

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

на правах рукописи



Буслович Александра Олеговна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА
СИНТЕЗОМ СЖИГАНИЯ**

Специальность: 1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Мостовщиков Андрей Владимирович

г. Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА Д.И. И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	10
1.1 Физико-химические свойства нитридов ванадия, ниобия и тантала.....	10
1.2 Методы получения нитридов металлов.....	16
1.2.1 Печной способ.....	16
1.2.2 Плазмохимический синтез.....	18
1.2.3 Азидная технология СВС.....	19
1.2.4 Карботермическое восстановление и другие методы получения нитридов.....	23
1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	31
1.4 Постановка задачи исследований.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	41
2.1 Рентгенофазовый анализ.....	41
2.2 Дифференциальный термический анализ.....	43
2.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	45
2.4 Материалы и приготовление образцов для исследований.....	46
2.5 Методика приготовления смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала.....	49
2.6 Методика синтеза сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала.....	51
2.7 Методика приготовления и синтеза сжигания прессованных образцов в среде жидкого азота.....	52
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ВОЗДУХЕ.....	55
3.1 Введение к главе 3.....	55
3.2 Термодинамический расчет формирования нитридов V группы.....	55
3.3 Выводы по главе 3.....	61
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДНЫХ ПОРОШКОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ.....	62

4.1 Введение к главе 4.....	62
4.2 Получение нитрида ниобия синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия.....	63
4.2.1 Определение параметров активности термической смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия	63
4.2.2 Структурное превращение нитрида ниобия Nb_2N в процессе сжигания нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе.....	65
4.3 Получение тугоплавкого нитрида тантала синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала	70
4.3.1 Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала.....	70
4.3.2. Фазовый состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала.....	73
4.4 Получение нитрида ванадия синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия.....	78
4.5 Исследование фазового состава прессованных образцов синтезом сжигания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала в среде жидкого азота	81
4.5.1 Рентгенофазовые исследования компактного нитрида ниобия	81
4.5.2 Рентгенофазовые исследования компактного нитрида тантала	83
4.6 Выводы по главе 4.....	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	87
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	89
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93
Приложение А Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	107

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Нитриды V группы Периодической системы Д. И Менделеева (V, Nb, Ta) и соединения на их основе имеют большое значение в развитии многих отраслей современного производства. Нитриды ванадия, ниобия и тантала обладают рядом ценных свойств: высокая твердость, тугоплавкость, термостойкость, стойкость в агрессивных химических средах. В производство режущего инструмента добавляют тугоплавкие металлы (элементы V группы), чтобы повысить прочность и пластичность изделий, а также за счет высокой электропроводности можно снять электростатический потенциал при резании. Известным методом получения порошков нитридов металлов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Альтернативой данного метода является получение нитридсодержащих порошков синтезом сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов. Известные технологии получения нитридов металлов требуют большое время синтеза и сложного оборудования. Актуальность работы заключается в разработке физико-химического механизма, объясняющегося закономерности образования нитридсодержащих материалов.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время методы получения нитридов металлов достаточно хорошо изучены. Значительный вклад в исследование методов получения, свойств и областей применения нитридов был сделан русскими учеными, из которых следует в первую очередь упомянуть З. Г. Пинскера, Б. Ф. Ормонта, И. И. Жукова, выполнивших ряд принципиально важных и во многом основополагающих работ по нитридам в первой половине XX века. Крупные работы в этом направлении были сделаны за рубежом Г. Брауэром, Р. Юца, Г. Хэггом, Н. Шенбергом, Е. Гебхардтом, К. Агте, Е. Фридерих, Л. Зиттигом и многими другими. Несмотря на большое количество опубликованных работ, фактически технология получения нитридов металлов синтезом сжигания в воздухе мало изучена.

Технология получения порошков, содержащих нитриды металлов синтезом сжигания в воздухе разрабатывалась профессором А. П. Ильиным в Томском

политехническом университете. Под его научным руководством были защищены диссертации Громова А. А. «Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III-IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе», Ан В. В. «Применение нанопорошков алюминия при получении нитридосодержащих материалов»; Толбановой Л. О. «Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr»; Амелькович Ю. А. «Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди»; Мостовщиков А. В. «Синтез нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в режиме теплового взрыва в воздухе при действии магнитного и электрического полей» и др. В разрабатываемой технологии практически не затрагивалось изучение физико-химических основ протекающих процессов образования нитридов.

Цель и задачи работы. Целью диссертационного исследования является изучение закономерностей нитридообразования при сжигании в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала и объяснение физико-химического описания процесса образования нитридов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать существующие способы синтеза получения нитридов ванадия, ниобия и тантала;
2. Рассчитать термодинамические параметры процесса формирования нитридов ванадия, ниобия и тантала при условиях синтеза сжигания смесей в воздухе;
3. Определить параметры химической активности для исходных смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами;
4. Установить оптимальное мольное содержание нанопорошка алюминия в смесях с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала, в котором выход нитридов соответствующих металлов, полученных синтезом сжигания в воздухе, максимальный;

5. Экспериментально определить эффективность процессов сжигания в среде воздуха и жидкого азота смесей нанопорошка алюминия с оксидами элементов V группы, в которой выход нитрида максимальный.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что при синтезе сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами в конечных продуктах стабилизируются кристаллические фазы нитридов V группы – VN, Nb₂N и TaN.

2. Экспериментально показано, что при сжигании нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в среде жидкого азота образуется конечный продукт сгорания, содержащий 97 % нитрида ниобия.

3. Теоретически доказано, что физико-химический процесс образования нитридов металлов V группы при горении в воздухе в смесях с нанопорошком алюминия термодинамически возможен.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых научных знаний о физико-химических основах протекания процессов образования нитридов ванадия, ниобия и тантала при синтезе сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидами V группы Периодической системы Менделеева Д. И.

Практическая значимость диссертационной работы. На основании результатов исследования разработаны материалы, которые используются в пастах для шлифования и полирования, как добавка в специальные сплавы для их дисперсного упрочнения, а также для покрытий обрабатывающего инструмента и др. По результатам выполнения исследований получен акт внедрения от ООО «Корпорация западная Сибирь» (г. Томск).

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являются дифференциальный термический анализ, также для определения фазового состава конечных продуктов использован метод рентгенофазового анализа, растровая электронная микроскопия. Полученные результаты и установленные закономерности не противоречат основным законам физики и химии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Процесс образования нитридов ванадия, ниобия и тантала при сгорании смесей пентаоксидов ванадия, ниобия и тантала с нанопорошком алюминия в воздухе происходит с отрицательным значением ΔG , и, следовательно, протекание такого процесса возможно.

2. При сжигании в воздухе смесей пентаоксидов ванадия, ниобия и тантала с нанопорошком алюминия в продуктах сгорания образуются нитриды, которые сохраняются при охлаждении продуктов в воздухе.

3. Синтез сжиганием нитрида ниобия смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в среде жидкого азота происходит в газовом пузыре, который позволяет получить чистый конечный продукт с повышенным выходом нитрида ниобия.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, многократным повторением экспериментов и обработкой их результатов. В работе использовано проверенное и современное научно-аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с использованием эталонных образцов.

Личный вклад. Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных источников, экспериментальных данных по процессам горения порошков металлов, выборе методик эксперимента, участии в проведении экспериментов, обработке результатов исследований. Автором проведены исследования, демонстрирующие преимущества предложенной методики в сравнении с существующими аналогами.

Постановка задач, положений и обсуждение результатов научных исследований выполнены самим автором или при его непосредственном участии. Подготовка основных статей проводилась при непосредственном участии автора, и сделаны доклады на научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых, аспирантов и студентов «Современные технологии и материалы новых

поколений» (г. Томск, 2017), Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (г. Томск, 2018), XVII Международный научно-исследовательский конкурс «Лучшая научно-исследовательская работа 2018» (г. Пенза, 2018), II Международном молодежном конгрессе «Современные материалы и технологии новых поколений» (г. Томск, 2019), V Всероссийском научном семинаре «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий» (г. Томск, 2019), III Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019), IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (г. Омск, 2019), Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (г. Екатеринбург – Ростов-на-Дону–Крым, 2019), XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке: материалы» (г. Томск, 2019 г.), VIII Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (Ставеровские чтения)» (г. Красноярск, 2019), X Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (г. Омск, 2020), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга «Химия и химическая технология в XXI веке: материалы», (г. Томск, 2020).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 13 публикациях, из них 4 статьи опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 3 статьи - в журналах, включенных в библиографическую базу данных цитирования Scopus, 9 публикаций в сборниках трудов конференций.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 1.4.4 -

Физическая химия: 1) «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» (п. 2); 2) «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» (п. 12).

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 132 использованных источников. Всего 107 страниц, в том числе 44 рисунка и 20 таблиц.

Автор настоящей диссертационной работы выражает особую благодарность за содействие в проведении экспериментов, обсуждение экспериментальных результатов и полезные советы в исследованиях д.ф.-м.н., профессору **А. П. Ильину**, и д.х.н., профессору **Н. А. Колпаковой** за поддержку и помощь в теоретическом анализе экспериментальных данных, постоянные консультации по вопросам термодинамики.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА Д.И. И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

В данном разделе приведены основные сведения о физико-химических свойствах тугоплавких нитридов ванадия, ниобия и тантала. Приведены сведения об основных способах получения нитридов металлов, где в качестве азотирующего реагента используют азот (главный элемент для образования нитридов).

1.1 Физико-химические свойства нитридов ванадия, ниобия и тантала

Ванадий содержится примерно в 65 минералах в низких концентрациях, и является пятым по распространенности переходным металлом. Его можно найти в месторождениях с рудами других металлов, особенно с железо-титановой и с урановой рудой. На основе данных рентгенографического анализа была изучена Ханом [10] система ванадий–азот (рисунок 1.1), в которой установлены две нитридные фазы нитрида ванадия – V_3N и VN .

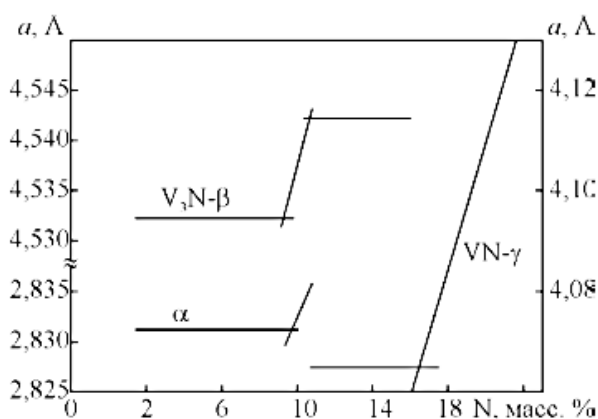


Рисунок 1.1 – Зависимость периодов решеток фаз в системе ванадий–азот от содержания азота [11]

С увеличением содержания азота периоды решетки гексагональной фазы возрастают. В области от 10,5 до 16,4 % сплав имеет β - и γ -фазы, с 16,4 до 21,5 % идет область гомогенности γ -фазы, отвечающей химической формуле VN. С повышением содержания азота период решетки кубической фазы резко изменяется [11].

Порошкообразный нитрид ванадия (VN) обладает серо-коричневый цвет, а порошки, имеющие максимальное содержание азота – бронзового цвета. Основные физические характеристики представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физические характеристики нитрида ванадия VN [10]

Свойства	Данные
Плотность, г/см ³	6,102
Микротвердость HV (50Г), Мн/м ²	1520±115
Модуль упругости E, Па	3,9×10 ⁻¹¹
Температура плавления, °С	2360
Удельное электросопротивление, мкОм×см	85,0±4,0
Тепловой эффект, - ΔH, кДж/моль	251±20

Разлагается нитрид ванадия только при нагревании в азотной кислоте и едким натром, но нерастворим в соляной кислоте. При комнатной температуре водные растворы щелочи не разлагают нитрид ванадия, а при длительном нагревании в концентрированной серной кислоте он разлагается с выделением аммиака [12]. На воздухе нитрид ванадия при нагревании довольно устойчив и окисляется при температуре 500–800 °С.

Основным источником ниобия в мире еще в начале 60-х годов был колумбит Fe²⁺Nb₂O₆, но в настоящее время источником ниобия является пироклор NaCaNb₂O₆F. Типичный состав пироклора составляет: Na₂O – 8,53%, CaO – 15,39 %; Nb₂O₅ – 73,06%; F – 5,22%. Ниобий похож на тантал по своим свойствам и лишь незначительно уступает ему при сопротивлении химического

воздействия, поэтому на него не действует соляная, разбавленная серная и азотная кислоты. Этот металл растворяется в плавиковой кислоте HF, концентрированных растворах едких щелочей, и в концентрированной серной кислоте при нагревании свыше 150 °С [8, 13].

Растворимость азота в ниобии менее 4,8 ат. %, так как уже сплав, отвечающей формуле NbN_{0,05}, содержит фазу нитрида ниобия. Исследования системы ниобий–азот проводились неоднократно, поэтому в системе имеется два химических соединения – Nb₂N и NbN [9, 14].

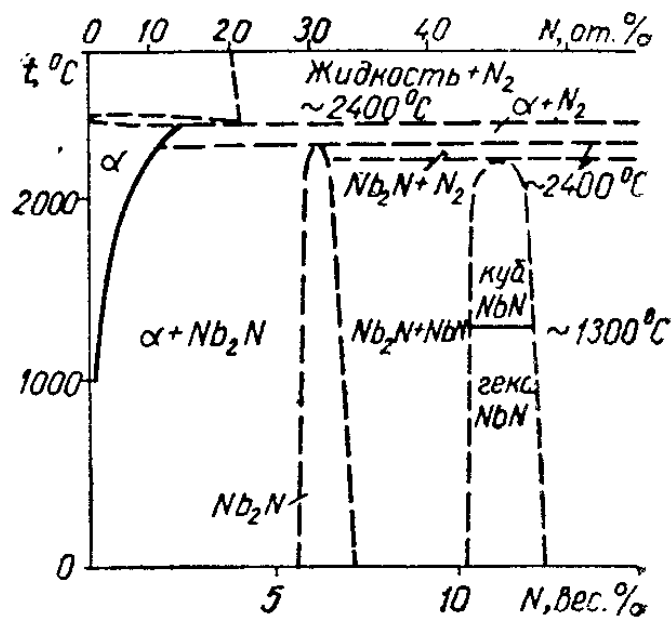


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы ниобий-азот [15]

Область диаграммы от 0,1 до 30 ат. % N в интервале температур 1600 – 2200 °С исследована кинетическими методами [15]. Показано, что в этих условиях существуют две твердые фазы. При низких концентрациях азота обнаружена область α-твердого раствора, концентрация которого с температурой и давлением меняется по уравнению:

$$C_{N,a} = \sqrt{p} \cdot 7,73 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{21400}{T}\right), \quad (1.1)$$

где $C_{N,a}$ – концентрация N, ат.%; p – давление N; T – температура.

Растворимость азота в ниобии зависит от температуры и возрастает от 3,7 ат. % при 1600 °С до ~ 18 ат. % при 2300 °С. Внутри этой области растворимость изменяется по зависимости:

$$C_{N,a_{\max}} = 1,48 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-11300}{T}\right), \quad (1.2)$$

При выходе за пределы твердого раствора образуется β -фаза Nb_2N , так как при достаточно длительной обработке азотом α -фаза переходит в β -фазу с энтальпией перехода $\Delta H = - 22,6$ ккал/г·атом. Согласно диаграмме состояния (рис.1) минимальное содержание азота в β -фазе составляет ~ 25 ат.%. На основе данных рентгено- и металлографического исследований было подтверждено существование в системе ниобий-азот α -, β -, γ -, δ - и ε -фаз [16]. Основные физические характеристики нитрида ниобия приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Физические свойства нитрида ниобия [9]

Свойства	Данные
Плотность, г/см ³	8,41
Микротвердость HV (50 Г), Мн/м ²	1396±26
Модуль упругости E, Па	4,8×10 ⁻¹¹
Температура плавления, °С	2300
Тепловой эффект, - ΔH, кДж/моль	238±6
Удельное электросопротивление, мкОм×см	78,0±4,0

Нитрид ниобия NbN устойчив на холоде и при нагреве в концентрированных соляной, хлорной, серной кислотах [17]. Менее устойчив он в разбавленных соляной, азотной, серной кислотах, а также быстро разлагается нитрид ниобия в смесях кислот (например, смесь азотной и плавиковой кислот). Водные растворы щелочей при нагревании разлагают нитрид ниобия не интенсивно, и степень действия на нитрид возрастает с повышением концентрации щелочи в растворе.

При нагревании в растворах сильных щелочей или при сплавлении с нитридом ниобия Nb_2N выделяется не аммиак, а азот. Окисление нитрида на воздухе происходит при температуре 500–800 °С с образованием пентаоксида ниобия Nb_2O_5

В 1954 году Шенбергом, Брауэром и Цаппом была исследована система Ta–N, где определено наличие следующих фаз: твердый раствор азота в тантале с условной формулой $TaN_{\sim 0,05}$ (β -фаза), нитридов $TaN_{\sim 0,40}$ – $TaN_{\sim 0,45}$ (γ -фаза), $TaN_{\sim 0,80}$ – $TaN_{\sim 0,90}$ (δ -фаза) и TaN (ϵ -фаза). Кубическая решетка β -фазы незначительно отличается от кубической объемноцентрированной решетки чистого тантала (α -фазы). Однако γ -фаза нитрида тантала TaN близка по составу к нитриду Ta_2N [14, 16]. Это классический пример нитрида, образованного по типу фаз внедрения с расположением атомов металла в плотноупакованной гексагональной решетке и атомов азота в двух октаэдрических порах, в центрах элементарной ячейки.

Растворимость азота в тантале мала. Известно, что в интервале температур 1600–2000 °С и давлении 10^{-1} ат тантал в твердой фазе растворяет не более 7 ат. % N, а при комнатной температуре растворяет всего 2 ат. % N, и при температуре 2300 °С – 13 ат. %. В области температур 1600–2380 °С связь между равновесным давлением, концентрацией азота и температурой выражается соотношением:

$$C = p^{2,4} \cdot 8 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{43500}{T}\right), \quad (1.3)$$

где C – концентрация азота, ат.%, p – давление, ат.

Согласно исследованию кинетики потери азота твердыми растворами азота в тантале в области температур 1670–2170 °С, теплота растворения азота в тантале равна 82 ккал/моль N_2 . Известно, что при высоких температурах TaN , теряя азот, переходит в Ta_2N , а Ta_2N в свою очередь распадается с выделением азота. Таким образом, можно считать установленным образование в системе Ta–N твердого раствора азота в тантале и двух нитридных фаз Ta_2N и TaN [11].

Нитрид тантала обладает высоким удельным электросопротивлением, а научный и практический интерес представляют электрические характеристики

тонких пленок из нитрида тантала. Порошкообразный нитрид тантала TaN имеет окраску от голубовато-серого до темно-серого цвета. Основные физико-химические характеристики нитрида тантала представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Физико-химические характеристики нитрида тантала [11]

Свойства	Данные
Плотность, г/см ³	15,86
Микротвердость HV (50 Г), Мн/м ²	1060±72
Модуль упругости E, Па	5,75×10 ⁻¹¹
Температура плавления, °С	3087
Тепловой эффект, - ΔН, кДж/моль	251±2,5
Удельное электросопротивление, мкОм×см	128±15

Тантал принадлежит V группе таблицы Менделеева, и, как и другие переходные металлы (ванадий, ниобий, молибден) образует нитридные соединения с кубической структурой типа NaCl [18].

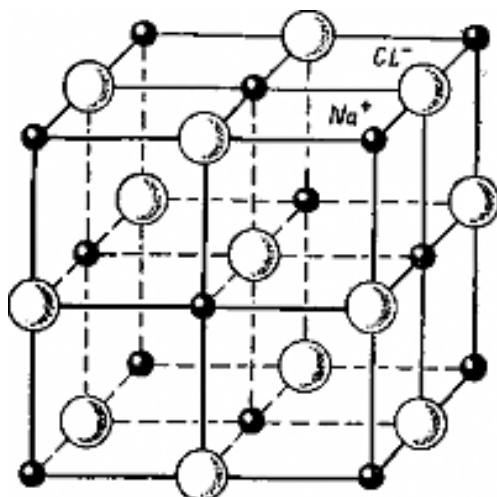


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура хлорида натрия NaCl [18]

Этот нитрид устойчив по отношению к большей части минеральных кислот любых концентраций, как на холоде, так и при нагревании. Свою устойчивость он

теряет в разбавленной серной кислоте H_2SO_4 , а также в концентрированной при нагревании, легко растворяется с гидролизом.

Быстро растворяется нитрид тантала в смеси азотной и плавиковой кислотах ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), неустойчив в водороде. В целом химические свойства нитридов тантала близки к химическим свойствам тантала, за исключением окисления, которое для тантала начинается при температуре 500–600 °С, а для нитридов тантала при 800 °С.

1.2 Методы получения нитридов металлов

На сегодняшний день существуют три основных способа получения нитридов, которые нашли свое применение в промышленности:

- печной способ (ПС);
- плазмохимический синтез (ПХС);
- азидная технология СВС;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Технологии, которые не нашли широкое применение в промышленности: термическая диссоциация, карботермическое восстановление, осаждение из газовой фазы, аммонолиз. Рассмотрим данные методы поподробнее.

1.2.1 Печной способ

Печной способ основан на прямом синтезе нитридов из элементов в электропечах по уравнению реакции:



где $\text{E}l$ – элемент.

Процесс синтеза в электропечах может длиться от 1 до 20 часов или более. Синтез имеет ступенчатый режим азотирования с промежуточным размолотом полупродукта [19, 20, 21]. Первым этапом азотирования ведут при температуре

100-250 °С ниже температуры плавления азотируемого элемента до увязывания в нитрид примерно на 30-40 % этого элемента.

На второй стадии осуществляется окончательное азотирование, например нитрид кремния задается режим такой: первая стадия идет при температуре 1300-1350 °С при выдержке 20 часов; вторая стадия – 1450-1600 °С при выдержке 10 часов, а между стадиями необходимо измельчение полупродукта до размер частиц 50 мкм.

По окончании печного синтеза продукт представляет собой твердый спек, который дробят и измельчают в специальном оборудовании [22, 23]. В таблице 1.4 представлены режимы синтеза нитридов металлов по уравнению 1.4.

Таблица 1.4 – Технологические режимы образования нитридов по ПС [19]

Наименование нитрида	Температура, °С	Время, час	Структура
Нитрид кремния Si_3N_4	~ 1300	10-20	α -, β - Si_3N_4 – гекс.
Нитрид алюминия AlN	1100-1200	4-6	AlN – гекс.
Нитрид бора BN	1500	2-10	BN – гекс.
Нитрид титана TiN	1100-1250	4-5	TiN – куб.
Нитрид циркония ZrN	1200	1-2	ZrN – куб.
Нитрид ванадия VN	1300	3-4	VN – куб.
Нитрид ниобия Nb_2N	900	1-2	β - Nb_2N – гекс. γ - Nb_3N_4 – куб.
Нитрид ниобия NbN	1200-1300	2-3	ϵ - NbN – куб. δ - NbN – куб.
Нитрид тантала TaN	1200	1-2	TaN – гекс.
Нитрид хрома Cr_2N	1200-1300	2-3	Cr_2N – гекс.

Недостатками данного способа является низкое качество ПС. Содержание основного вещества в продукте составляет 80-85 % [19]. Также после измельчения

полупродукта между стадиями азотирования содержат значительное количество примесного железа от мелющих тел.

1.2.2 Плазмохимический синтез

Плазмохимический синтез проводят в низкотемпературной плазме $T = 5000-10000$ °С [24, 25]. Низкотемпературная плазма может быть азотной, углеводородной, аммиачной, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высокочастотного разряда. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона.

В качестве исходных веществ в ПХС используют чистые азотируемые элементы, либо их оксиды или галогениды. Синтез происходит в высокотемпературном потоке азота, который создает высокочастотный генератор. Нитридообразование происходит только при полном испарении исходных азотируемых веществ с последующей закалкой продуктов реакции.

Для повышения производительности ПХС используют добавку исходного порошка, которую нужно непрерывно вводить в струю азотной плазмы при указанных выше температурах и, после прохождения реакции в несколько миллисекунд, полученный продукт требуется резко охлаждать струей жидкого аргона [26].

