПАП-2 в ~1,8 раза меньше, чем у НП Al (таблица 2).

Получение ZrN осуществлялось сжиганием промышленных порошков циркония ПЦрК-3 (таблицы 1 и 2), используемых в качестве геттеров в электроламповой промышленности. Порошки циркония различной массы сгорали в воздухе в трехстадийном режиме: после первой стадии (менее 0,2 с), и более продолжительной второй нитридообразующей стадии горения образцов наблюдалась третья длительная стадия догорания ZrN в воздухе ($\tau > 100$ с для образцов массой 0,003 кг). Поэтому, для получения ZrN с максимальным выходом (80-85 % мас.), образцы после второй нитридообразующей стадии горения были подвергнуты закалке (рисунок 18). При горении порошков циркония значительную роль играет водород, накопленный в частицах при хранении в воде или спиртах и выделяющийся при иницировании. Таким образом, наиболее быстрой стадией является выгорание водорода в объеме порошка, а затем реакции с кислородом и азотом воздуха.

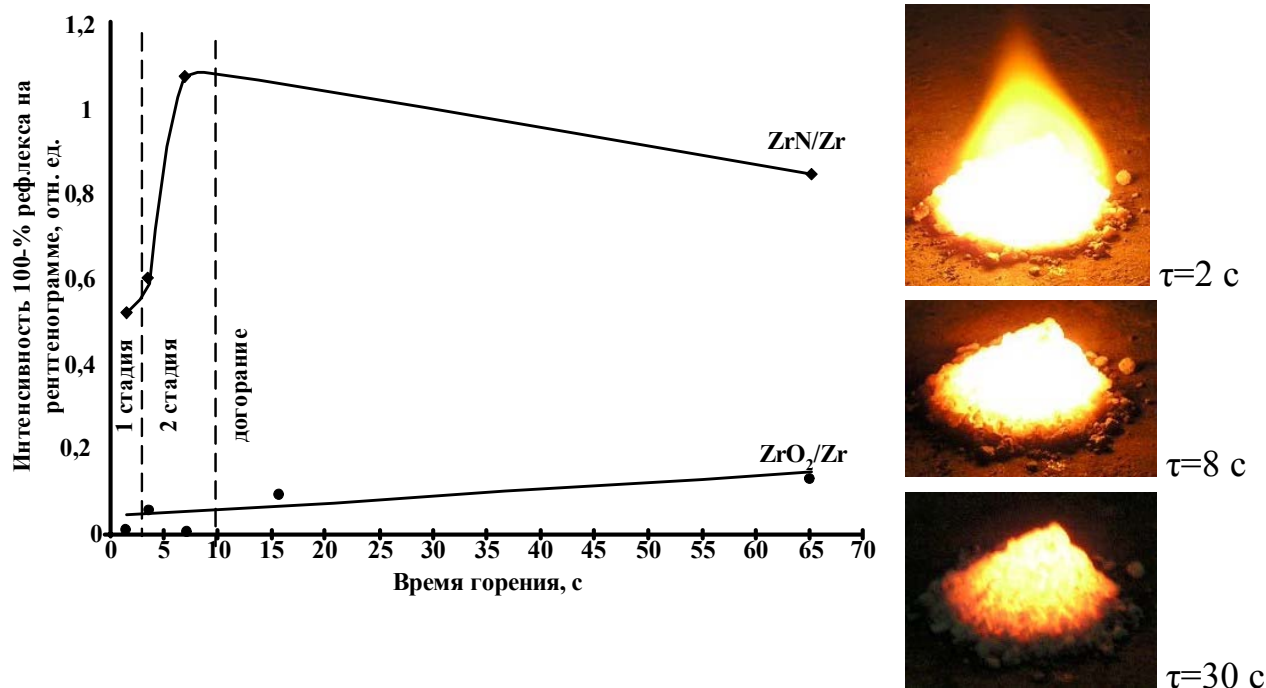


Рисунок 18 – Интенсивность рефлексов фаз продуктов сгорания образцов промышленного порошка циркония ПЦРК-3 массой 0,01 кг, подвергнутых закалке на различных стадиях горения в воздухе (а) и покадровая фотосъемка процесса горения при различном времени горения (τ)

Промышленные порошки титана ПТМ сгорают в воздухе аналогично НП Al в двухстадийном режиме. Длительность первой стадии горения при этом составляет не более 3 с, затем температура горения резко повышается до 1570-1600 К (рисунок 17). Массовая скорость горения образцов порошка Ti в 4 раза выше ($6,0 \cdot 10^{-5}$ кг/с), чем для пудры алюминия ($1,5 \cdot 10^{-5}$ кг/с). Рентгенофазовый анализ продуктов сгорания промышленных порошков титана и циркония в воздухе показал, что соответствующие нитриды являются основными кристаллическими фазами. Оксиды циркония присутствуют в продуктах сгорания в незначительных количествах (рисунок 18).

Таким образом, необходимым условием получения нитридов титана и циркония в воздухе с высоким выходом является закалка продуктов сгорания порошков на второй стадии процесса. Из-за плохой теплопроводности TiN и ZrN на стадии догорания (рисунок 18) нитриды подвержены доокислению.