Использование ультрадисперсных порошков приводят к хорошим технологическим свойствам (формуемость, спекаемость). Однако, с другой стороны, такие порошки способны к активному окислению кислородом воздуха, реагированию с водой, газами, некоторыми металлами, что сказывается на качестве нитридов и на физико-химических и механических свойствах нитридной керамики.

Основным недостатком технологии ПХС является низкое качество целевых порошков. При синтезе нитрида кремния, даже при использовании высокочистого порошка кремния марки КПС-1 или полупроводникового кремния содержание азота в нитриде составляет лишь 33,0-33,5 мас.%, а содержание кремния

свободного доходит до 10,4 мас.% [27]. Также как и для технологии печного синтеза, можно отнести высокие энергозатраты.

1.2.3 Азидная технология СВС

Известный способ получения нитридов металлов азидной технологией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получить высококачественные порошки нитридов. Принципиальная схема установки СВС-Аз представлена на рисунке 1.4.

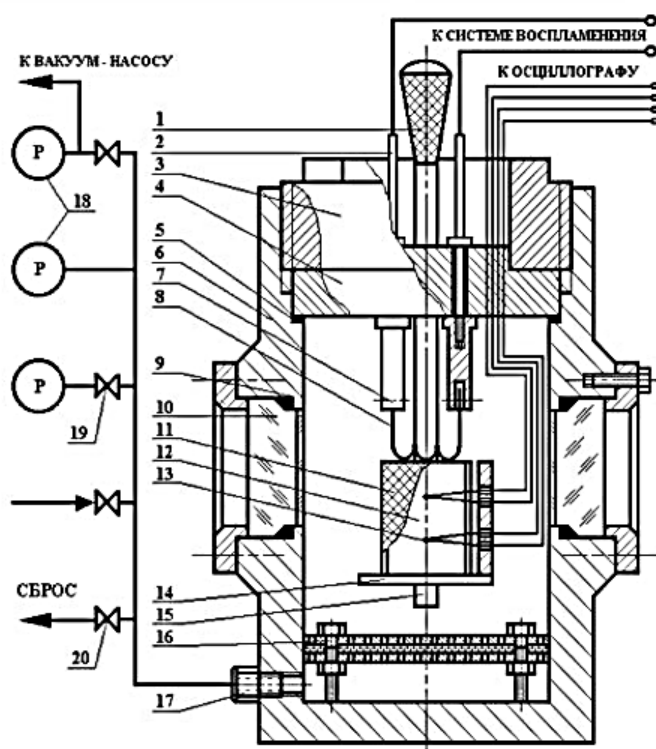


Рисунок 1.4 – Схема лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления [28]:

- 1 – ручка; 2 – электроконтакт; 3 – опорная гайка; 4 – грибовый затвор;
- 5 – уплотнительное резиновое кольцо; 6 – корпус; 7 – держатель спирали;
- 8 – иницирующая вольфрамовая спираль; 9 – уплотнительное кольцо из вакуумной резины; 10 – смотровое окно; 11 – фильтрующая сборка; 12 – образец исходной смеси; 13 – термопара W-Re; 14 – подвижная предметная полочка;
- 15 – направляющая стойка; 16 – фильтрующая сборка; 17 – штуцер M24 (для ввода и сброса газа); 18 – приборы контроля (манометр, вакуумметр); 19 – вентиль M14; 20 – вентиль M24.

Смесь исходных порошков металла (неметалла), неорганического азида и галоидной соли при определенном соотношении компонентов готовилась в смесителе типа "пьяная бочка" с использованием керамических шаров. Время смешивания для достижения равномерного распределения компонентов составляло 2-8 часа [28-31]. Также можно в отдельных случаях готовить смесь в фарфоровой ступке.

Готовая шихта сыпалась в предварительно изготовленный стакан из кальки, который помещается в фильтрующую сборку (11). Собранная конструкция с образцом исходной смеси диаметром не более 60 мм (высота образца при проведении экспериментов всегда составляла 1,5 диаметра), с насыпной плотностью помещался в реактор на подвижную предметную полочку (14).

В образец (12) вводились термопары (13) для измерения максимальной температуры и линейной скорости горения, к смеси подводилась вольфрамовая спираль (8) для инициирования химической реакции в форме горения, соединенная посредством электроконтактов (2) с системой воспламенения. Корпус реактора (6) герметизировался с помощью кольца из вакуумной резины (5) и грибового затвора (4) при закручивании опорной гайкой (3). Затем реактор вакуумировался при помощи вакуум-насоса, промывался используемым рабочим газом (аргон, азот), повторно вакуумировался и заполнялся газом до необходимого значения рабочего давления. Для инициирования химической реакции в форме горения на электроконтакты кратковременно подавалось напряжение постоянного тока 28-30 В при силе тока 50-80 А. Реактор заполняли азотом до необходимого значения рабочего давления и производили поджиг.

Исследование образования нитридов в режиме горения в системе "элемент – азид – галогенид" выявило следующие замечательные особенности процесса СВС-Аз:

- 1) В зоне синтеза достигается высокая концентрация реагирующих веществ, что позволяет использовать в процессах горения твердых азотсодержащих соединений. Поэтому фильтрационный подвод газа не лимитирует процесс

азотирования, и целевые продукты синтеза имеют высокую степень превращения и чистоты.

2) В процессе синтеза происходит образование большого количества газообразных продуктов, что приводит к разрыхлению реакционной массы. Благодаря этому предотвращается спекание, и после синтеза сразу получаются порошкообразные материалы.

3) Процессы рекристаллизации и агломерации частиц продукта горения, затрудняет низкая температура горения. Мелкий неспеченный порошок нитрида с размером частиц, близким к размеру частиц порошка азотируемого элемента, получается в конце синтеза.

4) Комплексные соли используют в качестве галогенидов, которые содержат в составе азотируемый элемент, это приводит к образованию нитридов в газовой фазе, тем самым образуются нановолокна нитрида кремния марки СВС-Аз.

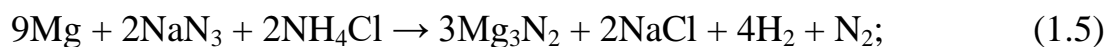
5) Плотную горячепрессованную керамику без активаторов спекания с высокой вязкостью разрушения и термостойкостью, получают за счет волокнистой структуры нитрида кремния марки СВС-Аз.

В режиме СВС при давлении азота 5 МПа в системе "Nb-N" нитриды ниобия образуются при 2000-2300 °С [20]. Теоретическое содержание азота в нитридах ниобия, мас. %: NbN = 13,1; Nb₂N = 7,01; Nb₃N₄ = 16,73. В качестве галоидных солей при синтезе нитрида ниобия большое внимание заслуживают фторид аммония и хлорид аммония.

В работе [32] получили нитрид магния азидной технологией. Особенности процесса образования нитрида магния приводят к выводу о необходимости введения в порошок магния перед азотированием достаточно инертного наполнителя, который препятствовал бы спеканию порошка магния и образованию на нем сплошной нитридной пленки.

Одним из способов получения порошка Mg₃N₂ с применением твердых азотирующих реагентов – СВС-Аз (азидная технология), который отличается от печного способа наличием большого количества паро- и газообразных продуктов в зоне горения не позволяющих спекаться целевому продукту.

Нитрид магния Mg_3N_2 получили, используя следующее стехиометрическое уравнение химической реакции:



Исследования предложенных составов проводились при диаметре образца – 20 мм; высоте образца – 30 мм; давлении азота в СВС-реакторе – 4 МПа; стехиометрическом соотношении компонентов. После обработки рентгенофазового анализа было обнаружено, что в продукте присутствовала фаза нитрида магния (рисунок 1.5).

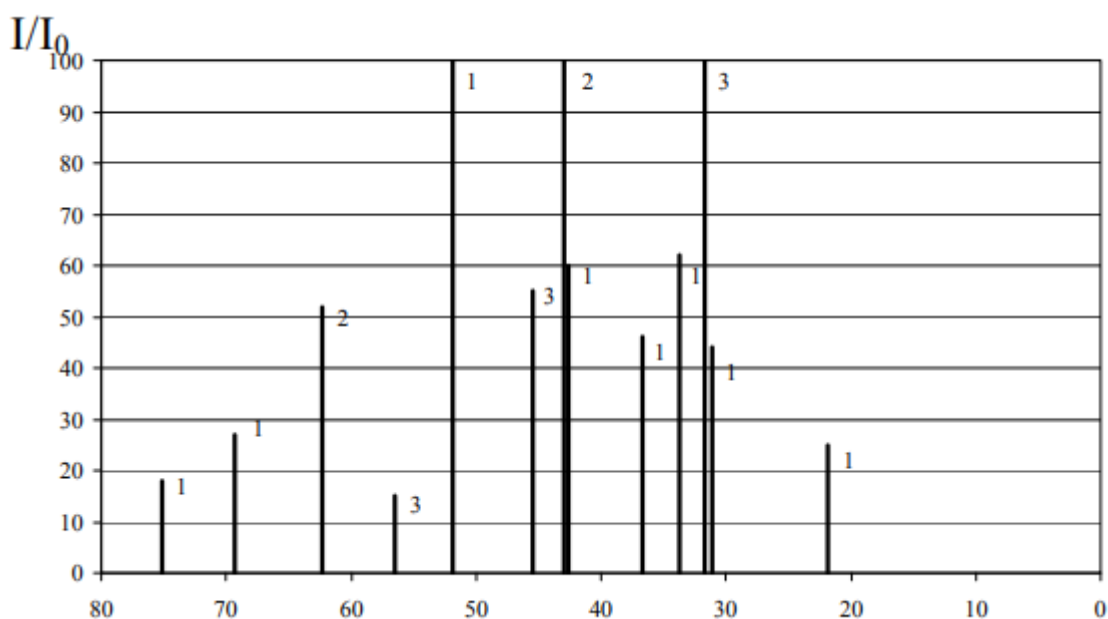


Рисунок 1.5 – Штрих-рентгенограмма продукта, синтезированного при горении системы « $9Mg-2NaN_3-2NH_4Cl$ »: 1 - Mg_3N_2 ; 2 – MgO ; 3 – $NaCl$ [32]

На штрих-рентгенограмме непромытого нитрида магния, можно заметить, что на ней присутствуют рефлексы отражения от плоскостей кристаллической решетки только нитрида магния, оксида магния и хлорида натрия.

1.2.4 Карботермическое восстановление и другие методы получения нитридов

В данном способе получается смесь из нитрида, карбида и оксинитрида азотируемого элемента. КВ проводят при температуре 1500-1800 °С с добавкой фтористого кальция CaF₂ 1-5 % в течение 2-3 часов с давлением азота 0,1 МПа.

Процесс карботермического восстановления можно выразить следующей реакцией:



Реакция эндотермична, идет с поглощением большого количества тепла, температура восстановления азотирования порядка 1600-1800 °С. Избыточный углерод удаляется отжигом в течение 2 часов при температуре 650-700 °С в атмосфере воздуха.

В работе [33] была получена прозрачная керамика AlON с высоким коэффициентом пропускания света с помощью карботермического восстановительного азотирования на основе прекурсоров, полученных методом синтеза сжиганием раствора.

Реакцию горения проводили в круглодонной колбе. Раствор нагревали с постоянной скоростью нагревания в атмосфере аргона (рис. 1.6) и перемешивали магнитной мешалкой.

В колбу добавляли навеску прекурсоров и растворяли в 100 мл деионизированной воды. Раствор продували газообразным аргоном высокой чистоты для удаления воздуха и затем нагревали до 400 °С со скоростью нагрева 20 ° С/мин. Растворитель непрерывно испарялся в процессе нагревания, и перемешивание прекращали, когда реакционная смесь становилась слишком вязкой. Во время последующего процесса нагревания гель непрерывно нагревался и расширялся, выделяя большое количество газа.

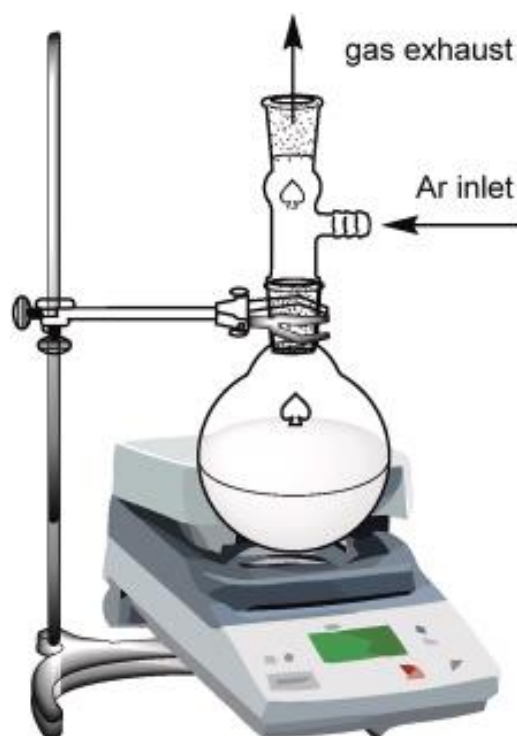
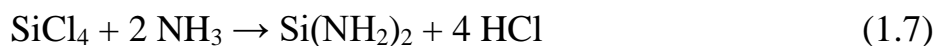


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема реакционного устройства, используемого для синтеза горения раствора [33]

С помощью этой быстрой реакции были получены пористые пенообразные прекурсоры. Детально изучено влияние трех источников алюминия на морфологию прекурсоров и нитридных порошков. При использовании $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в качестве источника алюминия можно получить прекурсор с наибольшей удельной поверхностью, и этот прекурсор можно прокалить при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин для синтеза однофазных продуктов AlON. В случае двух других источников алюминия все еще присутствует остаточный Al_2O_3 наблюдается в кальцинированных продуктах. В результате синтезированный однофазный порошок AlON можно было использовать для получения прозрачной керамики AlON путем спекания без давления, а коэффициент пропускания этой керамики AlON в потоке достиг 85,9 % при 2 мкм. Керамика, спеченная в оптимальных условиях, также имеет превосходную прочность на изгиб 293 МПа и твердость 16,75 ГПа, что указывает на осуществимость этого метода.

Аммонолиз основан на получении первоначально амидов или имидов азотируемых элементов. При синтезе нитрида кремния проводят реакцию тетрахлорида или тетрагидрида кремния с аммиаком в две стадии.

На первой стадии происходит синтез имида кремния в жидкой инертной среде (углеводород) по реакции:



На второй стадии идет разложение имида при нагревании в вакууме или инертной атмосфере по реакции:



В зависимости от температуры пиролиза имида получают порошки нитрида кремния различной модификации: α - и β - Si_3N_4 [34]. От содержания примесей хлоридов порошки очищают прокаливанием, при этом происходит частичная кристаллизация аморфного Si_3N_4 .

Для получения порошков методом осаждения из газовой фазы основана на реакции между силаном или тетрахлорсиланом и аммиаком в среде водорода или аргона, при этом получают плотные покрытия из тонкодисперсного чистого Si_3N_4 [35, 36], инициированного Pt-катализатором, УФ-облучением или плазмой.

Нитриды переходных металлов IV–VI групп Периодической системы элементов можно получать, воздействуя азотом или азотсодержащими газами на металлы, их окислы, гидриды или другие соединения.

Известен метод получения нитрида ниобия путем азотирования смеси окисла ниобия Nb_2O_3 с углем, причем этот окисел предварительно восстанавливали до пятиоксида ниобия водородом при температуре 1100–1200 °С, и содержание азота в полученном нитриде составил 12,8 % [37].

Основным методом получения низших нитридов ниобия является азотирование порошкообразного или компактного ниобия нагреванием смесей высшего нитрида ниобия с ниобием [38-42].

Чтобы получить чистую δ -фазу нитрида ниобия азотирование порошка ниобия проводят в среде азота при температуре 1200–1500 °С под давлением от 50 до 150 ат и временах выдержки от 2 до 24 ч, а при более низких температурах 1200–1300 °С и высоких давлениях 150–160 ат образуются δ - и ε -фазы нитридов ниобия [43].

При азотировании ниобиевой проволоки аммиаком в течение 1 ч в интервале температур 1400–1800 °С на проволоке образуется наружный слой из NbN и внутренний из Nb₂N [44].

Известен способ получения изделий из нитрида ниобия путем спекания предварительно спрессованных брикетов из порошков Nb₂N и NbN при температуре 1900 °С в вакууме с относительно небольшой потерей азота. Полученные изделия имеют пористость 0,5–1 %. Другим методом приготовления является горячее прессование при 1800–1850 °С под давлением 100 кг/см² (остаточная пористость 0,2 %, загрязнение углеродом до 0,3 % при спекании в графитовых пресс-формах).

В работе [45] были получены нанокристаллическая керамика из карбида ниобия (NbC) и композит с составом карбида ниобия и нитрида ниобия (NbC/NbN) с помощью низкотемпературного синтеза спекания. Гидрид ниобия (NbH₅) и 1, 2, 4, 5- тетракис (фенилэтилин) бензол реагировали при температуре T = 1500 °С в атмосфере аргона или азота в трубчатой печи с образованием карбида ниобия NbC и композита NbC/NbN. Композит на основе карбида и нитрида ниобия продемонстрировал хорошую стойкость к окислению на воздухе до 450 °С.

Tanja S. Lehmann [46] три нитрида ε -Ta₃N₅, δ -NbN и γ' -Mo₂N получены электрохимическим синтезом при температуре 450 °С путем реакций соответствующих фольг с газообразным азотом в расплавленной солевой смеси LiCl/KCl:Li₃N. Этот метод приготовления может осуществляться при значительно

низких температурах по сравнению с теми, которые требуются для реакций металлических порошков непосредственно с N_2 или NH_3 , которые обычно протекают при температурах $T=977\text{ }^\circ\text{C}$ [47, 48].

Авторами [49] были получены нанокристаллы нитридов титана (TiN), ниобия (NbN) и тантала (TaN) термическим разложением смесей хлоридов $TiCl_4$, $NbCl_5$, и $TaCl_5$ и азида натрия NaN_3 путем нагревания в печи при температуре $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов [50, 51].

В работе [52] авторами был синтезирован нанопористый нитрид ниобия Nb_2N путем анодирования ниобия с последующей обработкой отжигом в атмосфере аммиака NH_3 . По сравнению с пентаоксидом ниобия Nb_2O_5 полученный нанопористый Nb_2N проявляет превосходную электрокаталитическую активность.

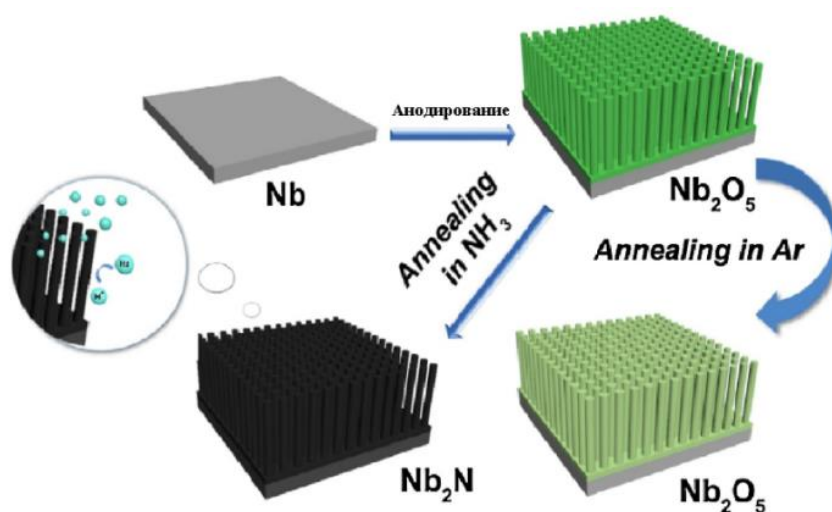


Рисунок 1.7 – Схема получения нанопористого нитрида ниобия Nb_2N [52]

Цзяньхуа Ма и др. [53, 54, 55] синтезировали нанокристаллический нитрид ниобий с помощью бензол-термической реакцией $NbCl_5$ в автоклаве при температуре $T=380\text{ }^\circ\text{C}$. Все манипуляции проводились в сухом перчаточном боксе с потоком азота. Бралась смесь 0,01 моль безводного хлорида ниобия $NbCl_5$ и 0,05 моль азиды натрия NaN_3 , которую помещали в кварцевую трубку, после чего добавляли около 30 мл бензола. Далее кварцевую трубку помещали в автоклав из

нержавеющей стали и нагревали её в среде аргона при температуре $T=380$ °С в течение 10 часов с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры.

После полученные продукты промывали несколько раз в этаноле и дистиллированной воде для удаления ненужных примесей. Конечный продукт сушили в вакууме при 60 °С в течение 12 часов. Порошковый продукт анализировали методом порошковой дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре «Rigaku» с анодом из меди $Cu_{K\alpha}$, длина волны излучения $\lambda = 1,54178$ Å. В исследуемом порошке методом РФА была идентифицирована кристаллическая фаза нитрида ниобия NbN [56].

Ён-Джун Ли, Дэ-Ён Ким и др. [57] получили частицы нитрида тантала из экзотермической смеси K_2TaF_7 и NaN_3 в режиме горения. Смесь порошков (от 80 до 100 г) перемешивали в перчаточном ящике в атмосфере аргона, после чего её прессовали в чашке из нержавеющей стали диаметром 4,0 см и помещали в реакционный сосуд высокого давления для сжигания.

Процесс горения инициировался горячей никель-хромовой нитью в среде, заполненной азотом, при давлении 2,0 МПа. После завершения процесса горения сгоревший образец охлаждали до комнатной температуры. Образец очищали промыванием дистиллированной водой для удаления фторидов натрия и калия (NaF и KF). Очищенный черный порошок сушил на воздухе при температуре 80-90 °С.

В работе [58] получен нанокристаллический порошок нитрид ниобия NbN путем прямого азотирования пентаоксида ниобия Nb_2O_5 . Порошок пентаоксида ниобия получали методом осаждения, а именно, гидроксид ниобия $Nb(OH)_5$ растворяли в растворе серной кислоты, затем при перемешивании раствора добавляли дистиллированную воду до образования осадка (с соотношением $H_2SO_4/H_2O = 3:1$) [59, 60]. Осадок промывали дистиллированной водой и этанолом, затем сушили при 100 °С в течение 12 часов. Далее высушенный порошок прокаливали при 300 °С в течение 2 часов.

Готовый порошок пентаоксида ниобия помещали в трубчатую печь и подвергали азотированию в потоке газообразного аммиака NH_3 в диапазоне

температур от 680 до 800 °С, время азотирования от 3 до 8 часов. После образец остывал при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ показал, что порошок нитрида ниобия NbN с кубической фазой может быть получен азотированием при температуре 650–800 °С в течение 3–8 часов. Исследование показало, что увеличение времени и температуры азотирования позволяют получить чистый порошок NbN.

Авторами [61] получили карбонитрид ниобия методом механического горения. Образцы карбонитрида ниобия получали с использованием следующих сырых порошков: Nb₂O₅, Mg и C₃H₆N₆ (меламин) содержание меламина составляло 10 мас.%. Исходные материалы размалывались в планетарной шаровой мельнице в атмосфере аргона со скоростью вращения 600 об/мин [62, 63, 64].

Меламин богатый углеродом и азотом вещество, может быть выгодным вариантом для получения Nb(C, N) после разложения. Оксид ниобия восстанавливается магнием, а затем вступает в реакцию с углеродными и азотсодержащими частицами, образовавшимися в результате разложения меламина:



Механизм этого процесса состоит из трех основных стадий: 1 стадия – восстановление оксида ниобия с помощью горения, 2 стадия – разложение меламина, 3 стадия – образование карбонитрида ниобия.

Магний восстанавливает Nb₂O₅ в режиме горения с получением ниобия, что приводит к выделению большого количества тепла, тем самым увеличивая температуру в системе. Высокая температура обеспечивает разложение меламина [65]. На рентгенограмме (рисунок 1.8) сгоревшего продукта видно, что максимальный пик соответствует кристаллической фазе карбонитрида ниобия.