Получение оксинитрида алюминия сжиганием смесей (АСД-4 + НП γ - Al_2O_3). При зажигании таких смесей в воздухе частицы АСД, теплоизолированные друг от друга мелкими частицами НП Al_2O_3 ($S_{уд}=250$ м²/г), легко воспламеняются и устойчиво горят с образованием преимущественно Al_3O_3N . Наиболее вероятным механизмом реакции оксинитридообразования является спекание Al_2O_3 и AlN в зоне догорания с образованием оксинитрида алюминия состава Al_3O_3N . При устойчивом двухстадийном горении (40-90% мас. АСД-4 в исходной смеси) Al переходит в AlN и Al_3O_3N . Содержание Al_3O_3N максимально при 40-60 % мас. АСД-4 в смеси (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики горения смесей (АСД-4 + НП γ - Al_2O_3) массой 10^{-3} кг

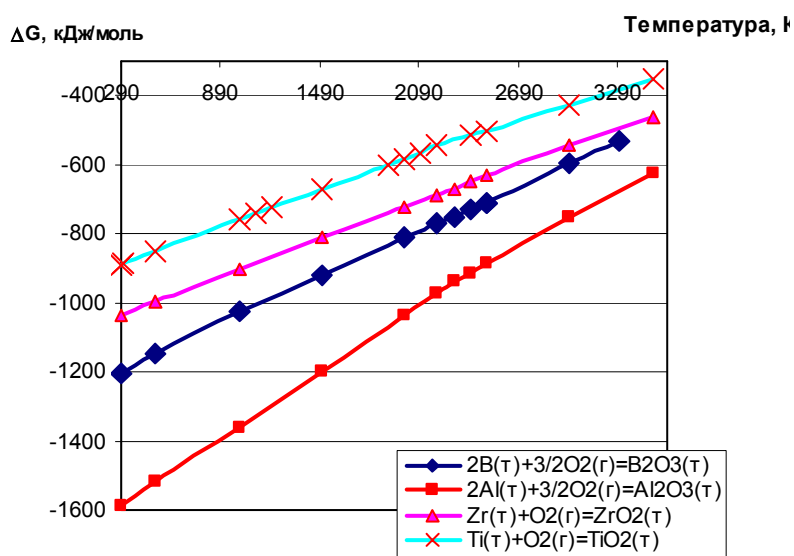
№	Массовые соотношения АСД-4/ γ - Al_2O_3	Количество стадий	Характер процесса	Основная фаза продуктов сгорания
1.	5/95	-	Не инициируется	-
2.	10/90	Одна	Пульсирующее горение	α - Al_2O_3
3.	20/80			α - Al_2O_3
4.	30/70			α - Al_2O_3
5.	40/60	Две	Яркое белое свечение	$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$
6.	50/50			$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$
7.	60/40			$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, AlN
8.	70/30			AlN
9.	80/20			AlN
10.	90/10			Al
11.	95/5	Одна		Al
12.	100/0	-	Не инициируется	-

Шестая глава (Физико-химическое моделирование нитридообразования при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе) посвящена теоретическому анализу процессов нитридообразования. Совокупность полученных закономерностей позволила предложить физико-химическую модель горения НП Al в воздухе, применимую для других металлов III-IV групп и их смесей с учетом стадии сгорания водорода, накопленного при хранении порошков.

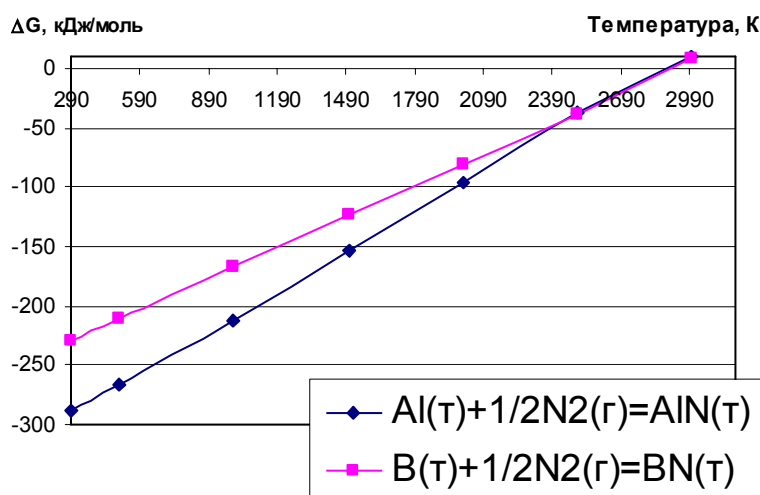
Основными факторами, определяющими кинетику горения металлических НП, являются их высокая дисперсность и химическая природа металла. К сожалению, экспериментальное исследование горения отдельной наночастицы методически затруднено, поэтому, физико-химическое моделирование горения частицы проводилось с учетом «коллективного эффекта». Для НП Al и НП бора характерна низкая температура воспламенения в воздухе (650-750 К). Из-за малого теплоотвода окисление наночастиц происходит в квазиadiaбатических условиях. При горении порошков Al в воздухе по поверхности и в объеме образцов с разной скоростью проходят две последовательные волны горения, причем температура первой волны, как правило, не превышает температуры плавления металла («красное свечение»), хотя из-за саморазогрева температура в частицах может быть значительно выше температуры плавления металла. Температура второй волны – до 3000 К («белое свечение»). В закаленных продуктах горения на первой стадии содержание рентгенаморфных оксидов алюминия составляет не менее 10 % мас., а содержание AlN не превышает 2 % мас.. Морфология сферических наночастиц Al сохраняется при прохождении первой волны горения, то есть процесс происходит в диффузионном режиме, при этом частицы покрываются пленкой оксидов. Поэтому продукты одностадийного горения порошков металлов в воздухе содержат до 70-80 % мас. остаточного металла. Температурной границей перехода процесса горения во вторую стадию является плавление металла. При достижении температуры плавления металла в локальной области образца резко

увеличивается скорость процесса за счет появления жидкой фазы (вторая стадия горения).

Термодинамический анализ процессов в системе «металл-кислород-азот». Для оценки возможности протекания химических реакций при горении использованы методы моделирования химических превращений на основе равновесной термодинамики. Анализ свойств промежуточных и конечных продуктов, формирование которых возможно при горении металлов в присутствии азота и кислорода (конденсированные оксиды и газофазные субоксиды металлов, твердые нитриды металлов, расплавы и пары металлов) показал, что образование азотсодержащих продуктов в присутствии свободного кислорода маловероятно. Во-первых, реакция окисления металла кислородом энергетически более выгодна, чем



a

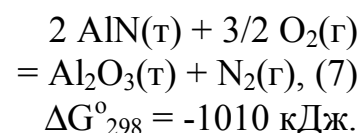


б

Рисунок 19 - Изменение энергии Гиббса реакций образования оксидов металлов (а) и нитридов алюминия и бора (б) в зависимости от температуры

соотношение $BN(к)/B_2O_3(к)=1,1$ при $K_{и}=0,45$. Таким образом, равновесная термодинамика не может объяснить образования нитридов с высоким выходом в продуктах сгорания порошков металлов в воздухе. Тем не

реакция с азотом (рисунок 19) – энергия Гиббса реакций окисления кислородом в 2-3 раза меньше, а, во-вторых, нитриды должны быть подвержены догоранию до оксидов (7), так как горение металлов происходит при температурах более 1200 К.



Расчет состава равновесных конденсированных продуктов сгорания алюминия, циркония, титана и бора в воздухе показал, что они не должны содержать нитридов при коэффициентах избытка воздуха $K_{и}>0,5$.

Исключение составляет бор, для которого соблюдается массовое

менее, при высоких температурах для бора, циркония и титана, как и для алюминия, формирование нитридов, а не оксидов, при горении в воздухе является определяющим процессом (в соответствии с экспериментальными данными). На основе этого предложена физико-химическая модель (рисунок 20), объясняющая стабилизацию нитридов: определяющей является высокая температура процесса и высокая скорость реакций горения, что позволяет азоту реагировать с металлом с образованием MeN (к), а кислороду – с образованием газообразных субоксидов, быстро отводящихся из зоны реакции. Быстрое охлаждение продуктов способствует стабилизации нитридов и позволяет им не доокислиться. Таким образом, сформулированы следующие закономерности воспламенения и горения НП Ме в воздухе с учетом нитридообразования.

1. Низкие температуры воспламенения нанопорошков металлов (650 К для НП Al) свидетельствуют об их высокой реакционной способности и низкой теплопроводности системы «нанопорошок - газ», и нехарактерны для металлов в массивном состоянии и их промышленных порошков. Для промышленных порошков аналогичные теплофизические условия воспламенения частиц достигаются при их разбавлении наночастицами металлов или другими веществами. Значительную роль в низкотемпературном воспламенении играет запасенный в частицах молекулярный водород (до 1 % мас. для НП Al).
2. Горение порошков металлов в воздухе – двух- или трехстадийный процесс, на первой стадии которого (низкотемпературной) частицы окисляются с поверхности, затем при достижении температуры плавления и растрескивания оксидной пленки металл выливается из оксидной «скорлупы» и взаимодействует при высокой температуре частично с азотом с образованием конденсированных нитридов, а частично с кислородом с образованием летучих продуктов – субоксидов, впоследствии реагирующих с нитридами с образованием оксинитридов, предохраняющих кристаллы нитридов от дальнейшего доокисления (рисунок 20).
3. Массовое соотношение нитрид/оксид в продуктах сгорания металлов в воздухе изменяется от 1 до 4, активность металлов в связывании азота воздуха и нитридообразовании при прочих одинаковых условиях увеличивается в ряду $B \rightarrow Al \rightarrow Ti \rightarrow Zr$, что коррелирует с теплотами сгорания элементов.
4. Основными условиями стабилизации нитридов в продуктах сгорания металлов в воздухе являются высокие температуры горения исследованных металлов (1700-3000 К), скорости горения (до $\sim 0,6 \cdot 10^{-4}$ кг/с для НП Al) и скорости охлаждения продуктов (не менее 50 К/с).