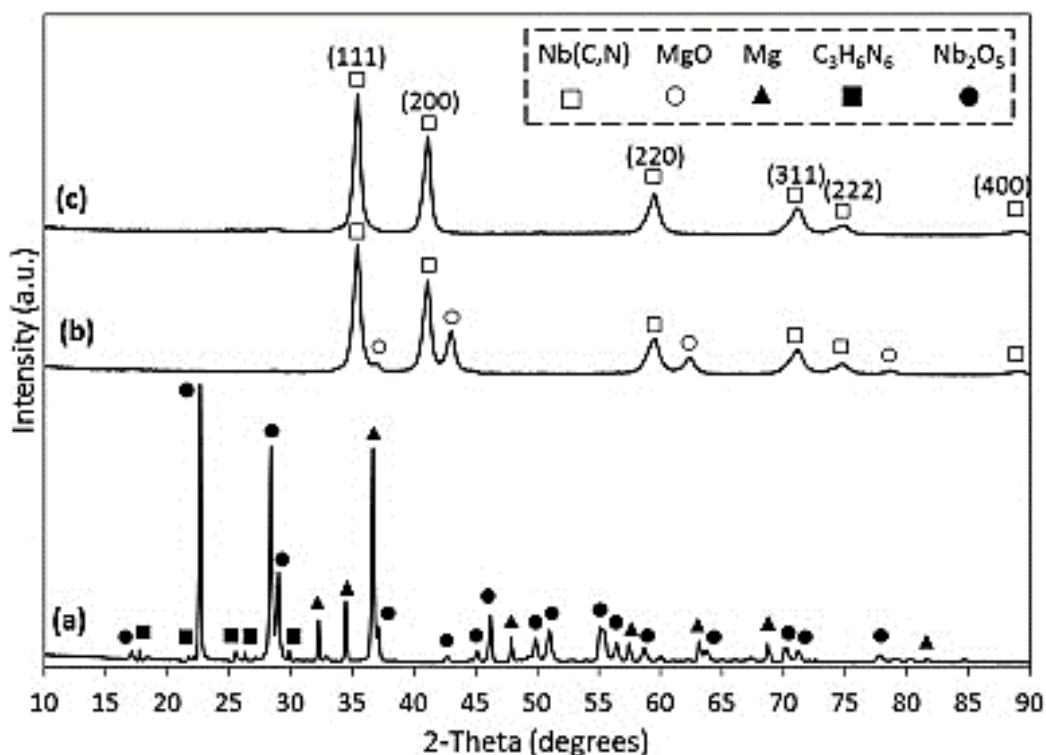


Рисунок 1.8 – Рентгенограммы: а – исходных материалов; б – продукта сгорания после 5 мин помола; в – горение тройной системы Nb₂O₅ / Mg / C₃H₆N₆ [61]

В работе [66-71] получен компактный нитрид ниобия в виде готового продукта. Эксперимент проводили с газообразным азотом. Образцы были приготовлены в виде спирали с внутренним диаметром 8 мм. Для обеспечения постоянного электрического контакта ножки пресс формы закреплялись в медных токоподводах на глубину 8 мм.

Заготовку нагревали до 700 °С в течение 2-3 с, а затем постепенно нагревали до температуры синтеза со скоростью 50 °С / мин. Эксперимент проводился в интервале температур от 1300 °С до 2300 °С с шагом 100 °С.

На рентгенограмме видно, что все пики соответствуют фазе нитрида ниобия. Установлены оптимальные параметры синтеза керамических образцов в системе Nb–N с заданным фазовым составом. Показана возможность применения метода окислительного конструирования для получения компактных нитридов ниобия.

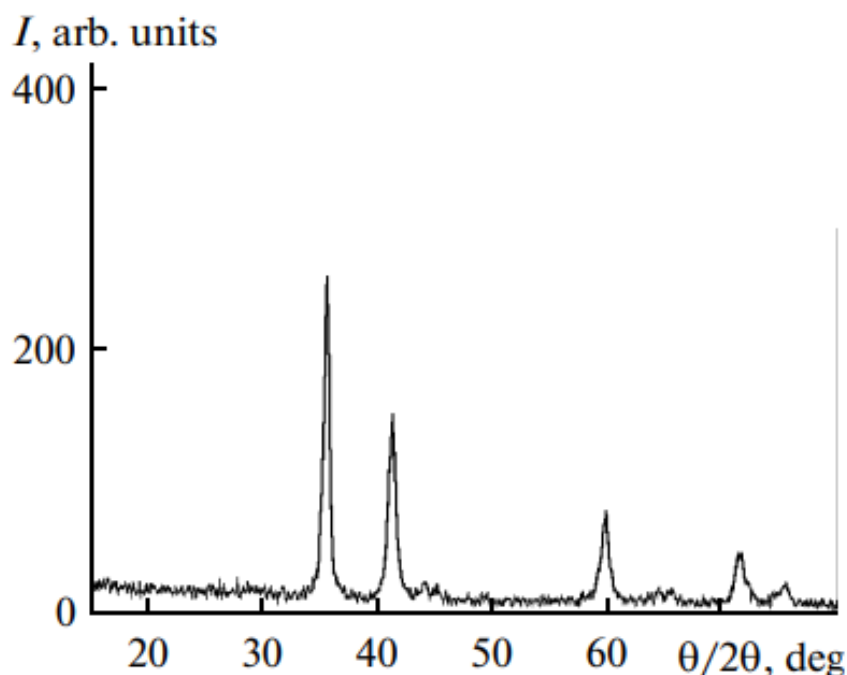


Рисунок 1.9 – Рентгенограмма полученного нитрида ниобия [66]

1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Разработка эффективных и энергосберегающих технологий по получению новых материалов на сегодня имеет большое значение.

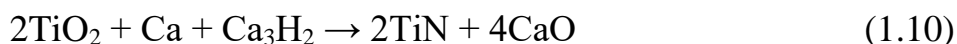
Основоположниками высокотемпературного синтеза были Мержанов А. Г., Боровинский И. П. и В. М. Шкиро в 1967 году и его почти сразу стали применять для получения разнообразных порошковых материалов [72, 73, 74]. Однако в Японии исследование по синтезу сжигания началось в 1984 году, где был разработан метод СВС-спекания под руководством профессора Миямото Ё. Его исследования стали основой появлению новых технологических направлений, где появился метод высокотемпературной сварки металла с керамикой [5].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез горения является относительно новым способом изготовления некоторых современных керамических изделий, функциональных композитов, сплавов и их соединений [75-78]. Данный способ получил значительное внимание в качестве альтернативы традиционной технологии получения материала в печи [79, 80].

Данный метод СВС или синтез горения заключается в сильной экзотермической реакции, т.е. в выделяющейся теплоте в одной зоне смеси, которой достаточно для распространения реакции на соседнюю зону [81]. Для этого тепловой эффект должен быть не менее 170 кДж/моль, а температура горения смеси не меньше 1500 °С. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза использует порошок с размером частиц с 0,1 – 100 мкм.

К настоящему времени разработано около 100 различных технологий СВС. Горение проводят в реакторах (вакуумных, с газом под давлением, открытых) при этом образуются в основном пористые материалы. Поэтому в дальнейшем полученные материалы подвергают механической или химико-термической обработке.

Авторами [82] был получен порошок нитрида титана методом самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Реакция получения порошка нитрида титана выглядит следующим образом:



Данная реакция носит твердо-паровой характер при этом она сильно экзотермична.

Таблица 1.5 – Химический анализ порошка TiN в исходном состоянии и после термообработки (в течение 1 ч при T = 1300 °С в графитовой печи) [82]

	Ti, %	N, %	O, %	Ca, %	C, %	Al, %
Порошок TiN в исходном состоянии, (мас. %)	72,74	19,90	6,13	1,87	0,24	0,70
Порошок TiN в исходном состоянии, (ат. %)	44,41	41,65	11,23	1,37	0,59	0,76
После термической обработки порошка TiN, (мас. %)	72,85	19,05	5,25	1,65	0,36	0,67
После термической обработки порошка TiN, (ат. %)	45,95	41,20	9,94	1,25	0,91	0,75

Синтез приготовленной смеси зажигается электрической дугой и горение происходит в атмосфере аргона. Далее полученная смесь химически обрабатывается, промывается и сушится для удаления извести. Химический состав полученного порошка нитрида титана приведен в таблице 1.5.

Из таблицы видно, что количество кислорода достаточно высоко, и в порошке нитрида титана присутствуют примеси, такие как кальций и алюминий. Недостатком этого метода является ограничение в процессе получения нитрида титана, которое касается относительно чистоты полученного порошка, а также требует затраты на дополнительную термообработку порошка.

Нитриды полученные СВС-спеканием формируются в виде конечного изделия с заданной формой, а процесс горения осуществляется в специальных СВС-газостатах или термовакуумных камерах. Полученный продукт имеет пористость 5-50 % и является спеченным изделием (пористое, огнеупорное или высокоплотное керамическое).

В работе [83] был проведен синтез сложных нитридов на основе титана, алюминия и никеля. Образцы получали прямым СВС никель-алюминиевых и титано-алюминиевых смесей в атмосфере азота.

Порошкообразные и прессованные смеси никеля и титана с алюминием с добавлением небольшого количества хлорида аммония ($\text{NH}_4\text{Cl} \sim 5 \text{ мас. } \%$) нагревали в потоке азота высокой чистоты (99,9 %) до 1200 °С со скоростью 10 град/мин. Азотирование алюминиевого порошка проводилось в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Прессованные образцы диаметром 10 мм с различной плотностью зажигались нагретой вольфрамовой спиралью в оконной бомбе постоянного давления, заполненной чистым азотом (давление до 3 МПа).

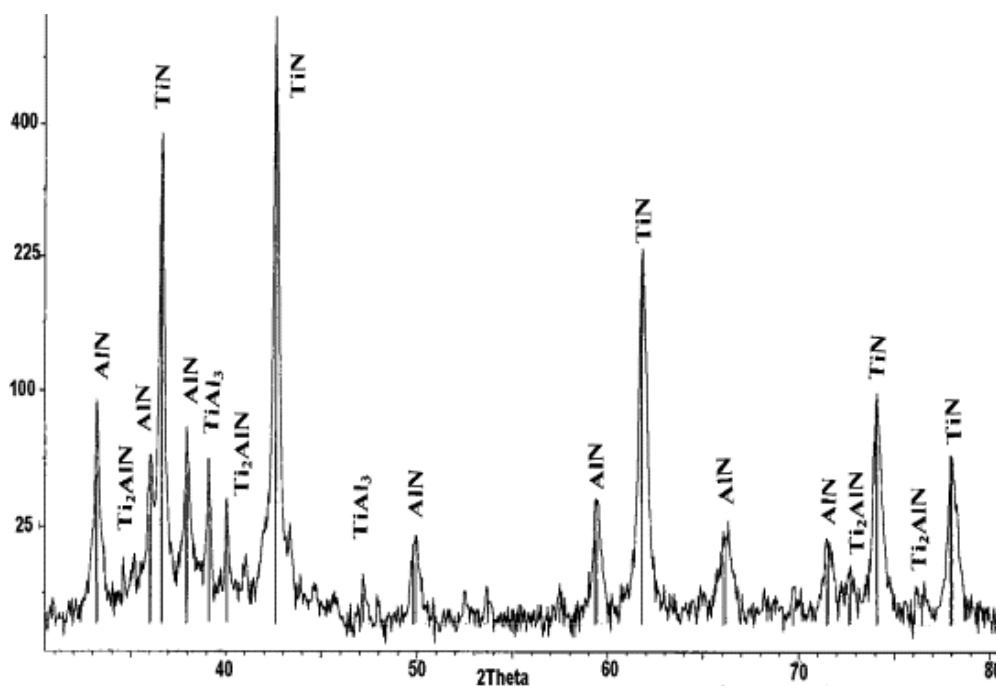


Рисунок 1.10 – Рентгенограмма сложного нитрида титана и алюминия [83]

По фазовому составу полученных сложных нитридов титана-алюминия и никель-алюминия проверяли методом рентгеноструктурному анализу [84, 85]. Исходя из рисунка 1.10 было обнаружено, что синтез тепловым взрывом приводит к многофазному материалу Ti–Al–N, содержащую как фазы нитрида титана (TiN), нитрида алюминия (AlN), алюминида титана (TiAl₃) и нитрид алюминия титана (Ti₂AlN).

При азотировании смеси Ni–Al в режиме синтеза горением образуется твердый раствор (NiAl)N, и степень азотирования очень мала.

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 1.11) показал, что материал состоит в основном из алюминида никеля NiAl с небольшими добавками Al₃Ni и нитрида алюминия AlN. Добавление небольшого количества хлорида аммония (~ 5 мас. %) значительно увеличивает степень азотирования исходных никель-алюминиевых и титано-алюминиевых смесей.

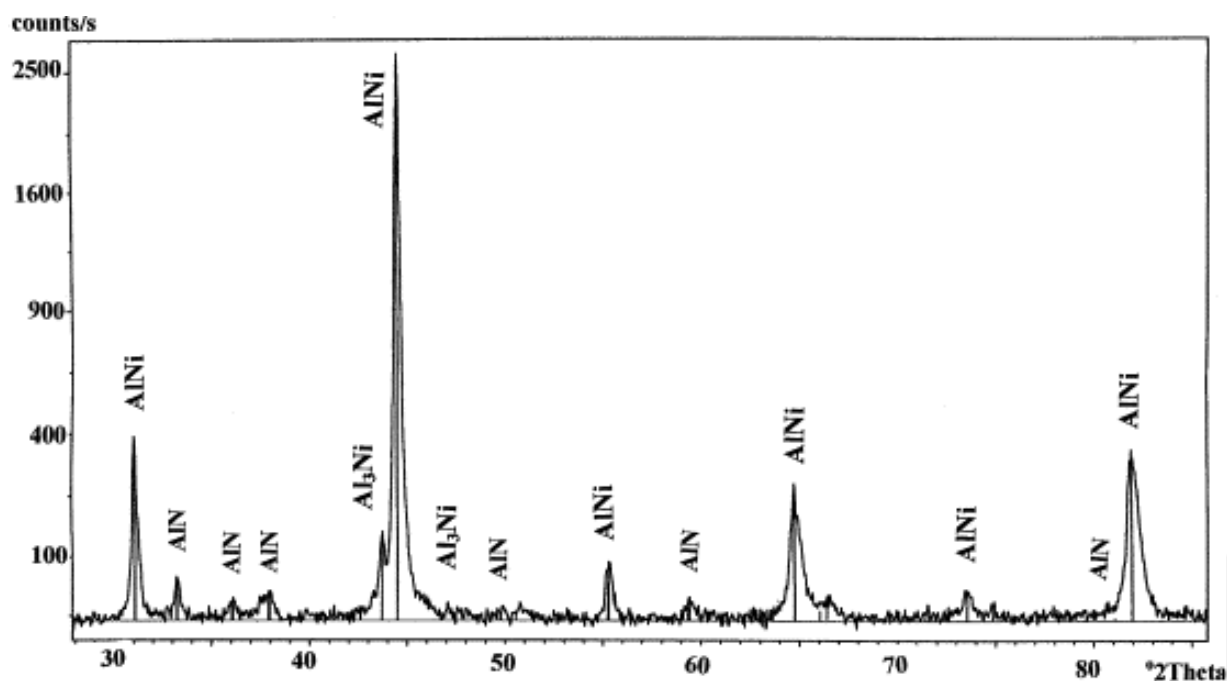


Рисунок 1.11 – Рентгенограмма сложного нитрида никеля и алюминия [83]

А. В. Линде, В. В. Грачев, Р.-М. Марин-Айрал [86] получен кубический нитрид ниобия δ -NbN с помощью классического метода СВС без разбавления исходных образцов нитрида ниобия при низких давлениях, благодаря особого теплового режима [87].

Для приготовления прессованного образца (диаметр 15 мм, высота 40 мм, пористость 51–53 %) использовали порошок ниобия со средним размером частиц 43 мкм, а чистота порошка составляет 99,8 мас. %. Цилиндрический образец помещали в графитовую ёмкость (1) (рисунок 1.12), заполненную порошком нитридом бора (BN), для уменьшения теплотерь.

Воспламенение образцов осуществлялось вольфрамовой катушкой (2), нагретой током и несколькими граммами порошка титана (3). Температура измерялась термопарами (5), вставленными в середину образца на расстоянии 25 мм друг от друга [88]. Таким образом, в полученном продукте после СВС, который изучали фазовый состав методом рентгенофазового анализа образовалась фаза нитрида ниобия (δ -NbN).

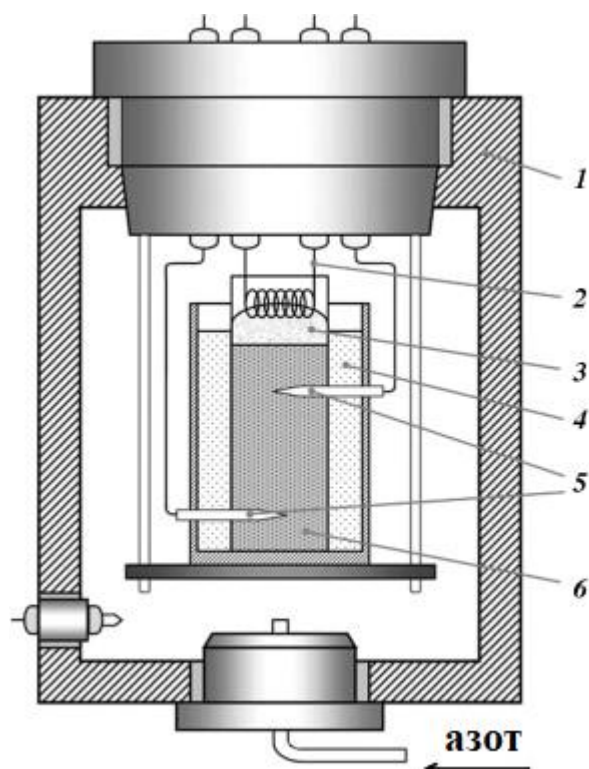


Рисунок 1.12 – Схема экспериментальной установки [86]: 1 – СВС-реактор; 2 – вольфрамовая спираль; 3 – порошок титана; 4 – порошок нитрида бора; 5 – термопары; 6 - образец

В работе [89, 90] рассмотрен способ получения нитрида ванадия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза прессованного порошка ванадия в газообразном азоте. Порошок ванадия чистотой 99,5 % использовали в качестве реагента и прессовали в цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 12,5 мм.

Реакцию СВС [91, 92] между образцом ванадия и газообразным азотом проводили в камере сгорания из нержавеющей стали с окнами при давлении азота от 0,27 до 1,5 МПа. Используемый газообразный азот имеет чистоту 99,9 %. Зажигание образцов осуществлялось нагретой вольфрамовой катушкой с напряжением 60 В и током 1,5 А. Затем камеру откачивали до 0,01 мм. рт. ст. и продували газообразным азотом в течение 2-3 мин.

Химический состав сжигаемых образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (Mac Science MXP).

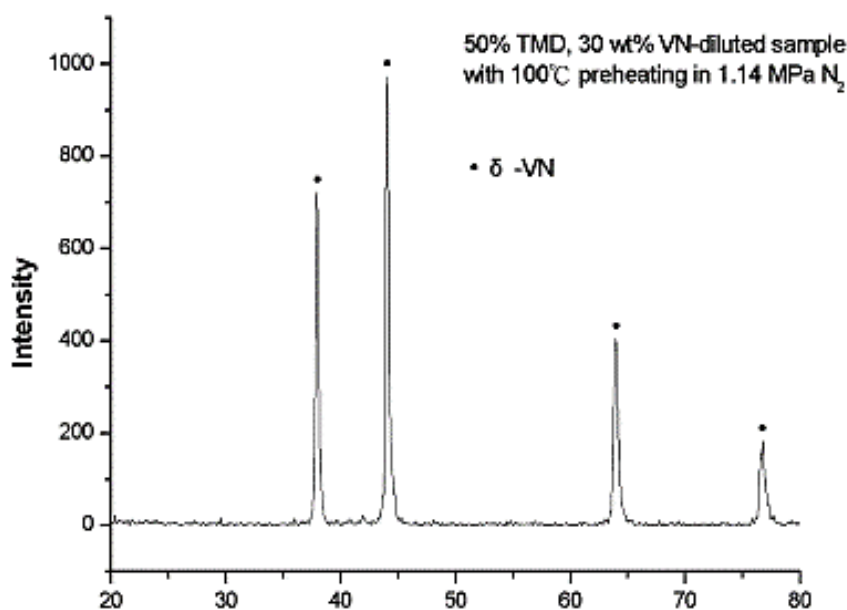


Рисунок 1.13 – Рентгенограмма продуктов сгорания, полученных при давлении N₂ = 1,14 МПа [91]

Режим распространения пламени СВС-системы V/N₂ характеризовался устойчивым распространением плоского фронта горения. После прохождения фронта пламени отчетливо наблюдалось возникновение реакции дожигания. Исходя из данных рентгенограммы (рисунок 1.13) в продуктах сгорания основной фазой является δ-VN.

Еще одним из методов получения нитридных тонких защитных покрытий на детали – газотранспортная СВС-технология. Обрабатываемые детали и газообразный агент вводятся в порошковую шихту. В ходе прохождения фронта волны по шихте происходит газотранспортный процесс и детали покрываются тонким слоем конечного продукта газотранспортных химических реакций. Этот технологический тип реализуется реакторным и открытым видом технологий газотранспортных СВС-покрытий [93].

Ангелкорт Берендес, Н. Левальтер, Ш. Бок, Б. О. Кольбесен [94] в рамках исследования нитридов переходных металлов, образующихся в результате термической обработки, были получены пленки нитрида тантала толщиной 200–

500 нм с помощью электронно-лучевым испарением из подложки окислительного кремния в интервале температур от 400 до 1200 °С в потоке газообразного азота.

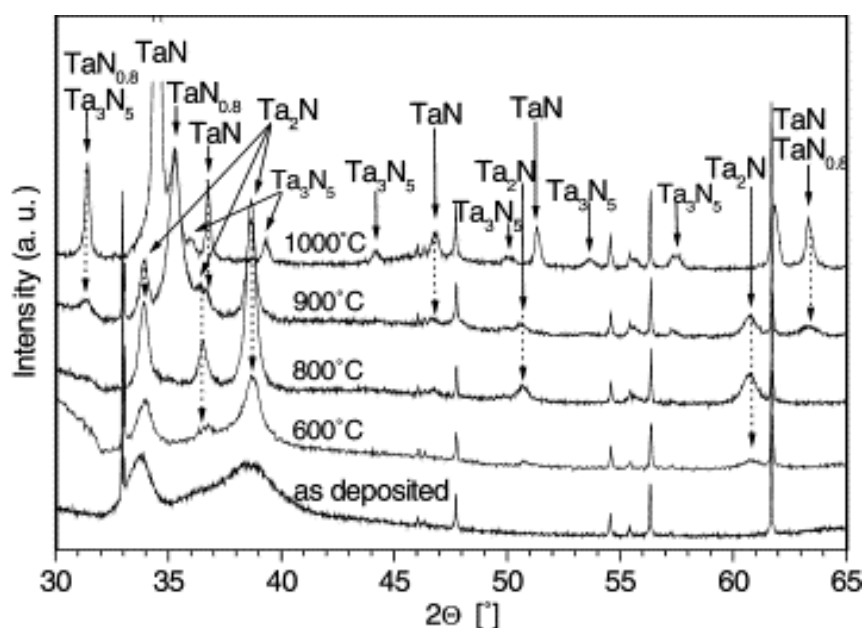


Рисунок 1.14 – Рентгеноструктурный анализ пленок тантала в осажденном состоянии и после азотирования в течение 60 с в интервале температур 600–1000 °С [94]

Пленки тантала наносились на кремниевые пластины (термически выращенным диоксид кремния толщиной 100 нм), методом электронно-лучевого испарителя в высоком вакууме с использованием электронно-лучевого испарителя мощностью 4 кВт (Leybold ESV 4). Сам процесс азотирования пленок тантала проводили в системе SHS 100 RTP с использованием аммиака и азота чистотой 99,9 %.

На рентгенограмме (рисунок 1.14) видно, что после обработки в течение 60 с при температуре 600 °С и выше идет образование кристаллической фазы β-Ta₂N. После азотирования, при помощи системы SHS 100 RTP при 900 °С в атмосфере аммиака появляется фаза TaN_{0.8} в дополнение к фазе нитрида тантала Ta₂N. При увеличении содержания азота наблюдается следующая последовательность образования нитридов тантала: α-Ta(N) → β-Ta₂N → TaN_{0.8} → ε-TaN → Ta₃N₅.

Важной тенденцией в развитии науки является стремление к минимизации расходов материальных, энергетических и других ресурсов. Такой синтез позволяет получать новые тугоплавкие материалы. В работе предложен способ получения тугоплавких нитридов металлов путем сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с соответствующими оксидами Периодической системы Д.И. Менделеева.