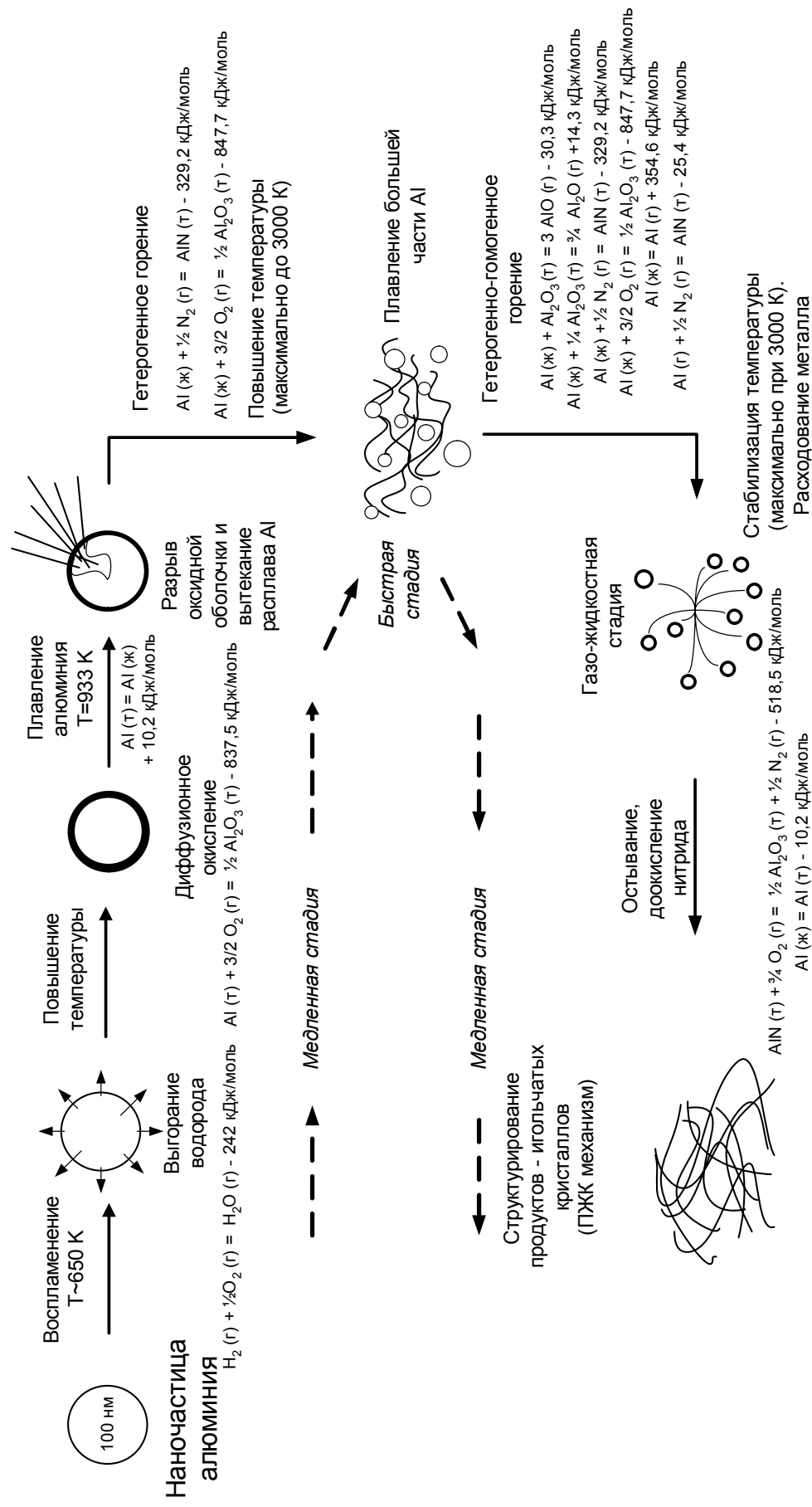


Рисунок 20 - Физико-химическая модель горения нанопорошка алюминия в воздухе. Приведены энтальпии реакций ΔH°_{298} , кДж/моль



Рисунок 21 – Схема применения продуктов синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов в воздухе и процессов горения



Рисунок 22 – Технологическая схема получения оксидно-нитридной керамики синтезом сжиганием порошков металлов в воздухе

В седьмой главе (Новые технологии с использованием нанопорошков металлов и процессов синтеза нитридов сжиганием в воздухе) рассмотрены научно-технические аспекты применения процесса синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов в воздухе (рисунок 21), особенности технологии получения оксидно-нитридной керамики из продуктов горения. Получение спеченных керамических материалов из продуктов горения порошков металлов в воздухе. Технологическая схема получения оксидно-нитридной керамики

представлена на рисунке 22. Предложенный технологический процесс включает подготовку порошкообразных реагентов (промышленных порошков или их смесей с добавками НП), синтез оксинитридов в режиме горения в воздухе, дезагрегирование или измельчение полученных пористых продуктов горения, их классификацию и получение спеченных изделий. В отличие от «печных» технологических схем получения нитридов, в ней отсутствуют стадии: обжига; промежуточного измельчения нитридов, образующихся в виде спеков; очистки продуктов от графита и железа. На стадии подготовки пресс-порошков пористые спекы продуктов сгорания состава « $\text{MeN}/(5-10\% \text{ мас. Me})/(25-30\% \text{ мас. Me}_x\text{O}_y)$ » (рисунок 22) измельчали в шаровых мельницах в течение 15-60 мин и просеивали через сита с размером ячеек 100 мкм. Выходной контроль качества порошков заключается в определении содержания в них связанного азота и остаточного металла. Оксидно-нитридная керамика была получена методом горячего прессования в азоте при $T=1820-1920\text{ K}$ продуктов сгорания в воздухе промышленных порошков алюминия (ПАП-2, АСД-1, АСД-4), циркония (ПЦрК-3, ПЦрК-2) и титана (ПТМ, стружка).

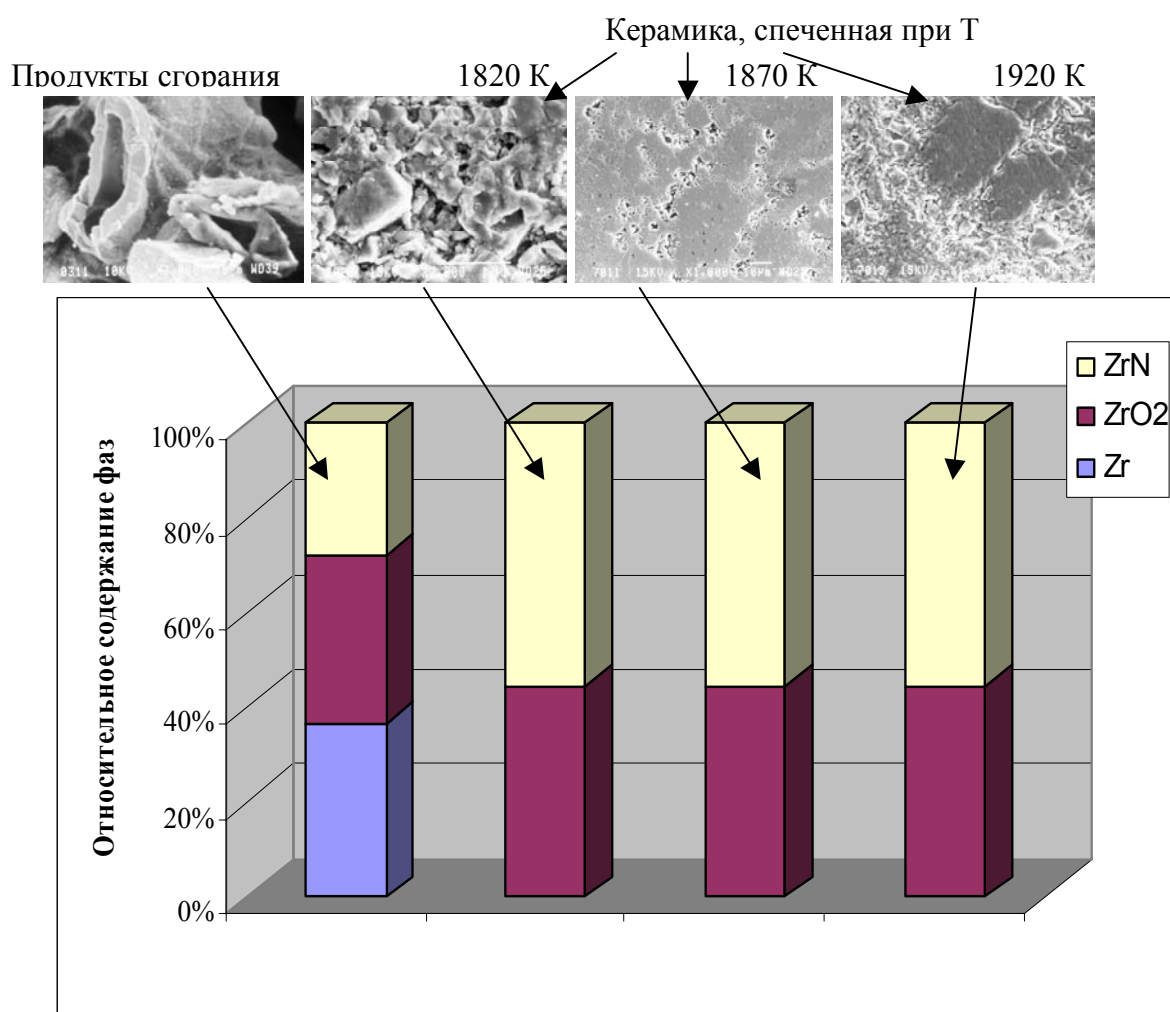
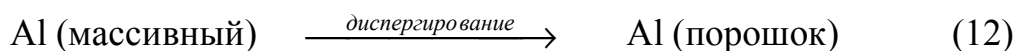
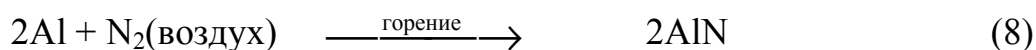