Готовая навеска смеси порошков поджигается и происходит инициирование с сопровождением волны горения, которая в дальнейшем без внешнего воздействия распространяется по образцу. При этом расходуется теплота на нагревание и спекание исходной смеси. В таком процессе горения обычно различается две зоны: зона пламени и зона догорания. Перед зоной пламени образуется еще одна зона – подогрев, он образуется за счет тепло- и массопереноса.

1.4 Постановка задачи исследований

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что нитриды элементов V группы Периодической системы Д. И. Менделеева получают нагреванием порошкообразного ванадия, ниобия и тантала в среде чистого азота (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза).

Недостатками СВС являются использование химических реакторов, работающих под большим давлением, полученным продуктам необходим помол. Альтернативой данного метода предложено получение нитридсодержащих порошков синтезом сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов. Актуальность работы заключается в разработке физико-химического механизма, объясняющего закономерности образования нитридсодержащих материалов. Таким образом, была сформулирована цель диссертационной работы, которая заключается в изучении закономерностей нитридообразования при сжигании в воздухе смесей нанопорошка алюминия с

пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала, и разработке физико-химического описания процесса образования нитридов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проанализировать существующие способы синтеза получения нитридов ванадия, ниобия и тантала;

2. Рассчитать термодинамические параметры процесса формирования нитридов ванадия, ниобия и тантала при условиях синтеза сжигания смесей в воздухе;

3. Установить оптимальное мольное содержание нанопорошка алюминия в смесях с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала с помощью рентгенофазового анализа для максимального выхода нитридов соответствующих металлов, полученных синтезом сжигания в воздухе;

4. Экспериментально определить эффективность процессов сжигания в среде воздуха и жидкого азота смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами элементов V группы, в которой выход нитрида максимальный;

5. Исследовать физико-химические характеристики продуктов сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенометрический метод определения кристаллических веществ по рентгендифракционным спектрам впервые был разработан в 1938 г. В СССР А. К. Болдыревым и В. П. Михеевым, а в США Дж. Ханавальтом, Х. В. Ринном и П. К. Фревелем. Главным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности [95].

Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных кристаллических фаз в смесях на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом [96, 97]. Под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн.

При рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы [98].

Интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, когда выполняется условия Вульфа–Брегга (типичная схема представлена на рисунке 2.1):

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м; θ – угол, под которым наблюдается дифракция, град.; n – порядок дифракции; λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

Под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для определенного образца, характеризующийся разной интенсивностью, а угловое положение максимума будет определяться значением d .

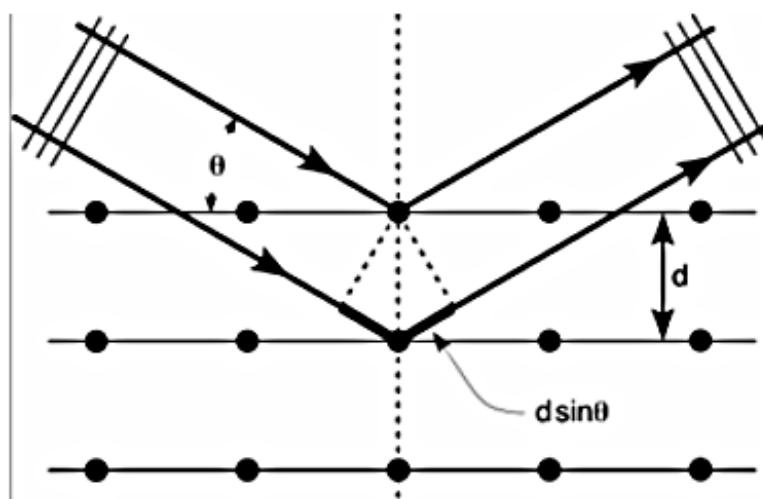


Рисунок 2.1 – Схема падения θ и отражения рентгеновского луча [98]

Для определения фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала использовали рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра «Дифрей-401» (рисунок 2.2). Длина волны излучения медного анода составляет $\lambda(\text{Fe}_{K\alpha}) = 0,193$ нм.



Рисунок 2.2 – Дифрактометр «Дифрей – 401»

Определение фазового состава исследуемого вещества производят путем сравнения экспериментального набора значений 2θ , d и I/I_0 , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями d и I/I_0 , которые представлены в картотеке ASTM (American Society for Testing and Materials). Достоинство этого метода является более высокая точность значений I_{hkl} .

2.2 Дифференциальный термический анализ

При дифференциальном термическом анализе измеряется разница температур между образцом и инертным эталонным образцом при их одновременном нагревании или охлаждении [99]. При измерении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, например, плавление, перестройка кристаллической структуры, окисление или восстановление и т.д.

Температура ΔT изменяется до тех пор, пока после нагрева не будет достигнуто статическое состояние, и после достижения стабильности не достигнет установленного значения [100-102].

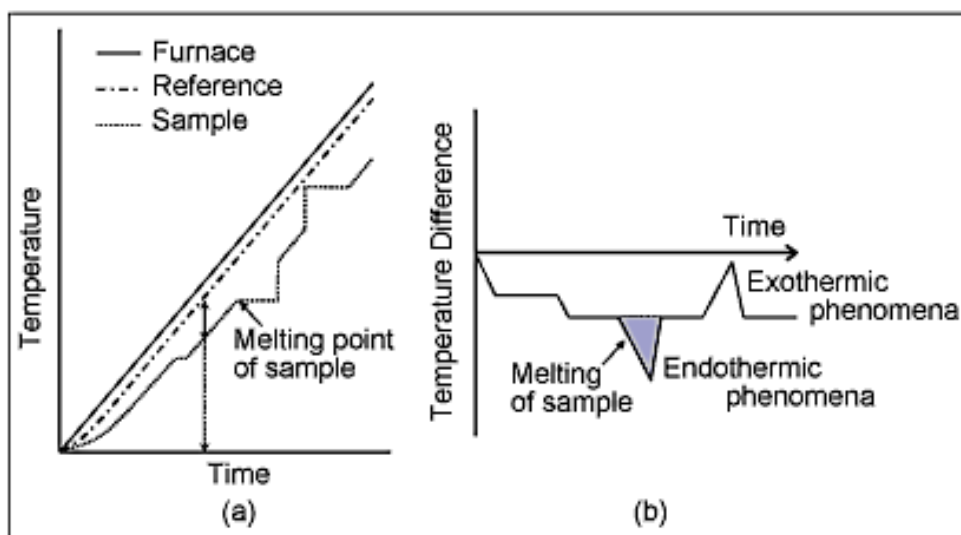


Рисунок 2.3 – Принцип измерения ДТА: а) изменение температуры печи, эталона и образца во времени; б) изменение разницы температур ΔT в зависимости от времени [99]

Когда температура повышается, например, когда в образце происходит плавление, повышение температуры прекращается (рисунок 2.3, а). Когда плавление заканчивается температурная кривая быстро возвращается к исходному положению, и в этот момент значение ΔT достигает пика, как показано на графике (рисунок 2.3, б). Такие превращения сопровождаются с выделением или поглощением тепла.



Рисунок 2.4 – Термоанализатор SDT Q600 производитель Thermo Electron Corporation (USA)

Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

В работе с помощью ДТА диагностировали исходные смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала, используя термоанализатор SDT Q600 (рисунок 2.4). Для получения более точных результатов стоит также учитывать, что образец должен быть как можно более однородным.

2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) предназначена для увеличения изображений объектов вплоть до субнанометровых размеров. Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов, тонко сфокусированным пучком электронов – зондом [103-106].

На рисунке 2.5 показан принцип взаимодействия электронного луча с объектом. В результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодолюминесцентного 8 и рентгеновского 9.

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения в РЭМ используются как для дополнительные источники информации [107, 108].

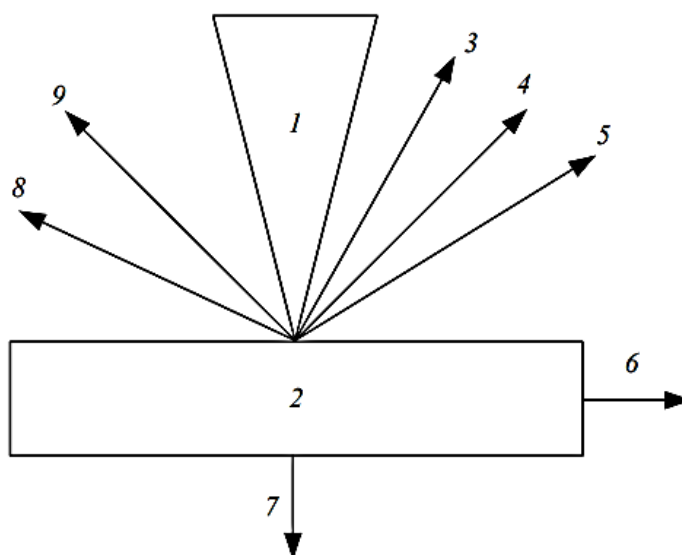


Рисунок 2.5 – Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом [107]:

1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны;

4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны;

6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны;

8 - катодолюминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется следующим:

- 1) площадью сечения или диаметром зонда;
- 2) контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой;
- 3) областью генерации сигнала в образце.

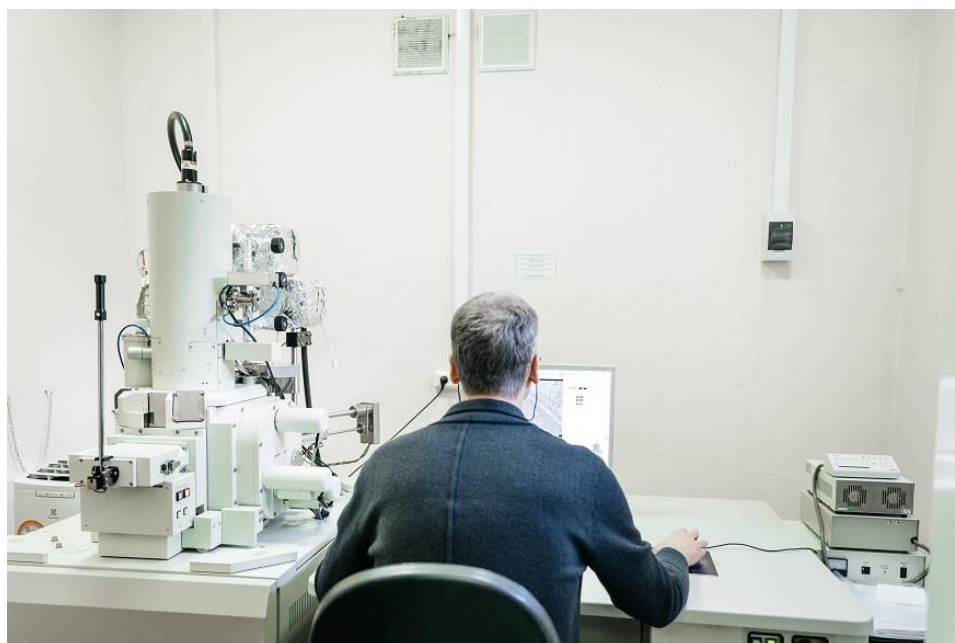


Рисунок 2.6 – Сканирующий электронный микроскоп JSM-7500 FA фирмы «Jeol»
Япония

Для определения микроструктурных характеристик продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала использовали растровый (сканирующий) электронный микроскоп JSM-7500 FA фирмы «Jeol».

2.4 Материалы и приготовление образцов для исследований

В работе в качестве материалов использовали промышленные порошки: пентаоксид ванадия V_2O_5 марки ВНО-1 с содержанием оксида ванадия 98,5 %; пентаоксид ниобия Nb_2O_5 с содержанием оксида ниобия 99 % производитель «Merck», Германия; пентаоксид тантала Ta_2O_5 марки ТаО-1 с содержанием ок-

сида тантала 99,9 %; электровзрывной нанопорошок алюминия (торговая марка «Alex»).

Пентаоксид ванадия. Промышленный порошок пентаоксида ванадия представляет собой соединение с кислородом V_2O_5 имеющий охристый цветовой оттенок, марки ВНО-1 по ТУ 48-4-429-82. Химический состав пентаоксидаванадия представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Примесный состав порошка пентаоксида ванадия V_2O_5

Наименование показателя	Массовая доля элемента, %
Содержание основного вещества	98,5
Четырехокись ванадия V_2O_4	0,2
Железо (Fe)	0,05
Кремний (Si)	0,04
Марганец (Mn)	0,02
Хром (Cr)	0,005
Сера (S)	0,01
Фосфор (P)	0,01
Хлор (Cl)	0,1
Щелочные металлы (Na + K)	0,2
Мышьяк (As)	0,003

Пентаоксид тантала. Пентаоксид тантала представляет собой порошок белого цвета с содержанием основного вещества 99,9 %, производитель «НеваРеактив», марки ТаО-1 по ТУ 48-4-408-78. Химический состав пентаоксида тантала представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Примесный состав порошка пентаоксида тантала Ta_2O_5

Элемент определения	Массовая доля, %	Элемент определения	Массовая доля, %
W	0,004	Mg	0,001
Ti	0,006	Mo	0,001

<i>Продолжение Таблицы 2.2</i>			
Si	0,006	Ni	0,001
Fe	0,005	Cr	0,03
Co	0,001	Nb	0,003
Sn	0,001	Na	0,006
Ca	0,005	-	-

Пентаоксид ниобия. В эксперименте использовали пентаоксид ниобия Nb_2O_5 , порошок имеет белый цвет, со средним размером частиц 20–40 мкм. Содержание основного элемента в порошке составляет 99 %. Химический состав порошка пентаоксида ниобия представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав пентаоксида ниобия Nb_2O_5

Массовая доля примесей, %							
Cl	SO ₄	Co	Cr	Cu	Fe	Ti	V
0,002	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,005	0,005	0,005

Нанопорошок алюминия. Нанопорошок алюминия получают с помощью электрического взрыва проводника (ЭВП) с использованием опытно-промышленной установки «УДП-4Г», изготовленной в «Научно-исследовательском институте высоких напряжений ТПУ» [109]. Нанопорошок является пирофорным, так как получен в среде аргона, поэтому в дальнейшем его пассивировали медленным окислением малыми добавками воздуха.

В работе использовали НПА фирмы «Alex», содержание металлического алюминия составляло 88 мас. %, присутствие оксидов и гидроксидов ~ 6 мас. %, а общее содержание ад- и абсорбированных газов ~ 6 мас. %.

Другие металлические примеси, а именно железо, марганец и медь не превышает 0,3 мас. % [110]. Свойства нанопорошка алюминия представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физические и химические свойства НПА [109]

Характеристика	Данные
Внешний вид и цвет	порошок серого цвета
Насыпная плотность, г/см ³	1–1,2
Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, $S_{уд.}$; м ² /г	15,5
Точка плавления, °С	640
Средний размер по поверхности, нм	136

НПА представляет собой серый порошок без металлического блеска со сферической формой частиц. С помощью дифференциального термического анализа были рассчитаны параметры химической активности: температура начала окисления ($t_{н.о.}$) 400 °С; степень окисленности (α) 47,3 %; максимальная скорость окисления ($\nu_{ок}$) 0,19 мас. % / °С; удельный тепловой эффект (ΔH) 8,8 кДж/г.

2.5 Методика приготовления смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала

Для приготовления исходной экзотермической смесей использовали порошки пентаоксидов ванадия, ниобия и тантала, а также нанопорошок алюминия (рисунок 2.7).

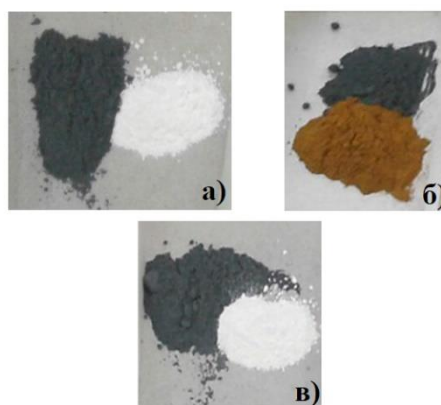


Рисунок 2.7 – Фотографии исходных смесей нанопорошка алюминия:

а) с пентаоксидом тантала; б) с пентаоксидом ванадия; в) с пентаоксидом ниобия

Для исследования конечных продуктов сгорания готовились несколько партий образцов массой 4 г, которые в дальнейшем подвергались синтезу. Масса исходной смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия была 2 г. Для каждого мольного соотношения испытывали не менее 4 образцов форме навески. После взвешивания порошков на аналитических весах (Hiighland HCB123), а затем готовые порошки смешивали механическим способом в сухом виде до однородного цвета. С целью выравнивания распределение добавок (Nb_2O_5 и Ta_2O_5) по всему объёму образца, смеси просеивались через сито с размером ячейки 200 мкм.

Таблица 2.5 – Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия (НПА) с пентаоксидом ниобия

Номер образца, №	Масса НПА Al, г	Масса порошка Nb_2O_5 , г	Соотношение НПА Al : Nb_2O_5 , мольное
1	1,60	2,40	2:1
2	2,06	1,94	3:1
3	2,64	1,36	4:1
4	2,80	1,20	5:1
5 - NP Al	0,00	4,00	-

Таблица 2.6 – Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

Номер образца, №	Масса НПА Al, г	Масса порошка Ta_2O_5 , г	Соотношение НПА Al : Ta_2O_5 , мольное
1	0,44	3,57	2:1
2	0,62	3,38	3:1
3	0,79	3,21	4:1
4	0,93	3,06	5:1
5 - NP Al	0,00	4,00	-

Массы образцов (таблица 2.5, таблица 2.6, таблица 2.7) подбирались таким образом, чтобы горение смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала было устойчивым с достаточным количеством продуктов

сгорания, для проведения последующих анализов. Затем готовые смеси свободно насыпались в форме конуса на подложку из нержавеющей стали.

Таблица 2.7 – Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия

Номер образца, №	Состав образца, мас. части		Соотношение НП Al:Me ₂ O ₅ , мольное
	Масса порошка НП Al, г	Масса порошка V ₂ O ₅ , г	
1	0,516	1,484	2:1
2	0,774	1,226	3:1
3	1,032	0,968	4:1
4	1,290	0,710	5:1

2.6 Методика синтеза сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала

Для получения конечных продуктов горения в воздухе были использованы смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала массой 4 г. Готовые взвешенные смеси свободно насыпали на металлическую подложку из нержавеющей стали, придавая образцам коническую форму. Процесс горения навесок проводили в одинаковых условиях чтобы в дальнейшем сравнить результаты [111, 112].

При визуальном наблюдении был определен процесс горения смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала, который проходил в одну или две стадии, в зависимости от выбранного состава горячей смеси.

Первая стадия (рисунок 2.8, а) наблюдается при распространении тепловой волны на поверхности образца от точки воспламенения к периферии образца. В зоне минимального отвода, а именно в центре образца, температура самопроизвольно увеличивается и наблюдается яркое свечение – вторая стадия.

После того как основная часть металла прореагировала образец медленно остывал на воздухе (рисунок 2.8, б).

В случае твердых фаз, необходимо предварительно измельчить образец до порошкообразного состояния. Это необходимо для более точного считывания значений температур образца.

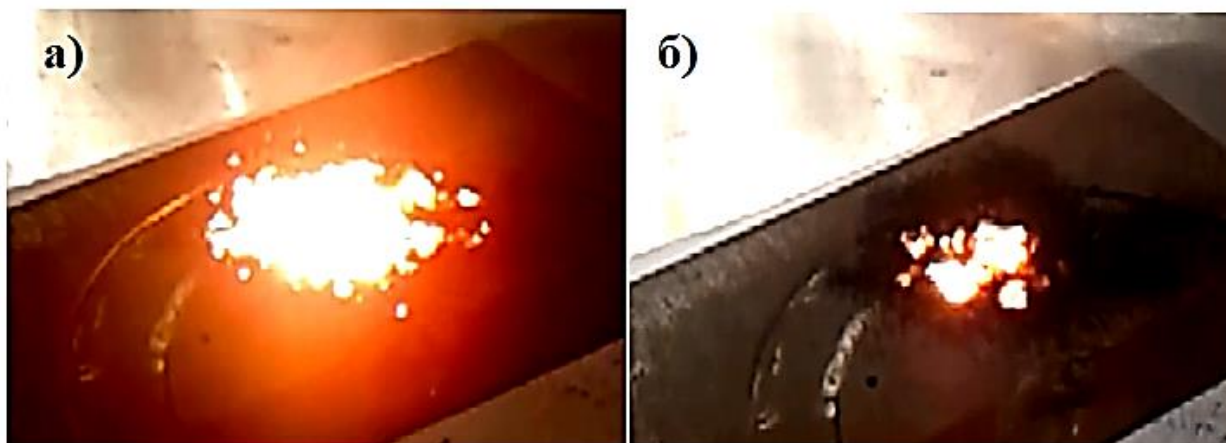


Рисунок 2.8 – Фотографии процесса горения нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе:

а – первая стадия (высокотемпературная), б – вторая стадия (низкотемпературная)

2.7 Методика приготовления и синтеза сжигания прессованных образцов в среде жидкого азота

Смеси НПА с пентаоксидами ниобия и тантала для прессования брали с соотношениями: НПА $Al : Nb_2O_5 = 3:1$ и НПА $Al : Ta_2O_5 = 4:1$, так как в данных образцах выход нитридов ниобия и тантала был максимальным (таблица 2.8).

Смешивание подготовленных смесей проводили также механическим способом – растирание смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала на кальке [113-117].

Таблица 2.8 – Массовое соотношение компактированных образцов

№ образца	Состав образца, мас.части				Соотношение НПА $Al:Me_2O_5$, мольное
	Масса порошка НПА Al , г	Масса порошка Nb_2O_5 , г	Масса порошка Ta_2O_5 , г	Масса порошка V_2O_5 , г	
2	2,64	1,36	-	-	3:1
3	0,79	-	3,21	-	4:1

Из полученной смеси были сформированы цилиндрические образцы высотой 6-8 мм и диаметром 30 мм. Образец формировался в стальной пресс-форме.



Рисунок 2.9 – Фотографии процесса зажигания и горения таблетки в жидком азоте: а – инициирование горения в воздухе; б – горение в жидком азоте

Горение компактированного образца в воздухе инициировали с помощью лазерной указки L-B015 и сбрасывали в ёмкость с жидким азотом. Горение образца продолжалось в газовом пузыре без контакта с жидким азотом (рисунок 2.9). При этом образовывался легко разрушаемый каркас из тугоплавких нитридов, а продукты сгорания НП Al в результате кипения азота в порах образца удаляются из каркаса нитрида и оседают на дне ёмкости с жидким азотом. После окончания процессов с выделением теплоты продукты сгорания смачиваются жидким азотом и стабилизируются.

Горение [118] протекало в 2 стадии. Первая стадия происходила в воздухе и представляла собой распространение волны горения по боковой поверхности с образованием сплошного горящего кольца и перемещением фронта горения вглубь образца.

Затем образец сбрасывали в жидкий азот, и горение переходило в следующую стадию, в результате которой достигалась максимальная температура. Самопроизвольное быстрое увеличение температуры, сопровождается увеличением интенсивности свечения, и соответствует тепловому взрыву. После достижения тепловыделения и максимальной температуры интенсивность излучения снижалась: происходило остывание продуктов сгорания в среде жидкого азота.

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ВОЗДУХЕ

3.1 Введение к главе 3

Термодинамические функции, или по-другому, термодинамические потенциалы – характеристические функции в термодинамике, убыль которых в равновесных процессах, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе [119-122]. Такие потенциалы помогают преобразовывать выражения, в которые входят основные термодинамические переменные и тем самым выразить такие «трудно наблюдаемые» величины, как количество теплоты, энтропию, внутреннюю энергию через измеряемые величины – температуру, давление и объем, и их производные [123, 124].

Химическая термодинамика [125-130] является частью классической термодинамики, описывающей в обобщенном виде преобразование того или иного вещества, поэтому далее рассмотрим влияние энергии на формирование нитридов.