Рисунок 23 – Микрофотографии (вверху, $\times 3000$) и фазовый состав (внизу) продуктов сгорания порошка циркония ПЦрК-3 в воздухе и горячепрессованной керамики из них, спеченной при различных температурах

После горячего прессования на рентгенограммах таблеток отсутствовали рефлексy, принадлежащие недогоревшим металлам. Алyмооксинитридная керамика содержала фазы AlN и Al₂O₃, циркониевая керамика – ZrN и ZrO₂ (рисунок 23), а титаноксинитридная керамика – TiN и TiO₂. Остаточная пористость оксидно-нитридной керамики уменьшается при увеличении температур термообработки (рисунок 23). Остаточный металл продуктов сгорания образует жидкую фазу при спекании и затем полностью переходит в нитрид, так как содержание ZrO₂ в продуктах сгорания и спеченных образцах одинаково (рисунок 23). Полученные оксидно-нитридные керамические материалы обладали высокой плотностью (до 99 % от теоретической) и твердостью до HV = 17650 МПа (ZrN-ZrO₂) и HV= 15100 МПа (AlN-Al₂O₃) и HV= 27550 МПа (TiN-TiO₂), что позволяет отнести их к классу оксинитридной керамики.

Новый метод химического связывания азота воздуха при горении металлов. В настоящее время реализована единственная технология получения связанного азота в виде аммиака – каталитическое гидрирование азота (способ Габера-Боша), осуществляемое на железном катализаторе при высоких температурах (300 – 400°С) и давлениях (35 - 100 МПа). При этом выход аммиака не превышает 30 %. На основании установленного механизма связывания азота воздуха при горении порошкообразных металлов в воздухе при начальной комнатной температуре и атмосферном давлении предложен цикл химического связывания азота на основе сжигания порошков алюминия в воздухе и гидролиза продуктов (реакции 8-12).



Реализация представленной технологической схемы связывания атмосферного азота с использованием нитрида алюминия позволит снизить себестоимость связанного азота в ~2 раза (в пересчете на аммиак). В продуктах синтеза сжиганием порошков металлов содержание связанного азота в виде нитридов может достигать 12-20 % мас. для алюминия и бора и 5-8 % мас. для циркония и титана. Предлагаемый способ связывания атмосферного азота не имеет аналогов, так как в качестве сырья используется сам воздух, а не азот, получаемый криогенной разгонкой воздуха. В предложенной новой технологии связывания азота при горении в воздухе отсутствуют аппараты повышенного давления и предусматривается утилизация тепла,

выделяющегося при горении металлов. Разработка новой технологии связывания азота является альтернативой процессу Габера – Боша.

Нитридообразование при горении металлов в составе тепловыделяющих смесей. Исследования горения порошков алюминия, бора, их смесей и порошков, разбавленных их собственными оксидами, послужили основой разработки запатентованных тепловыделяющих смесей состава «Al (В) - Al₂O₃», где в качестве окислителя используется воздух. Реакции нитридообразования при сжигании смесей снижают их энергетические характеристики, поэтому необходимо увеличивать температуру горения и длительность горения в воздухе смесей, например, за счет введения добавок, способствующих доокислению нитридов (глава 4). Разработанные тепловыделяющие смеси на основе порошкообразных алюминия (бора) и воздуха (таблица 3) по удельной энтальпии сгорания превосходят штатные железо-алюминиевые термиты в 3,2 - 5,7 раза (на 8722-18479 кДж/(кг смеси)). При горении металлизированных топлив также возможно снижение энтальпии сгорания (максимально в ~2,5 раза для алюминия) за счет реакций металлов с активированным или молекулярным азотом с образованием азотсодержащих фаз.

Таблица 4 - Характеристики разработанных тепловыделяющих смесей с учетом нитридообразования

Термитные смеси (литературные данные)	Тепловыделение при сгорании смесей, кДж/(кг исходной смеси)
$2 \text{ Al} + 3/4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 9/4 \text{ Fe}$	3815
$2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Fe}$	3907
Тепловыделяющие смеси, предложенные в работе	
$3 \text{ Al(АСД-4)} + 10 \%(\text{НП Al}_2\text{O}_3) + 1/2 \text{ N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (68\%) + \text{AlN}$	22386
$3 \text{ Al(АСД-4)} + 20 \%(\text{НП Al}_2\text{O}_3) + 1/2 \text{ N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (59) + \text{AlN}$	18516
$3 \text{ Al(АСД-4)} + 30 \%(\text{НП Al}_2\text{O}_3) + 1/2 \text{ N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (61\%) + \text{AlN}$	16470
$3 \text{ Al(АСД-4)} + 40 \%(\text{НП Al}_2\text{O}_3) + 1/2 \text{ N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (55\%) + \text{AlN}$	13426
$3 \text{ Al(АСД-4)} + 50 \%(\text{НП Al}_2\text{O}_3) + 1/2 \text{ N}_2(3/2\text{O}_2) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (70\%) + \text{AlN}$	12629

Таким образом, исследование закономерностей явления нитридообразования при горении порошков металлов III-IV групп в воздухе позволило обосновать новые технологические решения на его основе.