3.2 Термодинамический расчет формирования нитридов V группы

Тепловой эффект рассчитывается на экспериментальных данных. Зная следствие закона Гесса, рассчитываем тепловой эффект реакций, протекающих в воздухе: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum n\Delta H_{\text{исх}} - \sum n\Delta H_{\text{прод}}, \quad (3.1)$$

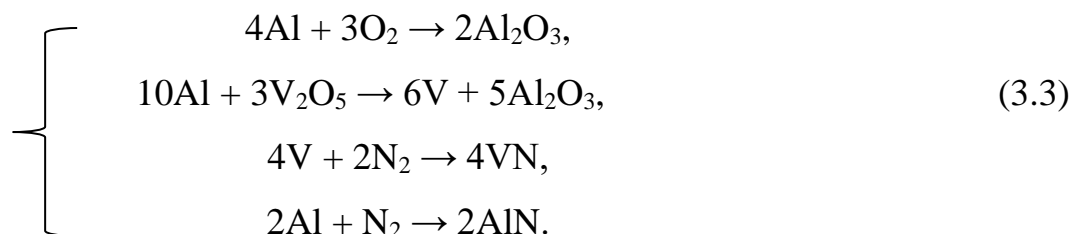
где $\Delta H_{\text{исх}}$ – энтальпия исходных веществ, Дж/моль; $\Delta H_{\text{прод}}$ – энтальпия конечных продуктов, Дж/моль; n – стехиометрический коэффициент.

Энтальпию образования нитрида ванадия рассчитываем по формуле:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H + C_p \cdot (T_2 - T_1), \quad (3.2)$$

где ΔH – суммарная энтальпия системы уравнений реакций, C_p – молярная теплоемкость системы уравнений реакций, T – температура.

Составляем систему уравнений реакций для получения нитрида ванадия:



При стандартных условиях и температуре $T = 298$ К рассчитываем тепловой эффект системы уравнений реакций (3.3) пользуясь данными таблицы 3.1.

Таблица 3.1 – Значения стандартных удельной теплоемкостей, энтальпий и энтропий [131]

Вещество	Удельная теплоемкость C_p^0 , Дж/моль·К	Энтальпия ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Энтропия S_{298}^0 , Дж/моль·К
$V_{(T)}$	24,9	0	28,9
$V_2O_5_{(T)}$	127,7	-1552	131,0
$Nb_{(T)}$	24,6	0	36,6
$Nb_2O_5_{(T)}$	132,09	-1898	137,2
$Ta_{(T)}$	25,39	0	41,5
$Ta_2O_5_{(T)}$	134,8	-2047	143,1
$O_{2(T)}$	29,37	0	205,04
$N_{2(T)}$	29,12	0	191,5
$Nb_2N_{(T)}$	67,0	-249	79,0
$TaN_{(T)}$	42,7	-252,7	41,9
$VN_{(T)}$	38,0	-218	37,3
$Al_{(T)}$	24,35	0	28,34
$Al_2O_3_{(T)}$	79,04	-1675,7	50,92
$AlN_{(T)}$	30,1	-318	20,2

Молярную теплоемкость C_p рассчитываем по формуле:

$$C_p = \sum j \cdot C_{p(\text{прод})} - \sum i \cdot C_{p(\text{исх})}, \quad (3.4)$$

где $C_{p(\text{прод})}$, $C_{p(\text{исх})}$ – молярная теплоемкость конечных и исходных продуктов, j , i – стехиометрические коэффициенты.

Вычисляем C_p системы уравнений реакций:

$$C_p = (2 \cdot 79,04 + 6 \cdot 24,9 + 5 \cdot 79,04 + 4 \cdot 38,0 + 2 \cdot 30,1) - (4 \cdot 24,35 + 3 \cdot 29,37 + 10 \cdot 24,35 + 3 \cdot 127,7 + 4 \cdot 24,9 + 2 \cdot 29,12 + 2 \cdot 24,35 + 29,12) = -132,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Рассчитываем энтальпию:

$$\begin{aligned} \Delta H = & (2 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 6 \cdot \Delta H_{\text{V}(\text{т})} + 5 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 4 \cdot \Delta H_{\text{VN}(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{AlN}(\text{т})}) - \\ & (4 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{O}_2(\text{г})} + 10 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{т})} + 4 \cdot \Delta H_{\text{V}(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{N}_2(\text{г})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + \\ & \Delta H_{\text{N}_2(\text{г})}) = (2 \cdot (-1675,7) + 5 \cdot (-1675,7) + 4 \cdot (-218) + 2 \cdot (-318)) - (3 \cdot (-1552)) = \\ & -8581,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\Delta H_{T_2} = -8581900 + (-132,89 \cdot (2473 - 298)) = -8879935,7 \text{ Дж/моль}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса системы термохимических реакций (3.3) используем формулу:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_{T_2} - T \Delta S, \quad (3.5)$$

где энтальпию ΔH_{T_2} рассчитывали по формуле (3.2), а энтропию ΔS находим по значениям стандартных энтропий, пользуясь системой уравнений (3.3):

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.6)$$

Получаем:

$$\Delta S = (-132,89) \cdot \ln\left(\frac{2473}{298}\right) = -281,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

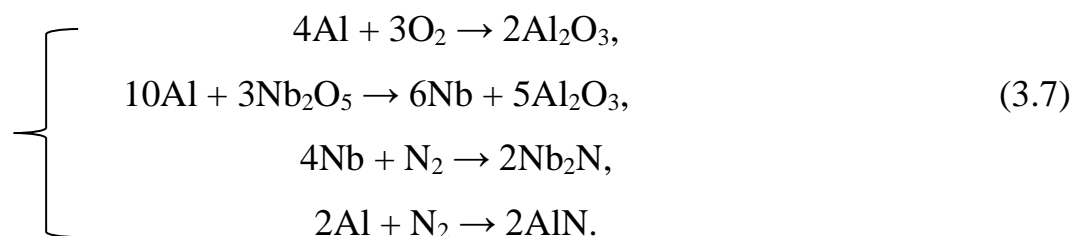
Воспользуемся изменениями энтальпии и энтропии, рассчитанными для данной системы уравнений, находим энергию Гиббса по уравнению (3.5):

$$\Delta G = -8879935,7 - (2473 \cdot (-281,2)) = -8175528 \text{ Дж/моль}.$$

При этом величину энергии Гиббса необходимо перевести из Дж в кДж, поскольку значение ΔG обычно измеряют в кДж. Поэтому энергия Гиббса составила $-8175,5$ кДж.

Согласно полученному результату при температуре 2473 К процесс формирования нитрида ванадия возможен, так как $\Delta G < 0$ что указывает на самопроизвольное протекание процесса.

Составляем систему уравнений реакций для получения нитрида ниобия:



Вычисляем C_p для системы уравнений реакций (3.7):

$$C_p = (2 \cdot 79,04 + 6 \cdot 24,6 + 5 \cdot 79,04 + 4 \cdot 67,0 + 2 \cdot 30,1) - (4 \cdot 24,35 + 3 \cdot 29,37 + 10 \cdot 24,35 + 3 \cdot 132,09 + 4 \cdot 24,6 + 29,12 + 2 \cdot 24,35 + 29,12) = -135,27 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Рассчитываем энтальпию используя формулу (3.1):

$$\begin{aligned} \Delta H = & (2 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 6 \cdot \Delta H_{\text{Nb}(\text{т})} + 5 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Nb}_2\text{N}(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{AlN}(\text{т})}) - \\ & (4 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{O}_2(\text{г})} + 10 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{т})} + 4 \cdot \Delta H_{\text{Nb}(\text{т})} + \Delta H_{\text{N}_2(\text{г})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + \\ & \Delta H_{\text{N}_2(\text{г})}) = (2 \cdot (-1675,7) + 5 \cdot (-1675,7) + 2 \cdot (-249) + 2 \cdot (-318)) - (3 \cdot (-1898)) = \\ & -7169,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Энтальпию образования нитрида ниобия рассчитываем по формуле (3.2):

$$\Delta H_{T_2} = -7169900 + -135,27 \cdot (2473 - 298) = -7464112 \text{ Дж/моль}.$$

Находим энтропию для системы уравнения реакций (3.6):

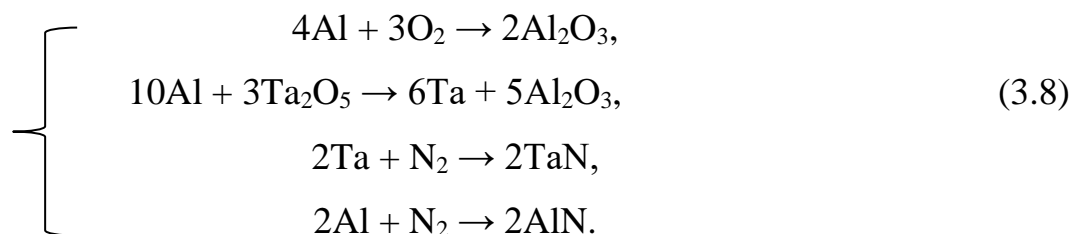
$$\Delta S = (-135,27) \cdot \ln\left(\frac{2473}{298}\right) = -286,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Для расчета изменения энергии Гиббса системы термодимических реакций используем формулу (3.5):

$$\Delta G = \Delta H_{T_2} - T\Delta S = -7464112 - (2473 \cdot (-286,2)) = -6756339 \text{ Дж} \rightarrow -6756,3 \text{ кДж/моль}.$$

Полученный результат показывает, что при температуре 2473 К процесс может протекать самопроизвольно, так как $\Delta G < 0$.

На основе значений стандартных величин можно рассчитать энтальпию реакций для системы уравнений формирования нитрида тантала. Составляем систему уравнений для образования нитрида тантала:



Находим C_p для системы уравнений реакций (3.8):

$$C_p = (2 \cdot 79,04 + 6 \cdot 25,39 + 5 \cdot 79,04 + 2 \cdot 42,7 + 2 \cdot 30,1) - (4 \cdot 24,35 + 3 \cdot 29,37 + 10 \cdot 24,35 + 3 \cdot 134,8 + 2 \cdot 25,39 + 29,12 + 2 \cdot 24,35 + 29,12) = -139,91 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Рассчитываем энтальпию используя формулу:

$$\begin{aligned} \Delta H = & (2 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 6 \cdot \Delta H_{\text{Ta}(\text{т})} + 5 \cdot \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{TaN}(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{AlN}(\text{т})}) - \\ & (4 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{O}_2(\text{т})} + 10 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + 3 \cdot \Delta H_{\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Ta}(\text{т})} + \Delta H_{\text{N}_2(\text{т})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{Al}(\text{т})} + \\ & \Delta H_{\text{N}_2(\text{т})}) = (2 \cdot (-1675,7) + 5 \cdot (-1675,7) + 2 \cdot (-252,7) + 2 \cdot (-318)) - (3 \cdot (-2047)) = \\ & -6730,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Энтальпию образования нитрида ниобия рассчитываем по формуле:

$$\Delta H_{\text{T}_2} = -6730300 + -139,91 \cdot (2473 - 298) = -7034604,2 \text{ Дж/моль}.$$

Находим энтропию для системы уравнения реакций:

$$\Delta S = (-139,91) \cdot \ln\left(\frac{2473}{298}\right) = -296,06 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Для расчета изменения энергии Гиббса системы термохимических реакций используем формулу:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{T}_2} - T \Delta S = -7034604,2 - (2473 \cdot (-296,06)) = -6302373 \text{ Дж} \rightarrow -6302,3 \text{ кДж/моль}.$$

Взаимодействие металлов с азотом являются менее экзотермическими процессами $\Delta H = -8870,1$, $-7464,2$ и $-7034,6$ кДж/моль соответственно, при образовании VN, Nb₂N и TaN.

В результате рассчитанных систем уравнений реакций (3.3, 3.7, 3.8) были рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, а также энергии Гиббса, которые представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Термодинамические параметры образования нитридов ванадия, ниобия и тантала при температуре $T = 2473$ К

Соединение	ΔH , кДж/моль	$-S$, Дж/моль·К	ΔG , кДж/моль
VN	- 8 870,1	1151,1	- 6 024,2
Nb ₂ N	- 7 464,2	948,8	- 5 117,8
TaN	- 7 034,6	938,1	- 4 714,6

Значение ΔG отрицательно, поэтому при температуре 2473 К самопроизвольное протекание процесса возможно. Отрицательные значения энтальпии ($\Delta H_{VN} = -8870$; $\Delta H_{Nb_2N} = -7464$; $\Delta H_{TaN} = -7034$ кДж/моль) говорят о том, что реакции в системе уравнений экзотермическая и протекает с выделением тепла. Согласно расчетам, процесс образования нитридов тугоплавких металлов характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса ($\Delta G_{VN} = -8175,5$; $\Delta G_{Nb_2N} = -6756,3$; $\Delta G_{TaN} = -6302,3$ кДж/моль), что указывает на возможность такого процесса с точки зрения термодинамики. Формирование нитридов ванадия, ниобия и тантала осуществляется по системе уравнений реакций (3.3, 3.7, 3.8) вполне возможно за счет прямого азотирования.

Таким образом, все рассчитанные значения энергии Гиббса реакций меньше нуля, что свидетельствует о том, что эти реакции термодинамически разрешены и потенциально возможны. Отрицательные суммарные значения энтальпии всех реакций указывает на экзотермичность процесса формирования нитридов элементов V группы при горении в смесях нанопорошка алюминия в воздухе.

3.3 Выводы по главе 3

1. Отрицательные значения энтальпии ($\Delta H_{VN} = -8870$; $\Delta H_{Nb_2N} = -7464$; $\Delta H_{TaN} = -7034$ кДж/моль) говорят о том, что реакции в системе уравнений экзотермическая и протекает с выделением тепла.

2. Отрицательные суммарные значения энтальпии всех реакций указывает на экзотермичность процесса формирования нитридов элементов V группы при горении в смесях нанопорошка алюминия с соответствующими пентаоксидами в воздухе.

3. Согласно расчетам, процесс образования нитридов тугоплавких металлов характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса ($\Delta G_{VN} = -8175,5$; $\Delta G_{Nb_2N} = -6756,3$; $\Delta G_{TaN} = -6302,3$ кДж/моль), что указывает на возможность такого процесса с точки зрения термодинамики.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДНЫХ ПОРОШКОВ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

4.1 Введение к главе 4

В работе [132] по этой тематике считали, что процесс образования нитрида алюминия в воздухе термодинамически запрещен. В этих реакциях не учитывался комплексный характер горения смесей порошков металлов, так как реакция является не двухкомпонентной и протекающей в изолированной системе (оксид металла + азот воздух), а многокомпонентной (оксид металла + нанопорошок алюминия + воздух) реакций, протекающей в открытой системе в изобарных условиях. В главе 3 были рассчитаны термодинамические параметры системы уравнений реакций образования нитридов элементов V группы синтезом сжигания в воздухе смесей. Теоретически доказано, что значения энергии Гиббса систем уравнений реакций формирования нитридов ванадия, ниобия и тантала отрицательны, и, таким образом, эти реакции термодинамически разрешены и экзотермичны.

В четвертой главе описано практическое исследование получения нитридов ванадия, ниобия и тантала синтезом сжигания в средах воздуха и жидкого азота смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала. На основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА) были рассчитаны четыре параметра активности смесей: температура начала окисления ($t_{н.о.}$, °C), степень окисленности (α , %), максимальная скорость окисления (v_{max} , мг/мин), удельный тепловой эффект (ΔH , Дж/г). Выход нитридов ванадия, ниобия и тантала в продуктах сгорания определяли с помощью рентгенофазового анализа.

4.2 Получение нитрида ниобия синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

4.2.1 Определение параметров активности термической смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

На основе данных дифференциального термического анализа (ДТА) была оценена реактивная способность смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия на основании четырех параметров активностей: температура начала окисления, $t_{н.ок.}$, °С; степень окисленности, α , %; максимальная скорость окисления, v_{max} , мг/мин; удельный тепловой эффект, ΔH , Дж/г.

Для оценки устойчивости к химическому воздействию компонентов и окислению были определены параметры благодаря термическому анализу. Ниже представлена термограмма образца №2, в котором выход нитрида ниобия был максимальным (рисунок 4.1).

Температуру начала окисления ($t_{н.ок.}$, °С) смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия определяли как точку пересечения двух касательных к линейным участкам ТГ зависимости и нанесенную на горизонтальную ось температур (температура начала окисления представлена в таблица 4.1).

С ростом содержания нанопорошка алюминия наблюдалось повышение температуры начала окисления ($T_{н.о.}$), исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (таблица 4.1), с 310 до 410 °С. При этом происходило увеличение степени окисленности с 26,06 до 40,69 % и максимальной скорости окисления с 0,03 до 0,18 мас. %.

Также, при анализе полученных данных было установлено закономерное увеличение удельного теплового эффекта смесей с 2960,06 до 5238,12 Дж/г при увеличении содержания нанопорошка алюминия в смесях.

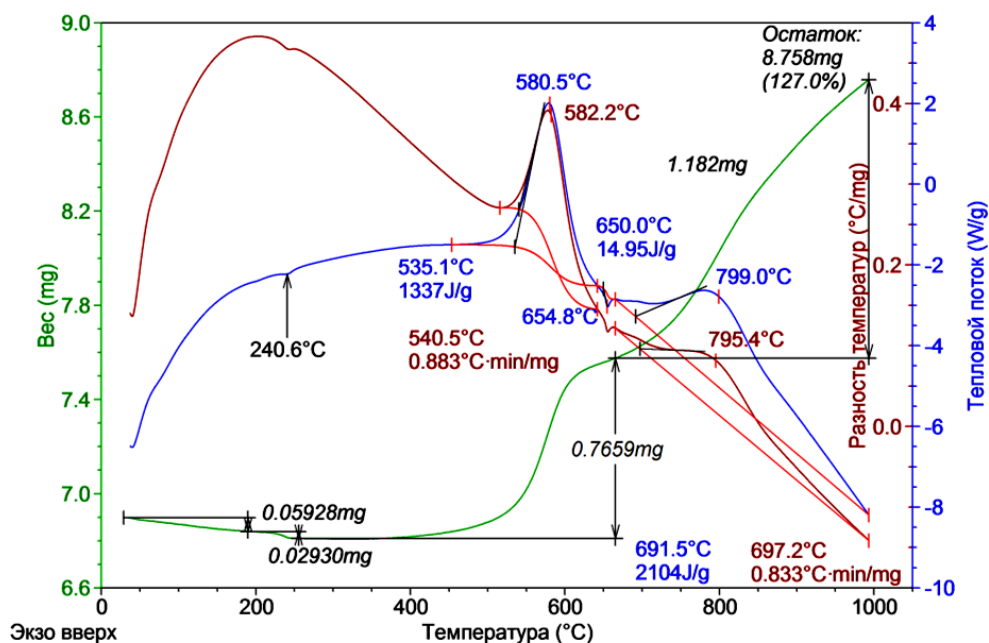


Рисунок 4.1 – Термограмма смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин, масса навески 8,758 мг, мольное соотношение навески НП Al:Nb₂O₅ = 3:1)

Таблица 4.1. – Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

№ образца	Соотношение НП Al:Me ₂ O ₅ мольное	T _{н.о.} , °C	α, %	V _{max} , мас. %/с	ΔH, кДж/г Al
0	-	445	53,7	0,025	6,7
1	2:1	310	26,06	0,03	2,9
2	3:1	400	31,64	0,08	3,4
3	4:1	330	46,50	0,19	6,1
4	5:1	410	40,69	0,18	5,2

Резкое увеличение массы по ТГ зависимости, связано с окислением ниобия и его азотированием в воздухе. Затем следует эндоэффект на ДТА зависимости и небольшая площадка на ТГ зависимости, связанный с плавлением алюминия. Далее на ТГ зависимости наблюдалось увеличение массы образца и экзоэффект на ДТА зависимости, связанный с окислением расплавленного алюминия и доокислением нитрида алюминия.

Исходя из рассчитанных данных параметров активности (таблица 4.1), температура начала окислительного процесса для всех смесей выше комнатной температуры и составляет более 400 °С, поэтому исследуемые смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия не пирофорны.

4.2.2 Структурное превращение нитрида ниобия Nb_2N в процессе сжигания нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе

Были проведены исследования по изучению фазового состава полученных продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия, с мольными соотношениями НП $Al : Nb_2O_5 = 2:1; 3:1; 4:1; 5:1$.

В образце №1 (рисунок 4.2), при содержании массового соотношения НП $Al : Nb_2O_5 = 2:1$, наблюдалось увеличение интенсивности рефлексов нитрида ниобия: 100%-ный рефлекс, который составил 30 %. В результате обработки данных рентгенофазового анализа в продуктах сгорания были идентифицированы следующие кристаллические фазы: Nb_2O_5 , $\alpha-Al_2O_3$ и Nb_2N .

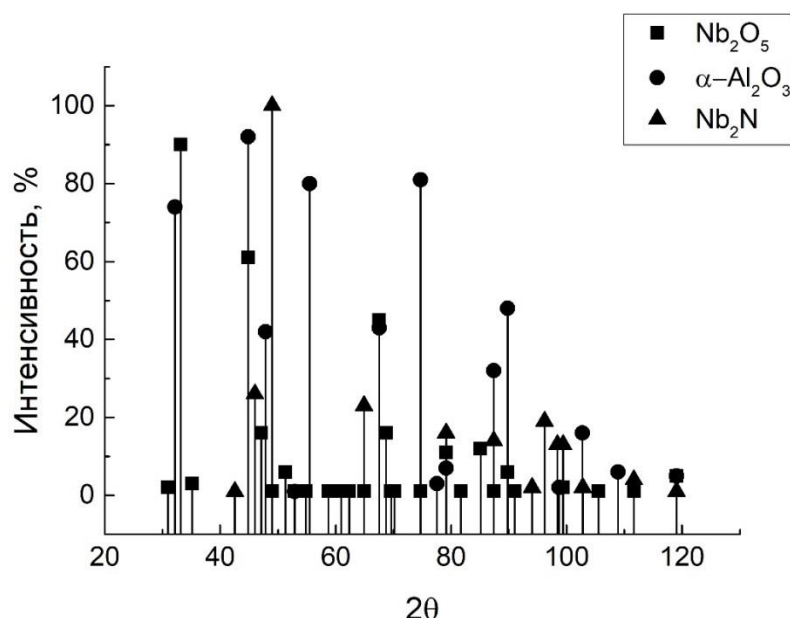


Рисунок 4.2 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (мольное соотношение НП $Al:Nb_2O_5 = 2:1$)

На рисунке 4.3 представлена штрих-рентгенограмма образца №2. Для определения кристаллических фаз данные были взяты из международной картотеки ASTM. При увеличении содержания нанопорошка алюминия в продуктах сгорания присутствуют кристаллические фазы Nb_2N , α - и γ - Al_2O_3 , Al (рисунок 4.3).

На штрих-рентгенограмме рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 100 % кристаллической фазы нитрида ниобия Nb_2N (международная картотека PDF № 391398). Экспериментально было показано, что при синтезе сжигания в воздухе нанопорошок алюминия восстанавливает пентаоксид ниобия, который взаимодействует с азотом воздуха, образуя кристаллический нитрид ниобия Nb_2N .

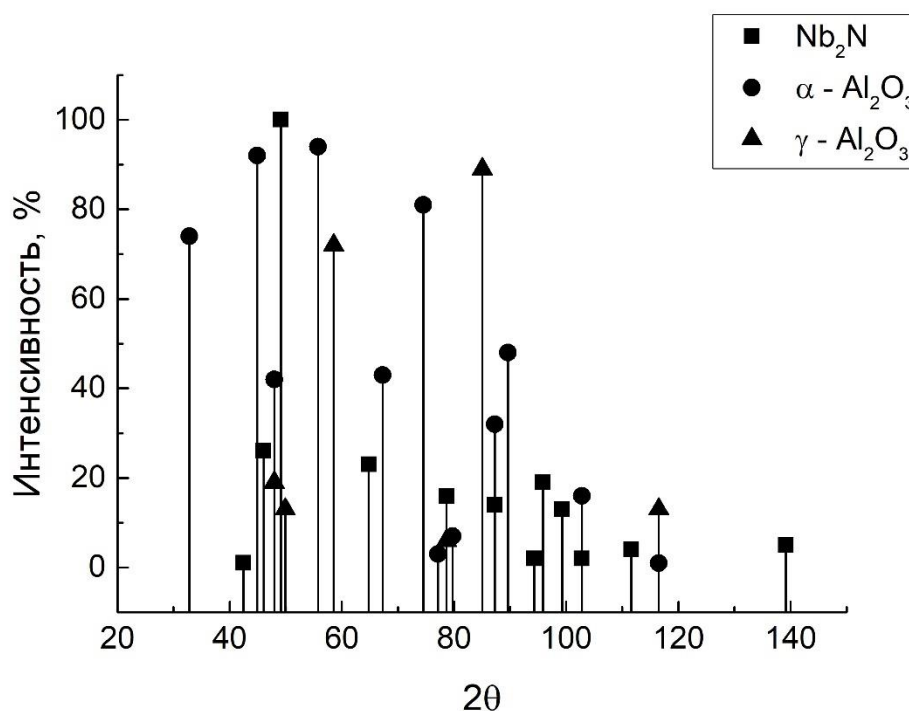


Рисунок 4.3 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (мольное соотношение НП $Al:Nb_2O_5 = 3:1$)

Согласно рентгенофазовому анализу выход нитрида ниобия в продукте сгорания смеси НП $Al:Nb_2O_5 = 3:1$ в мольном соотношении (при массе смесей НП $Al:Nb_2O_5 = 2,64:1,36$) достигал максимума и составил 47 % (таблица 4.2).

На штрих-рентгенограмме (рисунок 4.4, образец №3), в продуктах сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия с мольным соотношением 4:1, были обнаружены следующие соединения: $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al и Nb_2N .

По данной штрих-диаграмме рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 100 % кристаллической фазы нитрида ниобия Nb_2N . Выход данного нитрида ниобия в продукте сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия составил 36,70 %.

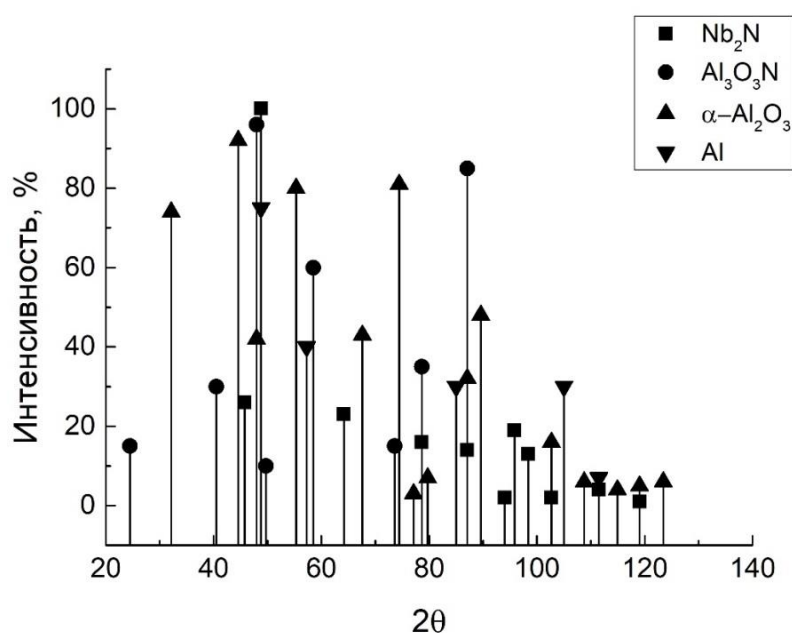


Рисунок 4.4 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (мольное соотношение НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 4:1$)

Штрих-диаграмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия с мольным соотношением 5:1 представлена на рисунке 4.5 (образец №4). Согласно рентгенофазовому анализу, выход нитрида ниобия Nb_2N достигал максимума и составил 32,9 %. В результате обработки данных РФА в продуктах сгорания образцов смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия были обнаружены следующие кристаллические фазы: $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al и Nb_2N . Состав продуктов сгорания изменялся в зависимости от содержания

нанопорошка алюминия в образце. Нитрид ниобия обнаруживается при содержании НП Al 18 мас. %.

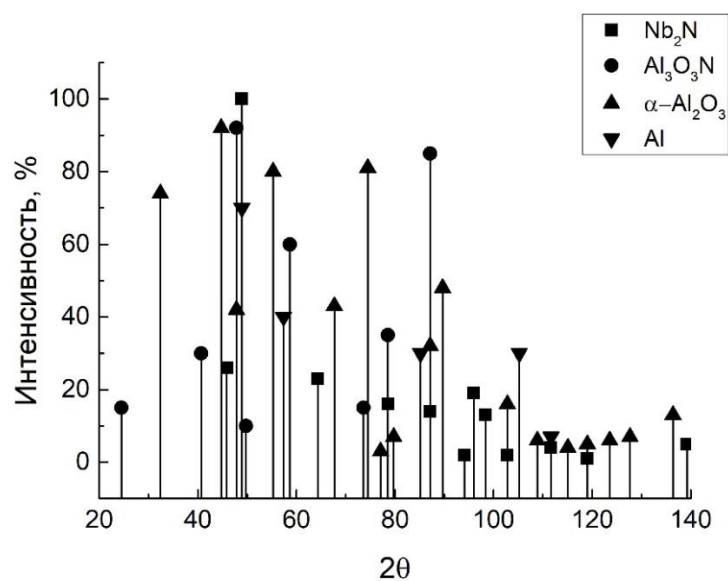


Рисунок 4.5 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (мольное соотношение НП Al:Nb₂O₅ = 5:1)

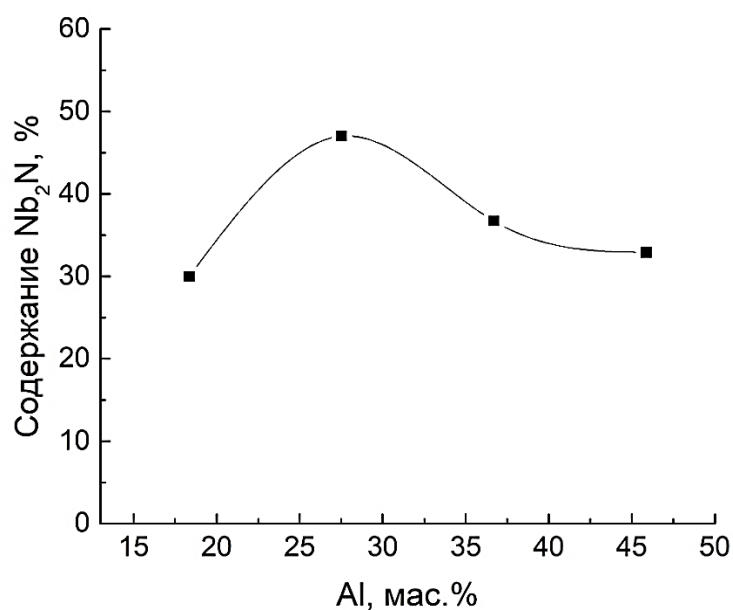


Рисунок 4.6 – Зависимость относительного выхода нитрида ниобия от содержания, введённого в исходную смесь нанопорошка алюминия

При этом с увеличением содержания нанопорошка алюминия в смеси с пентаоксидом ниобия происходит увеличение содержания нитрида ниобия в продуктах, достигая максимальный выход 47 % при 28 мас. % НП Al, при дальнейшем увеличении содержания НПА выход нитрида ниобия уменьшается.

Перерасчет массовой доли выхода нитридов металлов V группы вычисляли по формуле:

$$I (\%) = \frac{I_{MeN}^{100}}{\sum I_{фаз}^{100}}, \quad (4.1)$$

где I_{MeN} – интенсивность максимального рефлекса нитрида металла, $I_{фаз}$ – интенсивность максимальных рефлексов содержащих кристаллических фаз.

В таблице 4.2 приведены результаты рентгенофазового анализа выходов кристаллических фаз продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе.

Таблица 4.2 – Результат рентгенофазового анализа продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

Состав образца	Интенсивность max рефлекса фазы, %					
	Nb ₂ N	α-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	Al ₃ O ₃ N	Nb ₂ O ₅	Al
НП Al:Nb ₂ O ₅ (2:1)	30,00	11,54	-	-	27,90	-
НП Al:Nb ₂ O ₅ (3:1)	47,00	11,47	21,60	-	65,70	-
НП Al:Nb ₂ O ₅ (4:1)	36,70	37,90	30,50	32,7	-	26,72
НП Al:Nb ₂ O ₅ (5:1)	32,90	43,39	38,79	25,7	-	23,00

В работе для проведения исследования кристаллической структуры конечных продуктов сгорания, смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе, использовали растровый электронный микроскоп JSM-7500 FA фирмы «Jeol».

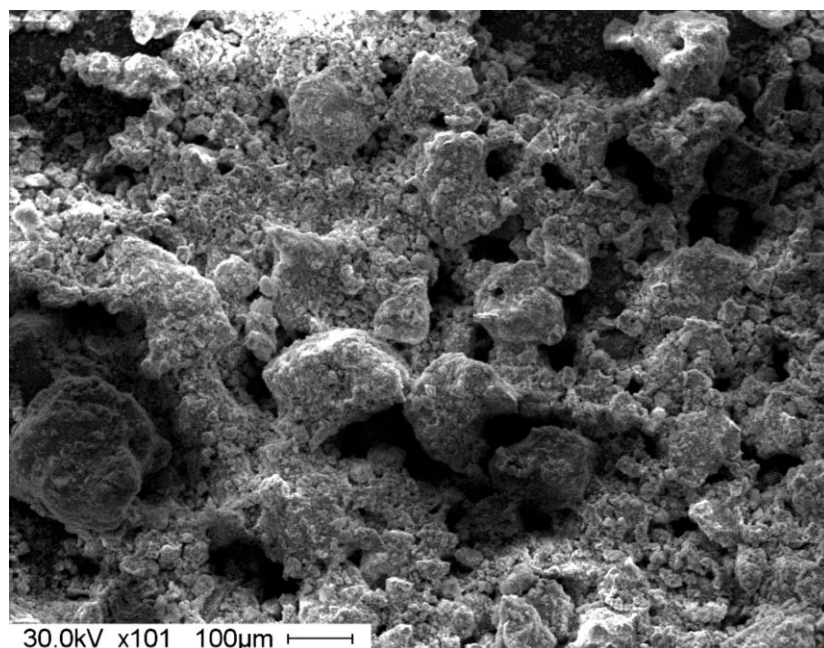


Рисунок 4.7 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом ниобия

Продукт горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия представляет собой спеки относительно гладкой поверхности и включает в себя рыхлые агломераты неправильной формы (рисунок 4.7). Сами спеки состоят из фрагментов размером менее 100 мкм. При небольшом увеличении видно, что основу продуктов горения составляют крупные агломераты с гладкой поверхностью, где частицы имеют выступы. Также следует отметить, что в данном продукте отсутствуют нитевидные частицы.

4.3 Получение тугоплавкого нитрида тантала синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

4.3.1 Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

Термоанализ исходных образцов смесей НПА с пентаоксидом тантала был получен с использованием установки «Термоанализатор STD Q600». Точность

измерения температуры составляет $0,001^{\circ}\text{C}$. Для изучения активности порошков используют четыре параметра активности, которые:

- температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$): характеристика термической стабильности порошков в воздухе может быть определена как температура начала роста массы образца;
- максимальная скорость окисления (v_{max}): характеристика интенсивности (скорости) массового роста и теплоотдачи при окислении;
- степень окисления (α): определяется для определенного температурного диапазона, характерного для степени перехода исходного порошка к продуктам окисления;
- удельный тепловой эффект (ΔH): характеристика количества тепловой эмиссии, связанная с ростом массы образца (т.е. с массой связанного кислорода и азота).

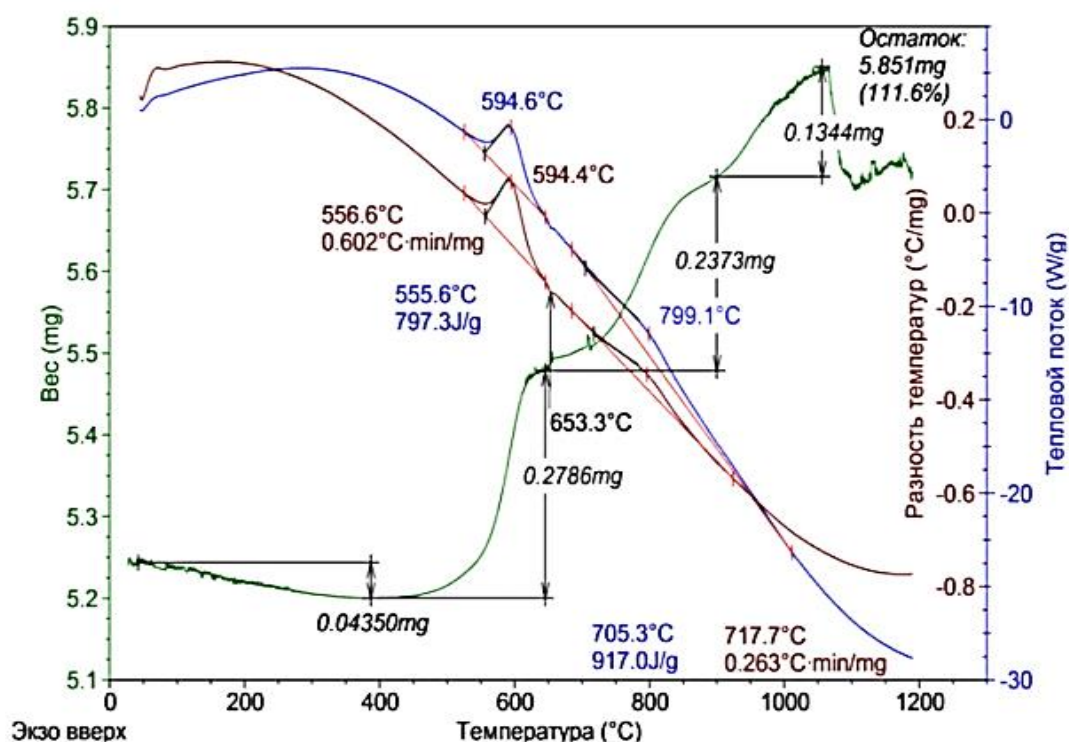


Рисунок 4.8 – Термограмма смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10°C , масса навески - 5,851 мг, мольное соотношение навески НП $\text{Al}:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 2:1$)

На рисунке 4.8 представлена термограмма образца №1 смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала, в котором выход нитрида тантала был максимальным. Температура, с которой начинается окисление образца, возрастает по сравнению с данными без каких-либо добавок.

Таблица 4.3 – Параметры активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

№ образца	Состав образца, мас. частей		T _{н.о.} , °C	α, %	V _{max} , мас. %/с	ΔH, кДж/моль Al
	НП Al, г	Ta ₂ O ₅ , г				
1	0,43	3,57	450	88,8	0,037	0,868
2	0,62	3,38	420	88,8	0,029	1,466
3	0,79	3,21	420	89,1	0,040	1,714
4	0,93	3,06	510	88,9	0,038	2,235

Все приготовленные смеси имели температуру окисления выше 400 °C. По мере увеличения содержания нанопорошка алюминия в смесях с пентаоксидом тантала наблюдается увеличение температуры начала окисления с 420 °C до 510 °C (таблица 4.3).

Максимальная скорость окисления является самой высокой для образца №3. Как видно из таблицы 4.3 значения максимальной скорости меняется в смесях пентаоксида тантала с увеличением добавки нанопорошка алюминия с 0,29 до 0,40 мас. %/с.

Степень окисления по сравнению с чистым образцом нанопорошка алюминия при температуре начала окисления 445 °C меньше чем в образцах, которые содержат добавку пентаоксида тантала. От первого и второго образца степень окисления уменьшается, а для третьего образца степень окисления возрастает до 89,1 %.

Удельный тепловой эффект минимален для образца № 1 и увеличивается с 1521,5 Дж/г до 6750 Дж/г. Тепловой эффект сгорания смеси нанопорошка

алюминия с пентаоксидом тантала возрастает с увеличением содержания нанопорошка алюминия.

4.3.2. Фазовый состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

Для определения фазового состава продуктов сгорания смесей НПА с пентаоксидом тантала использовали метод рентгенофазового анализа. На рисунке 4.9 представлена штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе, для которого выход полученного нитрида тантала максимальный.

Согласно РФА, рефлекс интенсивности 100% в конечном продукте сгорания смеси образца соответствует кристаллической фазе нитрида тантала TaN (международная картотека PDF № 260985).

Выход нитрида тантала, как показал опыт, максимален при мольном соотношении нанопорошка алюминия к пентаоксиду равном 2:1 (массовое соотношение НПА $Al : Ta_2O_5 = 0,43:3,57$) и составляет 40,7 % (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала по данным рентгенофазового анализа

Состав образца	Интенсивность 100 % рефлекса фазы			
	TaN	Ta	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅
НПА Al:Ta ₂ O ₅ (2:1)	40,7	33,5	49,9	15,2
НПА Al:Ta ₂ O ₅ (3:1)	39,0	29,0	34,5	29,0
НПА Al:Ta ₂ O ₅ (4:1)	34,7	24,7	34,4	50,4
НПА Al:Ta ₂ O ₅ (5:1)	33,1	23,1	29,1	21,1

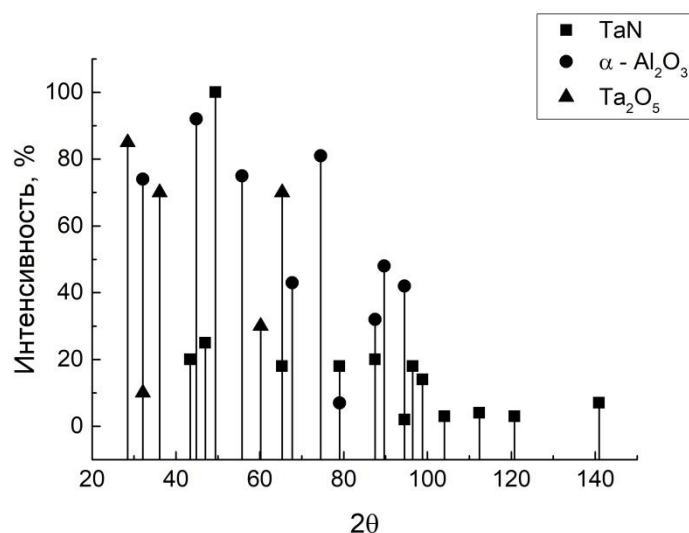


Рисунок 4.9 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al : Ta₂O₅ = 2:1)

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 4.10) продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала в мольном соотношении 3:1 (образец №2) были обнаружены следующие кристаллические фазы как корунд (α -Al₂O₃), пентаоксид тантала (Ta₂O₅) и нитрид тантала (TaN).

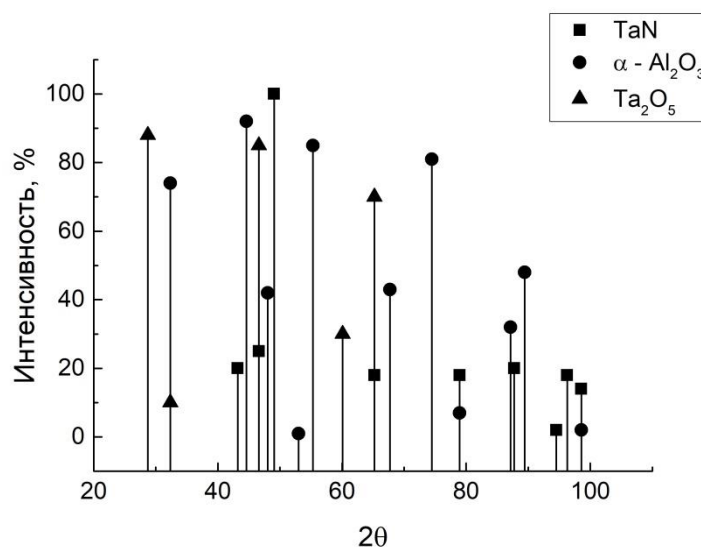


Рисунок 4.10 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al : Ta₂O₅ = 3:1)

По данной штрих-диаграмме рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 100 % кристаллической фазы нитрида тантала TaN. Выход данного нитрида тантала в продукте сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала составил 39 %.

На рисунке 4.11 представлена штрих-рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала с мольным соотношением 4:1 (образец №3).

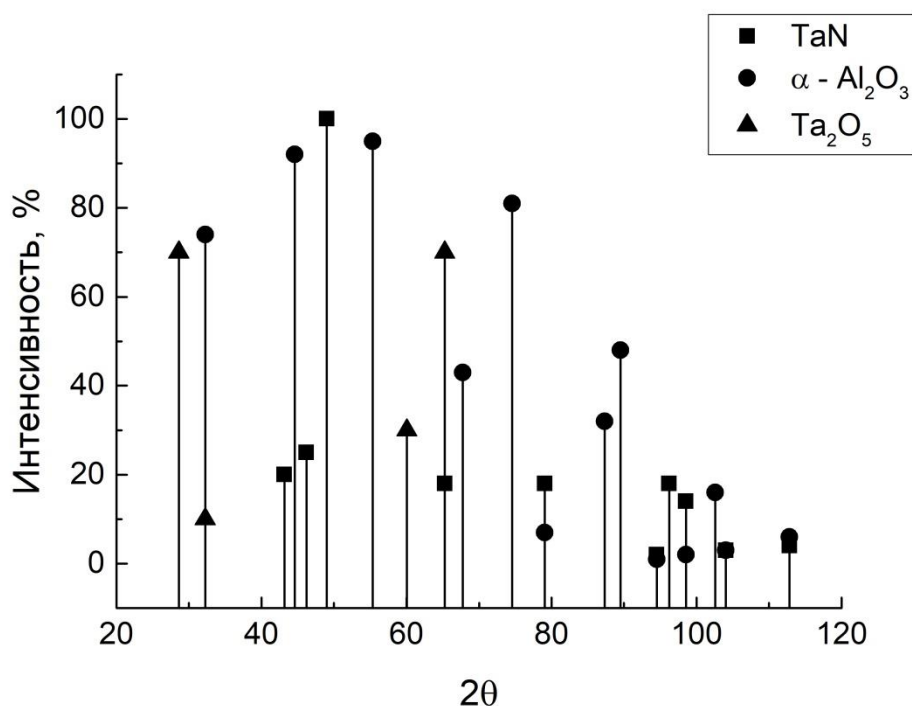


Рисунок 4.11 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al : Ta₂O₅ = 4:1)

Согласно рентгенофазовому анализу видно, что рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивности нитрида тантала, а выход в данном образце №3 составил 34,7 %. После обработки полученных данных рентгенофазового анализа были идентифицированы следующие кристаллические фазы: α-Al₂O₃, Ta₂O₅ и TaN.

На рисунке 4.12 представлена штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала с мольным соотношением 5:1 (образец №4).

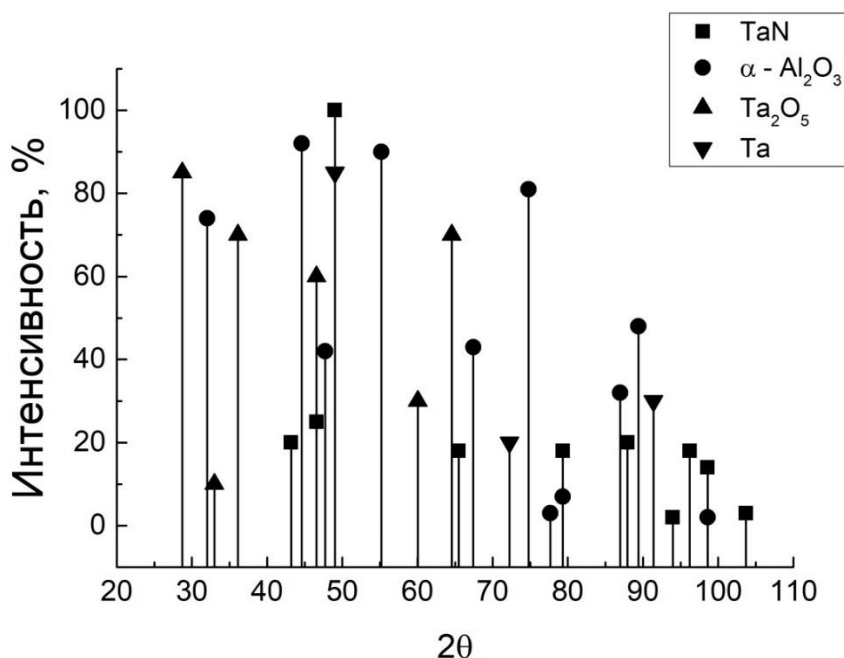


Рисунок 4.12 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al : Ta₂O₅ = 5:1)

Выход нитрида тантала согласно обработанным данным РФА при мольном соотношении нанопорошка алюминия к пентаоксиду тантала равном 5:1 составляет 33,1 %.