ВЫВОДЫ

1. Характерной особенностью химии горения металлов III-IV групп в воздухе является стадийность – последовательные стадии диффузионного поверхностного окисления частиц (медленная стадия) и жидко- или газофазного горения (быстрая стадия) с образованием промежуточных продуктов - газообразных субоксидов металлов, позволяющих стабилизироваться нитридам в виде основных фаз конечных продуктов горения (максимально 65 % мас. AlN; 52 % мас. гексагонального BN, 90 % мас. ZrN, 88 % мас. TiN).

2. Процессы окисления нанопорошков алюминия и бора реализуются при значительно более низких температурах начала окисления и воспламенения (650-750 K), при низких энергиях активации самовоспламенения (105-180 кДж/моль), в сравнении с промышленными порошками и компактными металлами. Наночастицы металлов и бора сгорают в квазиadiaбатическом режиме и могут воспламенять частицы промышленных порошков, что позволяет использовать добавки нанопорошков для реализации горения грубодисперсных частиц. Определяющими факторами наличия низких температур воспламенения нанопорошков металлов (300-500°C) являются малый размер частиц (высокая площадь удельной поверхности нанопорошков) и структура оксидной оболочки частиц. Процессы высокотемпературного окисления нанопорошков металлов протекают в самоподдерживающихся режимах с высокими скоростями и степенями превращения (до 90 %).

3. Экспериментально и теоретически обосновано явление химического связывания газообразного азота и образования нитридов при высокотемпературном горении ($T_{гор} > 2000$ K) порошкообразных металлов III-IV групп и бора в воздухе и азот-кислородных газовых смесях при содержании азота 10-98 % об..

4. Синтез нитридов и оксинитридов сжиганием порошков металлов III-IV групп и бора в воздухе при атмосферном давлении позволяет обеспечить выход нитридных фаз в конечных продуктах горения не ниже, чем при СВС-горении порошков в азоте. Новые технологические решения процесса синтеза – использование свободнонасыпанных порошков металлов и бора; оптимальные условия процесса – массы образцов, обеспечивающие оптимальное сочетание толщины фильтрационного слоя и условий прогрева; использование воздуха в качестве источника азота; использование различных давлений воздуха в диапазоне 0,1-0,3 МПа; подобраны добавки металлов, позволяющие регулировать выход нитридов – Fe, W, Mo, Sn. Экспериментально реализованы способы синтеза тугоплавких материалов - нитридов и оксинитридов металлов в воздухе и азот-кислородных смесях при низких давлениях (0,2 МПа и менее).

5. Режимы горения в воздухе грубодисперсных порошков металлов или их смесей с нанопорошками аналогичны режимам горения

нанопорошков, но при более низких температурах и скоростях горения, зависящих от дисперсности компонентов, при этом выход азотсодержащих продуктов при горении порошков металлов и бора в воздухе практически не зависит от дисперсности используемых реагентов при реализации двухстадийного горения.

6. Химическое связывание азота воздуха определяет состав продуктов сгорания в синтезе тугоплавких материалов сжиганием порошков алюминия, бора, циркония и титана. Наиболее значимым термодинамическим параметром управления процессами нитридообразования при горении является максимальная температура синтеза и скорость охлаждения конечных продуктов синтеза.

7. Особенность стадий окисления и горения порошков металлов III-IV групп в воздухе – формирование газообразных и жидких промежуточных продуктов. Кислород воздуха участвует в формировании и стабилизации промежуточных продуктов горения – субоксидов металлов, имеющих высокую восстановительную способность. Формирование микроструктуры и фазового состава конечных продуктов горения для грубодисперсных порошков и для нанопорошков происходит с участием азота на последней стадии процесса.

8. Результаты исследований процессов гетерогенного горения порошкообразных металлов и бора в воздухе с образованием азотсодержащих продуктов практически апробированы в создании тепловыделяющих смесей на основе «металл – нанопорошок оксида» с высокой теплотворной способностью и длительностью горения; в синтезе оксидно-нитридных материалов для изготовления технической керамики, обладающих высокой твердостью, прочностью и плотностью; в создании нового циклического процесса связывания атмосферного азота для химической и оборонной промышленности; в разработке рекомендаций по пожаробезопасности нанопорошков и условиям их хранения.

9. Технологический процесс получения керамических материалов на основе нитридов и оксинитридов алюминия, бора, титана и циркония – продуктов синтеза сжиганием порошков металлов в воздухе – включает подготовку порошкообразных реагентов (промышленных порошков или их смесей с добавками НП), синтез оксинитридных шихт в режиме горения в воздухе, дезагрегирование или измельчение полученных пористых продуктов горения, их классификацию и получение спеченных изделий. При высокотемпературной обработке шихт на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе остаточные металлы играют роль спекающей добавки, упрочняющей оксидно-нитридный композит, и полностью переходят в нитрид при горячем прессовании шихт при температурах 1700-1800 К в азоте.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, **А.А. Громов** // Томск: Изд-во Том. гос. ун-та. - 2002. – 155 С.
2. Ильин А.П. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора / А.П. Ильин, **А.А. Громов** // Томск: Изд-во Том. политех. ун-та. - 1999. – 131 С.: ил.
3. **Громов А.А.** Синтез нитридсодержащих соединений для керамических материалов сжиганием порошков металлов в воздухе / А.А. Громов // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - № 1. - С. 1-9.
4. **Громов А.А.** О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия / А.А. Громов, А.П. Ильин, У. Фозе-Бат, У. Тайпель // Физика горения и взрыва. - 2006. - т. 42. - № 2. - С. 61-69.
5. **Громов А.А.** Закономерности нитридообразования при горении нанопорошков алюминия в воздухе и азот-кислородных газовых смесях / А.А. Громов // Известия ВУЗов. Физика. - 2006. - т. 49. - № 6. - С. 52-57.
6. **Громов А.А.** О влиянии добавок на горение аэрогелей алюминия (обзор) / А.А. Громов, Е.М. Попенко, А.П. Ильин, В.И. Верещагин // Химическая физика. 2005.- т. 24.- № 4.- С. 66–79.
7. **Громов А.А.** Закономерности нитридообразования при горении сверхтонких порошков алюминия в воздухе. 1. Влияние добавок / А.А. Громов, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко, А.П. Ильин, В.И. Верещагин // Физика горения и взрыва. - 2005. - т. 41. - № 3. - С. 74-85.
8. **Громов А.А.** Особенности окисления нанопорошка вольфрама / А.А. Громов, Я.С. Квон, А.П. Ильин, В.И. Верещагин // Журнал физической химии. - 2004. - т. 78. - № 9. - С. 1698-1702.
9. **Громов А.А.** Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразных смесей на основе алюминия / А.А. Громов, А.А. Дитц, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004.- № 12.- С. 19-21.
10. **Громов А.А.** Проблемы пассивации ультрадисперсных порошков алюминия / А.А. Громов, А.П. Ильин, Д.В. Тихонов // Перспективные материалы. - 2003. - № 2. - С.95-101.
11. Ильин А.П. Свойства сверхтонкого порошка алюминия, стабилизированного диборидом алюминия / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуновский, М.А. Ильин // Физика горения и взрыва. - 2002. - т. 38. - № 1. - С. 139-142.
12. Ильин А.П. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе / А.П. Ильин, Е.М. Попенко, **А.А. Громов**, Ю.Ю. Шамина, Д.В. Тихонов // Физика горения и взрыва. - 2002.- т.38.- №6.- С. 1-6.
13. Ильин А.П. О горении сверхтонкого алюминия в воздухе / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Е.М. Попенко, В.И. Верещагин, В.А. Сургин, А. Лен // Физика горения и взрыва. - 2001. - т. 37. - №6. - С. 56-60.

14. Ильин А.П. Об активности порошков алюминия / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Г.В. Яблуновский // Физика горения и взрыва. - 2001.- т. 37.- №4.- С. 58-62.
15. Ильин А.П. Продукты горения гидрида алюминия в воздухе / А.П. Ильин, Н.В. Бычин, **А.А. Громов** // Физика горения и взрыва. - 2001.- т. 37.- № 4.- С. 139-140.
16. Ильин А.П. Тиксотропные металлические аэрозоли приземного слоя / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Е.М. Попенко // Оптика атмосферы и океана. - 2000.- т. 13.- № 11.- С. 991-995.
17. Ильин А.П. Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора / А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский, **А.А. Громов**, Е.М. Попенко, Н.В. Бычин // Физика горения и взрыва. - 1999.- т. 35.- № 6.- С. 61- 64.
18. Ильин А.П. Кинетические особенности процесса связывания азота воздуха при горении алюминия / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Е.М. Попенко, Г.В. Яблуновский // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 1999.- т.42.- Вып.4.- С.47-50.
19. Ильин А.П. Структурные особенности порошкообразных нитридсодержащих материалов – продуктов горения алюминия и бора / А.П. Ильин, В.И. Верещагин, **А.А. Громов**, Г.В. Яблуновский // Стекло и керамика. -1999.- № 5.- С. 31-33.
20. Ильин А.П. Физико-химические свойства сконденсированных аэрозолей металлов и их горение в атмосфере воздуха / А.П. Ильин, **А.А. Громов** // Оптика атмосферы и океана. - 1999.- т. 12.- № 8.- С.753-756.
21. Ильин А.П. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха / А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский, **А.А. Громов** // Физика горения и взрыва. - 1996. - т.32. - №2. - С.108-110.
22. **Gromov A.A.** Study of Non-isothermal Nitridation of Aluminum Nanopowders Passivated by Non-oxide Layers / A.A. Gromov, A.P. Ilyin, U. Foerter-Barth, U. Teipel // Central European Journal of Energetic Materials. - 2006. – Vol. 3. – No.1-2. - P. 65-72.
23. **Gromov A.A.** Aluminum Nanopowders Produced by Electrical Explosion of Wires and Passivated by Non-inert Coatings: Characterization and Reactivity with Air and Water / A.A. Gromov, U. Foerter-Barth, U. Teipel // Powder Technology. - 2006. - Vol. 164. - P. 111-115.
24. **Gromov A.A.** Experimental study of interaction of tungsten nanopowders with air under different conditions / A.A. Gromov, Y-S. Kwon, P.-P. Choi // Scripta Materialia. - 2005.- Vol. 52. No. 5. - P. 375-380.
25. **Gromov A.A.** Combustion of Al–Al₂O₃ mixtures in air / Gromov A.A., Ilyin A.P., Ditts A.A., Vereshchagin V.I. // Journal of the European Ceramic Society. - 2005.- Vol. 25. No. 9. - P. 1575-1579.
26. **Gromov A.A.** Study of aluminum nitride formation by superfine aluminum powder combustion in air / A.A. Gromov, V.I. Vereshchagin // Journal of the European Ceramic Society. - 2004. - Vol. 24. - No. 9. - P. 2879-2884.