По данным рентгенофазового анализа продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала были обнаружены следующие кристаллические фазы: корунд (α -Al₂O₃), пентаоксид тантала (Ta₂O₅), металлический тантал (Ta) и нитрид тантала (TaN).

Нитрид тантала обнаруживается в продукте сгорания при содержании НП Al 15 мас. %.

Обнаружен максимальный выход нитрид тантала 40,7 % в образцах с содержанием нанопорошка алюминия 15 мас. %. Дальнейшее увеличение

количества, введённого в исходную смесь нанопорошка алюминия, уменьшает выход нитрида тантала.

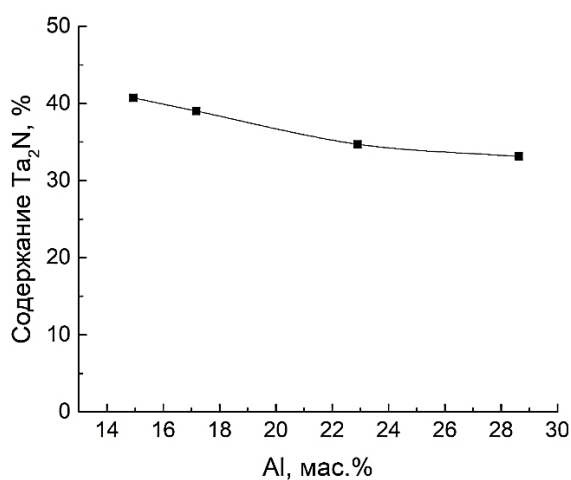


Рисунок 4.13 – Зависимость относительного выхода нитрида тантала от содержания, введённого в исходную смесь нанопорошка алюминия

Образующиеся при горении смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала продукты (рисунок 4.14) представляют собой крупные частицы более 20 мкм, на поверхности которых находятся рыхлые образования в виде агломератов размером менее 10 мкм. На отдельных участках поверхности частиц имеются выступы и гладкая поверхность.

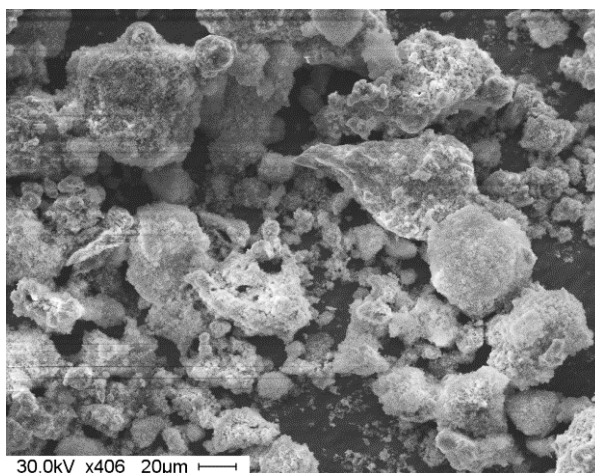


Рисунок 4.14 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом тантала

4.4 Получение нитрида ванадия синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия

Методика приготовления смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала, которая представлена в главе 2, отличается от методики приготовления смеси НПА с пентаоксидом ванадия.

Массы образцов подбирались таким образом, чтобы обеспечить устойчивое горение в воздухе, а также с достаточным количеством продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия для проведения последующих анализов. В таблице 4.5 представлен состав исходных смесей для синтеза сжигания в воздухе нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия.

Таблица 4.5 – Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия

№ образца	Состав образца, мас.части		Соотношение НП Al:Me ₂ O ₅ , мольное
	Масса порошка НП Al, г	Масса порошка V ₂ O ₅ , г	
1	0,516	1,484	2:1
2	0,774	1,226	3:1
3	1,032	0,968	4:1
4	1,290	0,710	5:1

Для получения нитридов ниобия и тантала стандартом являлась навеска смесей конической формы, но для смеси НПА с пентаоксидом ванадия такая форма не подходит для проведения синтеза сжигания в воздухе. Получить устойчивое горение образца удалось только при использовании плоской тонкой навески, т.е. навеска была представлена в виде ленты длиной $l = 25$ мм. Общая масса готовой навески составила 2 грамма.

В случае конической формы навески нитриды ниобия и тантала образовались из-за резкого увеличения температуры и скорости горения. При горении смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия в навеске формы

конус конечный продукт разлетался, и отобрать пробу для анализа было невозможно.

Продукты сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия имели черно-желтый цвет. В случае навеска в форме ленты, температура и скорость горения снизились, что способствовало сохранению продукта сгорания, фазовый состав которого в дальнейшем изучали.

На рисунке 4.15 представлена штрих-рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия с мольным соотношением НП $\text{Al}:\text{V}_2\text{O}_5 = 3:1$ была обнаружена только кристаллическая фаза AlV_2O_4 .

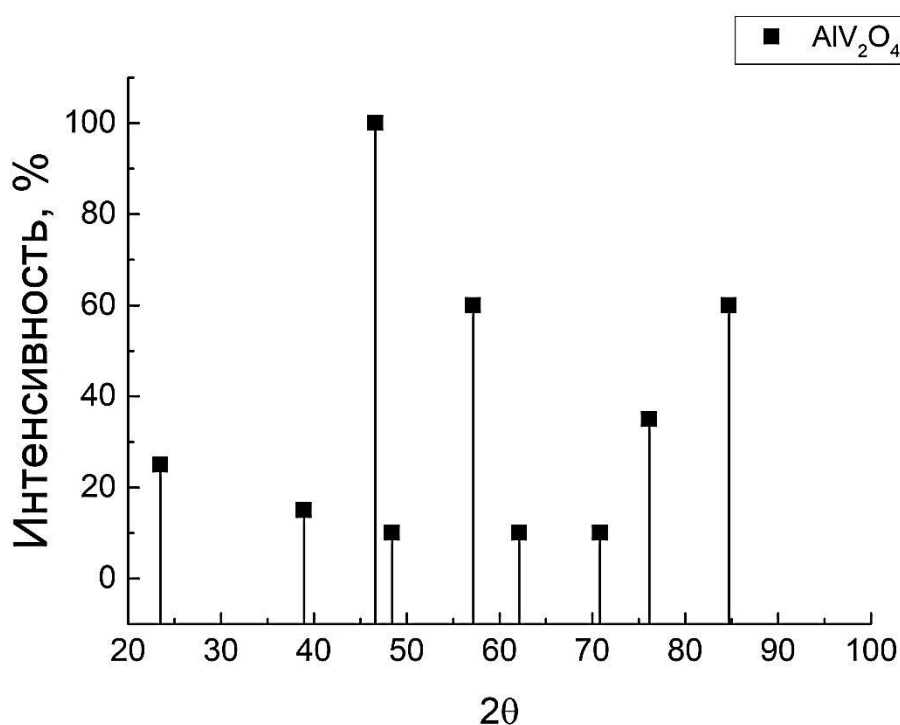


Рисунок 4.15 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия (мольное соотношение НП $\text{Al} : \text{V}_2\text{O}_5 = 3:1$)

В полученном продукте сгорания была идентифицирована кристаллическая фаза нитрида ванадия VN (рисунок 4.16).

При сгорании смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия с мольным соотношением НП $\text{Al}:\text{V}_2\text{O}_5 = 4:1$ продукт разлета имели состав Al_2O_3 , а

продукты, которые остались на стальной подложки – нитрид ванадия VN. Выход данного нитрида согласно рентгенофазовому анализу (рисунок 4.16) достигает $VN = 28,0 \%$.

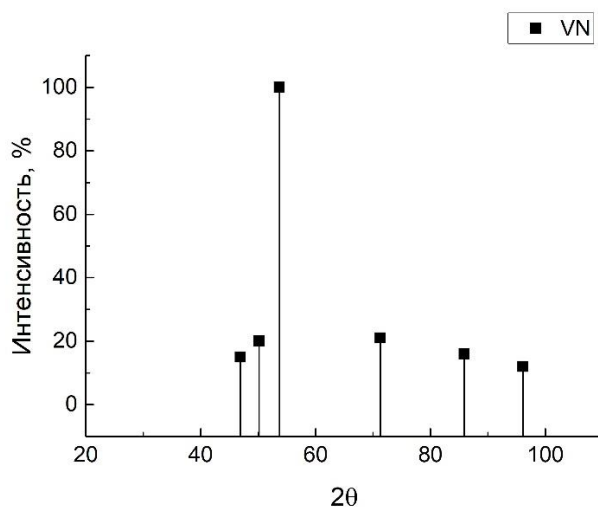


Рисунок 4.16 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия (мольное соотношение НП $Al:V_2O_5 = 4:1$)

На рисунке 4.17 продукт горения в воздухе нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия представляет собой крупные частицы с гладкой поверхностью, которые имеют ребра. На поверхности крупных частиц имеются бесформенные спеки характерным размером 4 мкм.

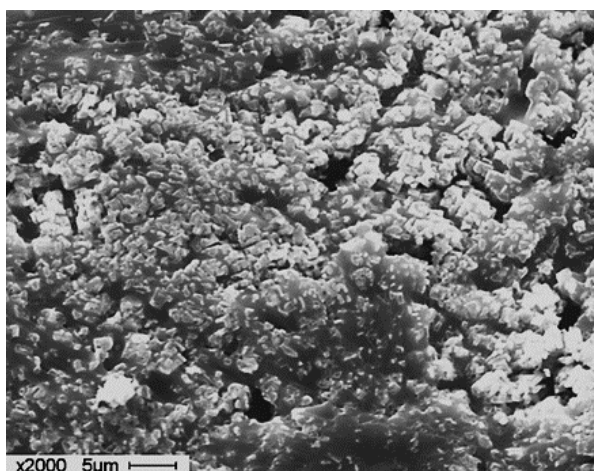


Рисунок 4.17 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом ванадия

Технология получения нитрида ванадия путем синтеза сжиганием в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия осложнена высокой скоростью сгорания.

4.5 Исследование фазового состава прессованных образцов синтезом сжигания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала в среде жидкого азота

Смеси НПА с пентаоксидами ниобия и тантала для прессования брали с соотношениями: НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 3:1$ и НП $\text{Al}:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 4:1$, так как в данных образцах выход нитридов ниобия и тантала был максимальным.

После того как исходные порошки были взвешены, приготовленную смесь смешивали механическим способом – растирание смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала на кальке. Готовая перемешанная смесь прессовалась в таблетки и в дальнейшем проводили синтез в жидком азоте.

4.5.1 Рентгенофазовые исследования компактного нитрида ниобия

Прессованный образец смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия с массовым соотношением НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2,06 : 1,94$ зажигали в воздухе и затем сбрасывали в сосуд с жидким азотом. Такой характер горения в газовом пузыре связан с относительно низкой его теплоёмкостью, которая составляет 29,1 Дж/моль·К. Штрих-рентгенограмма полученного образца представлена на рисунке 4.18.

Согласно рентгенофазовому анализу основным конечным продуктом в прессованной таблетке после синтеза в среде жидкого азота является кристаллическая фаза нитрида ниобия.

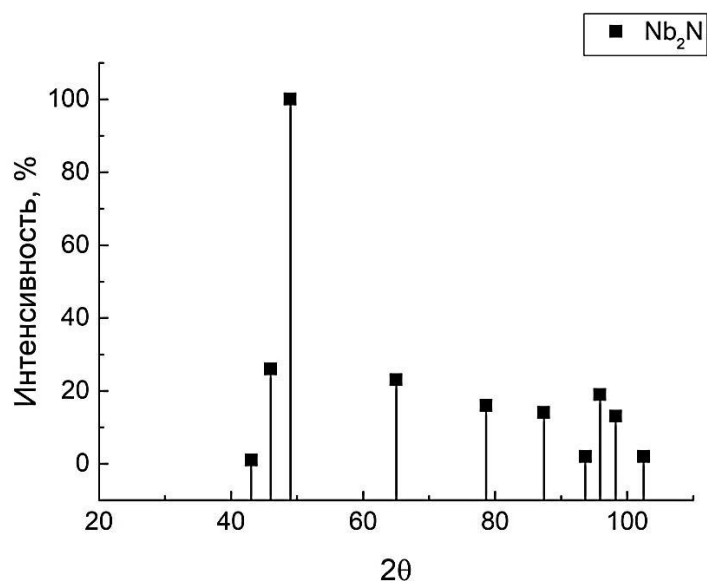


Рисунок 4.18 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в жидком азоте прессованного образца смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (с мольным соотношением НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 3:1$)

На штрих-рентгенограмме видно, что рефлекс интенсивностью 100 % соответствует кристаллической фазе нитрида ниобия Nb_2N и максимальный выход составляет 97 %.

Исходя, из данных исследования синтеза сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия и синтеза компактированного образца в среде жидкого азота видим, что выход полученный нитрид ниобия выше, когда получаем синтезом в среде жидкого азота, при этом навеска не содержит примесных фаз.

На рисунке 4.19 представлена микрофотография продукта сгорания в жидком азоте смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия. Из микрофотографии следует, что продукт не имеет рыхлости и представляет собой спек относительно гладкой поверхности, также видны границы неправильной формы, выступы (рисунок 4.19).

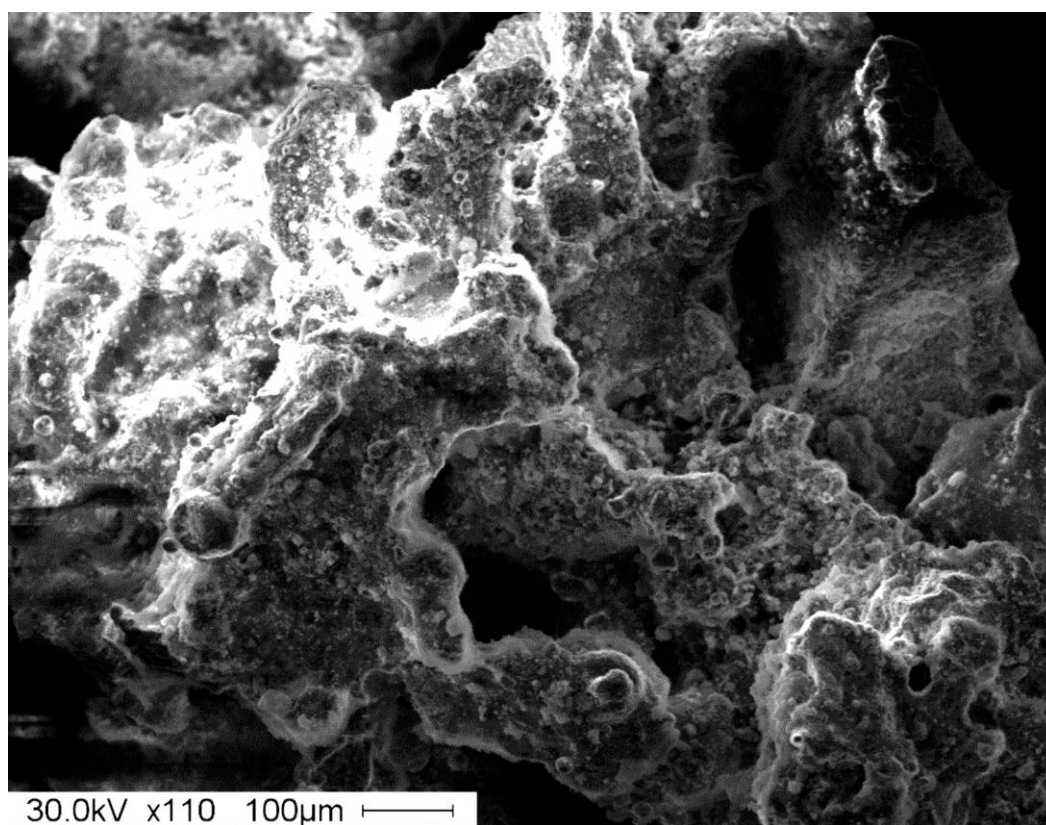


Рисунок 4.19 – Микрофотография продукта сгорания в среде жидкого азота нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

4.5.2 Рентгенофазовые исследования компактного нитрида тантала

Компактированный образец, максимальный выход которого был у образца №1 (мольное соотношение 2:1) полученного путем сжигания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала, зажигали в воздухе и затем сбрасывали в сосуд с жидким азотом.

Горение происходило в воздухе и представляло собой распространение тепловой волны горения по боковой поверхности прессованного образца с образованием сплошного горящего кольца, затем фронт горения перемещался вглубь образца. Затем компактированный образец сбрасывали в ёмкость с жидким азотом и горение переходило в следующую стадию, где достигалась максимальная температура.

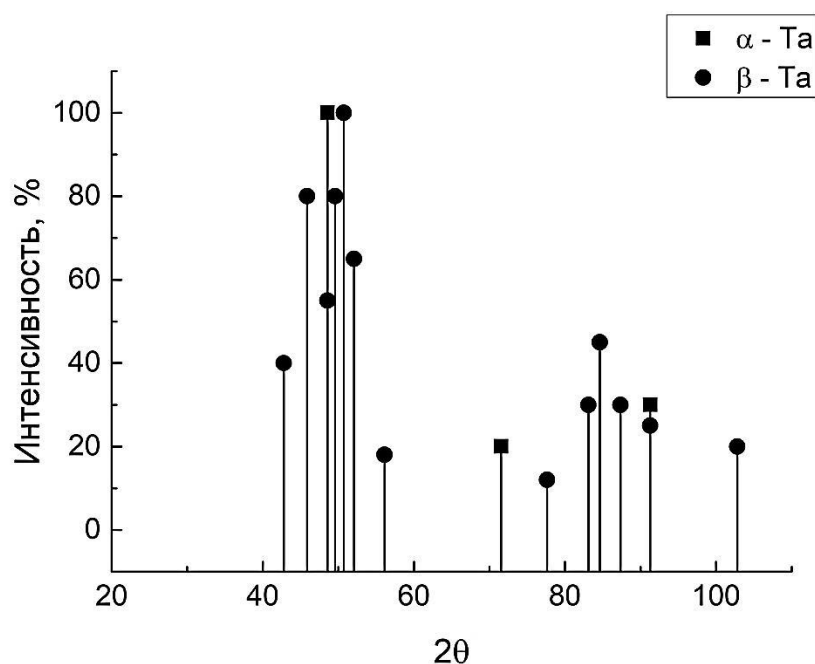


Рисунок 4.20 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в среде жидкого азота смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al:Ta₂O₅ = 4:1)

Самопроизвольное быстрое увеличение температуры сопровождается увеличением интенсивности свечения (это соответствует тепловому взрыву). После достижения тепловыделения и максимальной температуры интенсивность излучения снижалась, и происходило остывание продукта в среде жидкого азота.

Для изучения фазового состава полученного продукта сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала в среде жидкого азота исследовали рентгенофазовым анализом.

На рисунке 4.20 приведена штрих-рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала. Из штрих-рентгенограммы, взятой из международной картотеки PDF № 260985, следует что в полученном продукте сгорания были обнаружены α- и β-тантала (рисунок 4.20), но нитрид тантала в конечном продукте отсутствовал. Из-за недостаточной температуры горения, при сжигании смеси НПА с пентаоксидом тантала в жидком азоте, нитрид тантала не образовался.

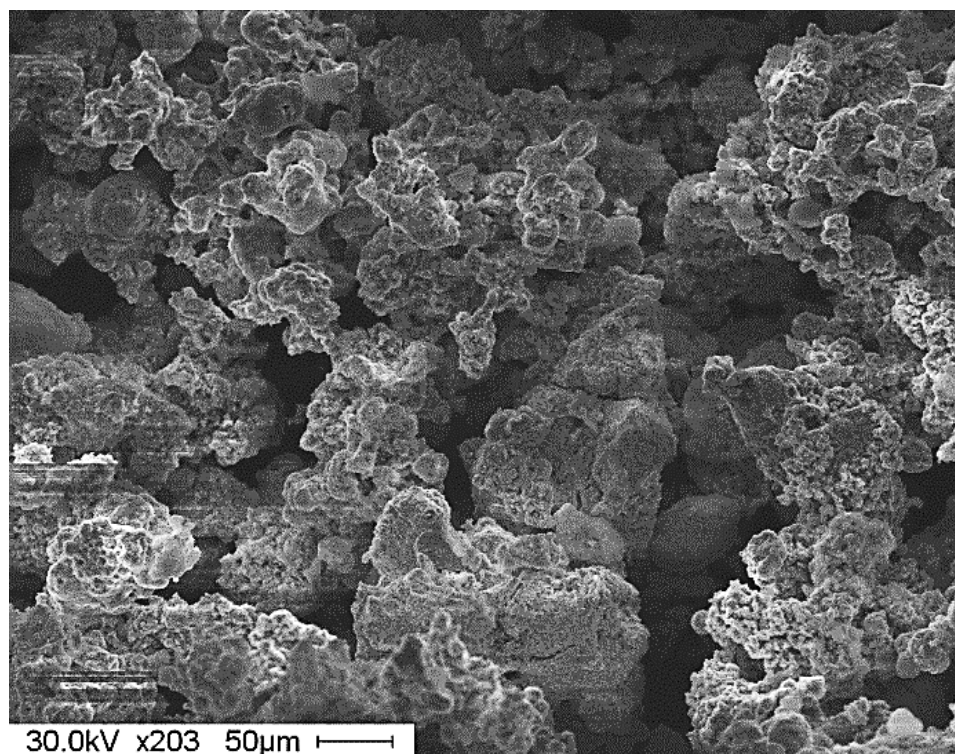


Рисунок 4.21 – Микрофотография продукта сгорания в среде жидкого азота нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

Продукт горения нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала представляет собой крупные спеченные частицы с неровными краями и в некоторых местах, на поверхности которых имеются мелкие агломераты 2-3 мкм. Также в продукте присутствуют сфероподобные структуры.

Экспериментально показано, что при синтезе сжигания в среде жидкого азота смеси НПА с пентаоксидом тантала в качестве конечного продукта стабилизируется металлический тантал. Из штрих-рентгенограммы следует, что рефлекс интенсивностью 100 % соответствует металлической фазе α -Ta и в перерасчете на содержание составляет 89,2 %, а содержание фазы β -Ta равно 10,7 %.

4.6 Выводы по главе 4

По результатам проведенных экспериментов сделаны следующие выводы:

1. Установлены оптимальные соотношения в смесях нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала для получения продуктов сгорания с высоким содержанием нитридов.

2. Определены параметры химической активности нанопорошка алюминия с пентаоксидами V группы. При увеличении нанопорошка алюминия в смесях приводит к увеличению степени окисленности, максимальной скорости окисления и теплового эффекта.

3. Установлено, что в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия содержание нитрида ниобия составляет максимальный выход 47 % при мольном соотношении НП $Al:Nb_2O_5 = 3 : 1$, а в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала составляет 40,7 % при мольном соотношении НП $Al:Ta_2O_5 = 2 : 1$, и в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия составляет 28 % при мольном соотношении НП $Al:V_2O_5 = 4:1$.

4. При синтезе сжиганием в жидком азоте компактированного образца смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия выход продукта сгорания нитрида ниобия достигает 97 %. Исходя из данных исследования синтеза сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия и синтеза компактированного образца в жидком азоте видим, что выход полученного нитрида ниобия выше, когда его получаем синтезом в среде жидкого азота, при этом навеска не содержит примесных фаз.

5. При синтезе сжиганием в среде чистого азота получены кристаллические фазы α - и β -Ta, выход которых составил α -Ta = 89,2 % и β - Ta = 10,7 %, а нитрид тантала не обнаружен.

6. Оптимальным методом получения нитрида ванадия является синтез сжигания в воздухе при этом масса навески не должна превышать 2 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее известным методом получения порошков нитридов металлов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Данный метод СВС или синтез горения заключается в сильной экзотермической реакции, т.е. в выделяющейся теплоте в одной зоне смеси, которой достаточно для распространения реакции на соседнюю зону. Важной тенденцией в развитии науки является стремление к минимизации расходов материальных, энергетических и других ресурсов.

В настоящей работе рассмотрены физико-химические основы получения тугоплавких нитридов металлов путем сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с соответствующими оксидами Периодической системы Д.И. Менделеева.

Смеси нанопорошка алюминия и промышленных порошков пентаоксидов ванадия, ниобия и тантала сжигали в воздухе. При этом процесс горения протекал в режиме теплового взрыва (2200 - 2400 °С). Такой синтез позволяет получать новые тугоплавкие материалы.

В синтезе сжиганием смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами элементов V группы в воздухе в конечных продуктах присутствуют кристаллические фазы нитридов ванадия, ниобия и тантала при этом в конечной навеске не образуется жидкой фазы.