27. Kwon Y.S. 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. – Vol. 211. – No. 1–4. – P. 57-67.
28. **Gromov A.A.** Progress in Metal Nanoparticles Technology for Industrial Application / A.A. Gromov // International Seminar “Applied Powder Technology 2005”, Tomsk, TPU, 22 September 2005. Nurnberg: George Simon Ohm FH. Ed. H. Eichele, A. Gromov, U. Teipel. - 2005. – P. 49-59.
29. **Gromov A.** Study of non-isothermal nitridation of aluminum nanopowders passivated by non-oxide layers / A. Gromov, U. Förter-Barth and U. Teipel // 8th International Seminar “New trends in research of energetic materials”, University of Pardubice, Czech Republic, April 19-21, 2005. – С. 204–210.
30. **Gromov A.** DTA-TG Study of Aluminum Nanopowders Passivated by Reactive Coatings / A. Gromov, U. Förter-Barth, U. Teipel, A. Ilyin // Materials of 36th International Annual Conference of ICT and 32nd International Pyrotechnic Seminar "Energetic Materials: Performance and Safety", FRG, Karlsruhe, June 28-July 1, 2005. – P. (35–1) – (35–16).
31. **Громов А.А.** Аппретирование и пассивирование нанопорошков алюминия активными реагентами как способ повышения эффективности их горения / А.А. Громов, А.П. Ильин, Я.С. Квон, У. Тайпель // *Высокоэнергетические материалы: Демилитаризация и гражданские применения: Международная конференция. Бийск, 6-9 Сентября 2004.* – С.149–150.
32. **Громов А.А.** Горение нанодисперсных порошков алюминия: роль добавок в формировании конечных нитридсодержащих продуктов / А.А. Громов, А.П. Ильин, Е.М. Попенко // *Аэрокосмическая техника и высокие технологии 2004: Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции, 12-14 апреля 2004 г, Пермь. Под ред. Р.В. Бульбовича и А.Н. Аношкина. Пермь: ПГТУ. - 2004.* – С. 39-40.
33. **Gromov A.** Kinetic and Thermodynamic Features of Combustion of Superfine Aluminum Powders in Air / A. Gromov, A. Ilyin, V. An, Y. Kwon, J. Kim // Materials of 34-th International Annual Conference of ICT "Energetic Materials. Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics", FRG, Karlsruhe. June 24-27, 2003. – P. (58–1) – (58–12).
34. **Громов А.А.** Перспективы применения нанодисперсных металлических порошков, полученных методом электрического взрыва проводников / А.А. Громов, Е.М. Попенко, В.И. Верещагин // *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства применение (третьи Ставеровские чтения): Материалы Всероссийской научно-технической конференции, 23-24 октября 2003 г, Красноярск. Под ред. В.Е. Редькина, С.А. Подлесного. Красноярск: ИПЦ КГТУ. 2003.* - С. 65-66.
35. **Громов А.А.** Синтез нитрида и оксинитрида алюминия при горении порошкообразного металлического алюминия в воздухе / А.А. Громов, В.И. Верещагин // *Материалы Пятой Всероссийской научно-практической*

- конференции «Керамические материалы: производство и применение». Москва: ФГУП «ВИМИ». 28-29 мая 2003. - С. 55-57.
36. **Громов А.А.** Проблемы диагностики ультрадисперсных порошков / А.А. Громов, А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский // Материалы V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем». Москва: МИФИ. 9-13 октября 2000. – С. 279-281.
37. **Громов А.А.** Нитриды – возможное недостающее звено в метаморфизме горных пород / А.А. Громов // Проблемы геологии и освоения недр: Труды пятого Международного симпозиума имени академика М.А. Усова. Томск: СТТ. - 2001. – С. 105-106.
38. Ильин А.П. Роль азота в формировании конечных продуктов горения ультрадисперсного порошка алюминия / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Е.М. Попенко // Химическая физика процессов горения и взрыва. Материалы XII Симпозиума РАН по горению и взрыву. Институт проблем химической физики. Черноголовка. 11-15 сентября 2000. – ч. 1. – С. 58-60.
39. Ильин А.П. Окисление электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, Г.В. Яблуновский // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Труды второй межрегиональной конференции с международным участием (5-7 октября 1999). Отв.ред. В.Е.Редькин. Красноярск: Кр.ГТУ. 1999. – С. 33-34.
40. Ильин А.П. О механизме двухстадийного горения ультрадисперсного алюминия на воздухе / А.П. Ильин, **А.А. Громов**, В.В. Ан // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады Всероссийской научной конференции. Томск: ТГУ. 2-4 июня 1998. – С.199-200.
41. **Громов А.А.** Особенности горения аэрогелей металлов на воздухе / А.А. Громов // Аэрозоли Сибири. Доклады V Рабочей группы. Томск: ИОА СО РАН. 24-28 ноября 1998.- С. 66-67.
42. Ильин А.П. Горение алюминия – гидролиз продуктов как метод синтеза аммиака / А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский, **А.А. Громов** // Химическая физика процессов горения и взрыва. Материалы XI Международного симпозиума РАН по горению и взрыву. Институт химической физики в Черноголовке РАН. 18-22 ноября 1996. – т.1. – ч.2. – С. 271-273.
43. Патент на изобретение № 2154019 РФ по классу МПК⁶ С 01 В 21/072. Способ получения нитрида алюминия / **А.А. Громов**, А.П. Ильин, Е.М. Попенко // Заявлено 26.05.99. Опубл. 10.08.2001, бюл. № 11.
44. Патент на изобретение № 2171793 РФ по классу МПК⁷ С 04 В 35/581, С 01 В 21/072. Способ получения шихты оксинитрида алюминия / **А.А. Громов**, А.П. Ильин // Заявлено 14.10.99. Опубл. 10.08.2001, бюл. № 11.
45. Патент на изобретение № 2176057 РФ по классу МПК⁷ F 25 С 5/08. Устройство для проплавления отверстий во льду / А.М. Адам, **А.А. Громов**, А.П. Ильин А.А. Решетов // Заявлено 24.02.99. Опубл. 20.11.2001, бюл. № 32.

46. Патент на изобретение № 2264997 РФ по классу МПК⁷ С 04 В 35/581, 35/65, С 01 В 21/072. Шихта для получения оксинитрида алюминия / **А.А. Громов**, В.И. Верещагин, А.А. Дитц // Заявлено 11.03.2004. Оpubл. 27.11.2005, бюл. № 33.
47. Патент на изобретение № 2268867 РФ по классу МПК⁷ С 04 В 35/581, С 01 В 21/072. Способ получения керамической шихты / Е.М. Попенко, Ю.Ю. Шамина, **А.А. Громов**, А.М. Громов // Заявлено 12.03.2004. Оpubл. 27.01.2006, бюл. № 03.