В работе использовались современные экспериментальные методы исследования: дифференциальный термический анализ (для определения четырех параметров химической активности), электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ с использованием дифракции рентгеновского излучения (для определения фазового состава продуктов сгорания нанопорошка).

По проделанной диссертационной работе сделаны следующие выводы:

1. Теоретически доказано, что значения энергии Гиббса систем уравнений реакций формирования нитридов ванадия, ниобия и тантала отрицательны, и таким образом эти реакции термодинамически разрешены.

2. Экспериментально установлено, что максимальный выход нитридов в продуктах сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия осуществляется при массовом содержании нанопорошка алюминия 64 мас. %; с пентаоксидом ниобия при содержании 28 мас. %; с пентаоксидом тантала при содержании 15 мас. %.

3. Определено, что при горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала максимальный выход полученных нитридов составляет: $VN = 28 \%$, $Nb_2N = 47 \%$, $TaN = 40,7 \%$, а при сжигании состава нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в компактированном виде в жидком азоте выход нитрида ниобия приближался к 97 %.

4. При синтезе сжиганием в среде чистого азота получены кристаллические фазы α - и β -Ta, выход которых составил α -Ta = 89,2 % и β -Ta = 10,7 %, а нитрид тантала не обнаружен. Наиболее эффективным методом получения нитрида ниобия является синтез сжигания в среде чистого азота, а для нитридов ванадия и тантала в среде воздуха.

5. Установлено, что при горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала в продуктах сгорания содержатся кристаллические фазы – VN , Nb_2N , TaN , которые образуются при взаимодействии азота воздуха с участием нанопорошка алюминия как восстановителя.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

РФА – рентгенофазовый анализ

ДТА – дифференциальный анализ

НПА – нанопорошок алюминия

СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СВС-Аз- азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ПС – печной способ

ПХС – плазмохимический способ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ΔH – тепловой эффект

ΔS - энтропия

ΔG – энергия Гиббса

$T_{н.о.}$ – температура начала окисления

α – степень окисленности

v_{max} – максимальная скорость окисления

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. **Чудинова А.О.** Синтез нитрида ниобия в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия / **А.О. Чудинова**, А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, Е.А. Беспалова, Атулия Манурадж // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329, № 11. – С. 97-102.

2. **Чудинова А.О.** О механизме химического связывания азота воздуха в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с оксидом тантала / **А.О. Чудинова**, А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, С.В. Спесивцева, Джин Чун Ким // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329, № 12. – С. 114-121.

3. Роот Л.О. Фазовый состав керамических порошков, синтезированных сжиганием нанопорошка алюминия в воздухе, с ростом массы образцов / Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, Т.В. Коновчук, **А.О. Чудинова**, Д.Н. Черепанова, А.П. Ильин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2020. – № 1-2. – С. 10-13.

4. **Чудинова А.О.** Исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония / С.В. Матренин, А.В. Мостовщиков, Ю.А. Мировой, **А.О. Чудинова** // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 2. – С. 184-192.

Другие публикации:

5. **Чудинова А.О.** Ресурсосберегающий метод синтеза нитрида ниобия /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Юрга, 23-25 ноября 2017 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С.179-180.

6. **Чудинова А.О.** Особенности фазового состава продуктов сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала /**А.О. Чудинова**/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-

практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, г. Томск, 21-24 мая 2018 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – С. 159-160.

7. **Чудинова А.О.** Инновационные технологии тугоплавких нитридов элементов V группы Периодической системы /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Лучшая научно-исследовательская работа 2018: сборник статей XVII Международного научно-исследовательского конкурса / Под общ. ред. Г.Ю. Гуляева – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2018.

8. **Чудинова А.О.** Синтез нитридов Me_2N элементов пятой группы побочной подгруппы в условиях теплового взрыва в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции, г. Томск, 26–30 ноября 2018 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – С. 264-265.

9. **Чудинова А.О.** Получение нитрида ниобия сжиганием смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия в воздухе /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 9-ой международной научно-технической конференции, г. Омск, 26 – 28 февраля 2019 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. – С.5.

10. **Чудинова А.О.** Получение тугоплавкого нитрида TaN синтезом сжигания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала /**А.О. Чудинова**/ Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Республика Крым): материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т. Т.1 – Екатеринбург – Ростов-на-Дону – Крым: издательство АСФ России, 19-26 апреля, 2019. С. 438.

11. **Чудинова А.О.** Особенности нитридообразования при сгорании смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами V группы побочной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ VIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VIII Ставеровские чтения). г. Красноярск. – 24-25 октября. – 2019. – С. 15-16.

12. **Чудинова А.О.** Получение нитридсодержащих материалов путем синтеза сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами элементов V группы /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 10-й международной научно-технической конференции г. Омск, 26–29 февраля 2020 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 196.

13. **Чудинова А.О.** Продукты сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия в воздухе /**А.О. Чудинова**/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21–24 сентября 2020 г. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2020. – С. 674-675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия. – 1986. – 928 с.
2. Левашов, Е. А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид – Москва: МИСиС. – 2011. – 377 с.
3. Linde, A. V. Self-propagating high-temperature synthesis of cubic niobium nitride under high pressures of nitrogen / A. V. Linde, V. V. Grachev, R.M. Marin-Ayral // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 155. – P. 542-547.
4. Rosenband, V. Activated self-propagating high-temperature synthesis of aluminum and titanium nitrides / V. Rosenband, A. Gany. // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2007. – V. 31 (5). – P. 461-467.
5. Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми // пер. с японск. – М.: Мир, 1998.
6. Li, Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders / Y. Li, L. Gao // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – V. 86. – P. 1205-1207.
7. Толбанова, Л. О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11 / Толбанова Людмила Олеговна. – Томск, 2007. – 21 с.
8. Амелькович, Ю. А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11 / Амелькович Юлия Александровна. – Томск, 2008. – 22 с.

9. Мостовщиков, А. В. Синтез нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в режиме теплового взрыва в воздухе при действии магнитного и электрического полей: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11: спец. 01.04.07 / Мостовщиков Андрей Владимирович. – Томск, 2014. – 22 с.
10. Самсонов, Г. В. Нитриды / Г.В. Самсонов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
11. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов. М.: Metallurgizdat. – 1963. – 398 с.
12. Roldan, M. A. Mechanochemical synthesis of vanadium nitride / M. A. Roldan, V. López-Flores, M. D. Alcala, A. Ortega, C. Real // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30 (10). – P. 2099-2107.
13. Pierson, H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications // William Andrew. – 1996.
14. Левинский, Ю. В. [P–T]-х-диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Кн. 1 // М.: Metallurgiya. – 1990. – Т. 400.
15. Brauer, G. Conference on niobium, tantalum, molybdenum and tungsten // Department of metallurgy university of Sheffield. – 1960.
16. Тот, Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир. 1974. 296 с.
17. Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Metallurgiya. – 1986. – 928 с.
18. Subhashree, G. Electronic, thermal, and superconducting properties of metal nitrides (MN) and metal carbides (MC) (M = V, Nb, Ta) compounds by first principles studies // Naturforschung. – 2015. – № 70. – P. 721–728.
19. Андриевский, Р. А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андриевский, И. И. Спивак / М.: Metallurgiya. – 1984. – 137 с.
20. Самсонов, Г. В. Неметаллические нитриды / Г. В. Самсонов / М.: Metallurgiya. – 1969. – 264 с.
21. Косолапова, Т. Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Барницкая / М.: Metallurgiya. – 1985. – 224 с.

22. Ковалевская, А. В. Разработка процесса получения композиционного порошка $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ методом СВС-Аз и создание на его основе конструкционной керамики повышенной прочности: Дис. канд.техн.наук. – Минск: БРНПО ПМ, 1993.- 209 с.

23. Бичуров, Г. В. Разработка СВС процесса получения порошков Si_3N_4 и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с применением твердых азотирующих реагентов: Дис...канд.техн.наук. – Минск: БР НПО ПМ, 1989.- 176 с.

24. Косолапова, Т. Я., Плазмохимический синтез тугоплавких соединений / Т. Я. Косолапова, Г. Н. Макаренко, Д. П. Зяткевич // Журн. ВХО. 1979. – Т 24. – № 3. –С.228-233.

25. Миллер, Т.М. Плазмохимический синтез тугоплавких нитридов / В кн.: Методы получения, свойства и области применения нитридов: Тез.докл.- Рига. – 1980. – С. 5-6.

26. Хейдмане Г. М., Грабис Я. П., Миллер Т. Н., Палчевский Э. А. // Физика и химия обработки материалов. – 1980. – № 3. – С. 30-34.

27. Лепешев, А. А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов / Красноярск: Сиб. федер. ун-т. – 2012. – 328 с.

28. Бичуров, Г. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких нитридов с использованием азидов натрия и галоидных солей / Г. В. Бичуров // Изв.вузов "Цветная металлургия". – 2001. – № 2. – С. 55-61.

29. Попов Л. С. Технология СВС-порошков // Межотрас.науч.-техн.сборник "Технология": Оборудование, материалы, процессы. – М.: Организация п/я А-1420. – 1988. – № 1. – С. 3-16.

30. Munir, Z. A. The combustion synthesis of refractory nitrides / Z. A. Munir, J. V. Holt // Journal of materials science. – 1987. – № 22. – P.710-714.

31. Амосов, А. П. Получение порошков нитридов и карбонитридов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием неорганических азидов / А. П. Амосов, Г. В. Бичуров, Ю. М. Марков, А. Г.

Макаренко // Межд.науч.-техн. и произв. журнал "Огнеупоры и техническая керамика". – М.: Металлургия. – 1997. – № 11. – С. 22-26.

32. Марков, Ю. А. Исследование способа получения порошка нитрида магния в режиме СВС / Ю. А. Марков // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. - № 3 (6). – С. 91-95.

33. Zhang, Y. Transparent AlON ceramics by nitriding combustion synthesis precursors and pressureless sintering method / Y. Zhang, H. Wu, B. Jia // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47 (1). – P. 1163-1168.

34. Канделакин, Г. С. Изучение методов получения и взаимодействия нитрида кремния с некоторыми оксидами, нитридами и оксинитридами α -элементов III и IV групп. – М.: МГУ.

35. Параносенков, В. П. Влияние технологии получения на некоторые свойства спеченного нитрида кремния с добавкой AlN / В. П. Параносенков, В. А. Савина, Е. В. Некрасова, В. Д. Борзилова, Т. Б. Ядрихинская // *Нитриды*. – Т.10. – С. 182-187.

36. Лютая, М. Д. Особенности образования и методы получения нитридов / В кн.: Методы получения, свойства и применение нитридов. – Киев. – 1972. – С.6 - 13.

37. Кипарисов, С. С. Азотирование тугоплавких металлов / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский // *Металлургия*. – 1972. – Т. 160.

38. Terao, N. Structure des Nitrures de Niobium / N. Terao // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1965. – V.64. – № 5. – P. 353-367.

39. Похил, П.Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков – М.: Наука. – 1972. – С. 294.

40. Мальцев, В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпоров, – М.: Химия. – 1977. – С. 234.

41. Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search findings, proc. combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / A.G. Merzhanov // *VCH Publishers*. – 1990. – P. 1-53.

42. Сычев, А. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А. Е. Сычев, А. Г. Мержанов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157-170.
43. Pierson, H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – William Andrew. – 1996.
44. Akimasa, Y. Formation process of niobium nitride by the reaction of niobium pentachloride with ammonia in the vapor phase and properties of the niobium nitride formed / Y. Akimasa, A. Takashi, M. Ryoko, S. Yuzo. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1984. – V. 57 (6). – P. 1582-1585.
45. Laskoski, M. Synthesis and material properties of polymer-derived niobium carbide and niobium nitride nanocrystalline ceramics / M. Laskoski, J. Prestigiacomo, B. Dyatkin, T. M. Keller // Ceramics International. – 2021. – V. 47 (1). – P. 1163-1168.
46. Lehmann, T.S. Electrochemical synthesis of transition metal oxide nitrides with ϵ -TaN, δ -NbN and γ' -Mo₂N structure type in a molten salt system / T. S. Lehmann, R. Niewa. // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2019. – V. 75. – P. 33-40.
47. Conroy, L. E. Preparation and crystal structure of β -Ta₂N / L. E. Conroy, A. Norlund Christensen // Journal of Solid-State Chemistry. – 1977. – V. 20 (2). – P. 205-207.
48. Brauer, G. Die Nitride des Tantal / G. Brauer, K. H. Zapp // Zaac. – 1954. – V. 277. – P. 129-139.
49. George, P. P. Synthesis and characterization of titanium nitride, niobium nitride, and tantalum nitride nanocrystals via the RAPET (reaction under autogenic pressure at elevated temperature) technique / P. P. George, A. Gedanken // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – V. 11. – P. 995-1003.
50. Gillan, E. G. Rapid solid-state synthesis of refractory nitrides / E. G. Gillan, R. B. Kaner // Inorganic chemistry. – 1994. – V. 33. – P. 5693-5700.
51. Fischer, A. Growth confined by the nitrogen source: synthesis of pure metal nitride nanoparticles in mesoporous graphitic carbon nitride / A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas // Advanced Materials. – 2007. – V. 19 (12). – P. 264-267.

52. Li, Y. Nanoporous niobium nitride (Nb_2N) with enhanced electrocatalytic performance for hydrogen evolution / Y. Li, J. Zhang, X. Qian, Y. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 427. – P. 884-889.
53. Ma, J. Low-temperature synthesis of nanocrystalline niobium nitride via a benzene-thermal route / J. Ma, Y. Du, Y. Qian // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 389. – P. 296-298.
54. Wu, M. Low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from a single-source precursor of titanium and nitrogen / M. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 486. – P. 223-226.
55. Niu, J. Fabrication of AlN particles and whiskers via salt-assisted combustion synthesis / J. Niu, S. Suzuki, X. Yi, T. Akiyama // *Ceramics International*. 2015. – V. 41 (3). – P. 4438-4443.
56. Yeh, C. L. Experimental studies on self-propagating combustion synthesis of niobium nitride / C.L. Yeh, H.C. Chuang // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30 (5). – P. 733-743.
57. Lee, Y.J. Rapid solid-phase synthesis for tantalum nitride nanoparticles and coatings / Y.J. Lee, D.Y. Kim, H. H. Nersisyan // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 41. – P. 162-168.
58. Li, Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders / Y. Li, L. Gao // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 86 (7). – P. 1205-1207.
59. Guan, Z. Pressure induced transformation and subsequent amorphization of monoclinic Nb_2O_5 and its effect on optical properties / Z. Guan, Q. Li, H. Zhang, P. Shen, L. Zheng // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V. 31. – P. 1-8.
60. Nico, C. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects / C. Nico, T. Monteiro, M. P. F. Graça // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 80. – P. 1-37.
61. Jalaly, M. Mechanically induced combustion synthesis of niobium carbonitride nanoparticles / M. Jalaly, F. J. Gotor, M. J. Sayagués // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2018. – V. 267. – P. 106-112.

62. Gotor, F. J. Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills / F. J. Gotor, M. Achimovicova, C. Real, P. Balaz // *Powder Technology*. – 2013. – V. 233. – P. 1-7.
63. Jalaly, M. Self-propagating mechanosynthesis of HfB₂ nanoparticles by a magnesiothermic reaction / M. Jalaly, F. J. Gotor, M. J. Sayagués, // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101. – P. 1412-1419.
64. Takacs, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // *Progress in Materials Science*. – 2002. – V. 47. – P. 355-414.
65. Greczynski, G. In-situ observation of self-cleansing phenomena during ultra-high vacuum anneal of transition metal nitride thin films: Prospects for non-destructive photoelectron spectroscopy / G. Greczynski, L. Hultman // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – P. 1-6.
66. Shokod'ko, A. V., Preparation of Niobium Nitrides via a Single-Step Method / A. V. Shokod'ko, L. I. Shvorneva, A. S. Chernyavskii, K. A. Solntsev // *Inorganic Materials*. – 2012. – V. 3. – P. 450-454.
67. Ziatdinov, M. Combustion Synthesis of Chromium Nitrides / M. Ziatdinov, A. Zhukov, V. Promakhov, N. Schulz // *Metals*. – 2019. – V. 9. – P. 1-14.
68. Liu, X. Facile synthesis of superconducting NbN nanoparticles / X. Liu, G. Zhou, S. Wing, S. Ran, Y. Sun // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 849-852.
69. Ma, J. Formation of nanocrystalline niobium carbide (NbC) with a convenient route at low temperature / J. Ma, M. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 475. – P. 415-417.
70. Gao, B. Synthesis of mesoporous niobium nitride nanobelt arrays and their capacitive properties / B. Gao, X. Xiao, J. Su // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 383. – P. 57-63.
71. Roldán, M.A., Mechanically induced self-propagating reaction of vanadium carbonitride / M.A. Roldán, M.D. Alcalá, C. Real // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 4688-4695.

72. Мержанов, А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте / А. Г. Мержанов // Докл. ан сср. – 1972. – Т. 206. – №. 4. – С. 905-908.

73. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.

74. Кипарисов, С. С. Азотирование тугоплавких металлов / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский // Metallurgia. – 1972. – Т. 160.

75. Lee, H. M. Low-temperature direct synthesis of mesoporous vanadium nitrides for electrochemical capacitors / H.M. Lee, G. H. Jeong, S.W. Kim, C.K. Kim // Applied Surface Science. – 2017. – № 400. – P. 194-199.

76. Jiang, J. Low-temperature synthesis of tantalum carbide by facile one-pot reaction / J. Jiang, S.Wang, W. Li, Z. Chen // Ceramics International. – 2016. – V.42. – № 6. – P. 7118-7124.

77. Da Silva, W.M. Synthesis of boron nitride nanostructures from catalyst of iron compounds via thermal chemical vapor deposition technique / W. M. da Silva, H. Ribeiro, T. H. Ferreira, L.O. Ladeira, E. M. B. Sousa // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2017. – № 89. – P. 177–182.

78. Wassner, M. Synthesis and electrocatalytic performance of spherical core-shell tantalum (oxy)nitride@nitrided carbon composites in the oxygen reduction reaction / M. Wassner, M. Eckardt, C. Gebauer, G. R. Bourret, N. Hüsing, R. J. Behm // Electrochimica Acta. – 2017. – V. 227. – P. 367-381.

79. Odahara, J. Self-combustion synthesis of novel metastable ternary molybdenum nitrides / J. Odahara, W. Sun, A.Miura, N. C. Rosero-Navarro // ACS Material. – 2019. – V. 1. – P. 64-70.

80. Farha, A. H. The influence of nitrogen pressure on formation of niobium nitride by thermal processing / A. H. Farha, O. M. Ozkendir // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 746. – P. 370-376.

81. Farha, A.H. The effect of heat treatment on structural and electronic properties of niobium nitride prepared by a thermal diffusion method / A. H. Farha, O.

M. Ozkendir, H.E. Elsayed-Ali // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 309. – P. 54-58.

82. Russiasa, J. Hot pressed titanium nitride obtained from SHS starting powders: Influence of a pre-sintering heat-treatment of the starting powders on the densification process / J. Russiasa, S. Cardinal, C. Esnouf, G. Fantozzi, K. Bienvenu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27 (1). – P. 327-335.

83. Rosenband, V. Self-propagating high-temperature synthesis of complex nitrides of intermetallics / V. Rosenband, M. Torkar, A. Gany // *Intermetallics*. – 2006. – V. 14 (5). – P. 551-559.

84. Mukasyan, A. S. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D.V. Shtansky // *International Materials Reviews*. – 2016. – V. 62 (4). – P. 1-37.

85. Linde, A.V. Self-propagating high-temperature synthesis of cubic niobium nitride under high pressures of nitrogen / A.V. Linde, V.V. Grachev, R.-M. Marin-Ayral // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 155. – P. 542-547.

86. Shi, H. Synthesis of TiN nanostructures by Mg-assisted nitriding TiO₂ in N₂ for lithium-ion storage / H. Shi, H. Zhang, Z. Chena, T. Wang, L. Wang, W. Zeng, G. Zhang, H. Duan // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – № 336. – P. 12–19.

87. Jalaly, M. Mechanically induced combustion synthesis of niobium carbonitride nanoparticles / M. Jalaly, F. J. Gotor, M. J. Sayagués // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2018. – V. 267. – P. 106-112.

88. Yeh, C. L. Effects of dilution and preheating on SHS of vanadium nitride / C. L. Yeh, H. C. Chuang, E. W. Liu, Y. C. Chang // *Ceramics International*. – 2005. – V. 31 (1). – P. 95-104.

89. Xinhui, D. Process optimization of the preparation of vanadium nitride from vanadium pentoxide / D. Xinhui, C. Srinivasakannan, Z. Hong, Z. Yuedan // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2015. – V. 40. – P. 2133-2139.

90. Rogachev, A. S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review) / A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2010. – V. 46. – P. 243-266.

91. Xu, R. Preparation of high purity vanadium nitride by magnesiothermic reduction of V_2O_3 followed by nitriding in N_2 atmosphere / Y.D. Wu, G.H. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – V. 29 (8). – P. 1776-1783.
92. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, И. П. Боровинская, В. И. Юхвид, А. С. Рогачев – М.: БИНОМ. – 1999. – 176 с.
93. Angelkort, C. Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing / C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock, B. O. Kolbesen // Thin Solid Films. – 2003. – V. 437. – P. 108-115.
94. Ковба, Л.М., Трунов, В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
95. Лиопо, В. А., Война, В. В. Рентгеновская дифрактометрия. – Учеб. пособие – Гродно: ГрГУ. – 2003. – С. 171.
96. Горелик, С. С., Скаков, Ю. А., Расторгуев, Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – Учебное пособие для вузов. – 4-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС. – 2002. – С. 360.
97. Моница, Л. Н. Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ. – Учеб. пособие. – Изд-во: Проспект. – 2017. – С. 120.
98. Уэндландт, У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Издательство «Мир». – 1978. – 526 с.
99. Vold, M. J. Differential Thermal Analysis / M. J. Vold // Analytical Chemistry. – 1949. – V. 21. – P. 683-688.
100. Melling R., F. Wilburn W., McIntosh R. M. Study of thermal effects observed by differential thermal analysis. Theory and its application to influence of sample parameters on a typical DTA curve / R. F. Melling, W. Wilburn, R. M. McIntosh // Analytical Chemistry. – 1969. – V. 41 (10). – P. 1275-1286.
101. Zainal, N.F.A. Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners / N.F.A. Zainal, J. M. Saiter, S. I. A. Halim // Chemistry Teacher International. – 2020.

102. Альмяшев, В. И. Комплексный термический анализ: учебное пособие / В.И. Альмяшев, А. К. Василевская, С. А. Кириллова, А. А. Красилин, О. В. Проскурина / Под ред. В.В. Гусарова. – СПб.: Изд-во "Лема", 2017. – 193 с.

103. Штанский, Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д. В. Штанский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. 46. – №. 5. – С. 81.

104. Алесковский, В. Б. Физико–химические методы анализа. / В. Б. Алесковский // Практическое руководство. Изд. 2–е, пер. и испр. Л.: Химия. – 1971. – 424 с.

105. Amelinckx, S. Electron Microscopy: Principles and Fundamentals / S. Amelinckx, D. Dyck, J. Landuyt, G. Tendeloo // General & Introductory Materials Science. – 2008. – P. 527.

106. Watt, I. M. The principles and practice of electron microscopy / I. M. Watt. // 2nd Edition. – 1997. – P. 500.

107. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 т. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – М.: Мир, 1984.

108. Криштал, М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин и др. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

109. Ильин, А.П. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.

110. Zeer, G. M. Application of scanning electron microscopy in material science / G. M. Zeer, O. Yu. Fomenko, O. N. Ledyeva // Journal of Siberian Federal University. – 2009. - № 2. – P. 287-293.

111. Zarko, V.E. Energetic nanomaterials: Synthesis, Characterization and Application / V. E. Zarko, A. A. Gromov // Elsevier Inc. – 2016. – P. 374.

112. Ильин, А. П. Состав примесей и микропримесей в нанопорошке алюминия и продуктах его сгорания в воздухе / А. П. Ильин, А. А. Громов, В. Г.

Меркулов, А. В. Мостовщиков // Известия вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6/2. – С. 101–105.

113. Чудинова, А. О. Синтез нитрида ниобия в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия / А. О. Чудинова, А. П. Ильин, Л. О. Роот, А. В. Мостовщиков, Е. А. Беспалова, Атулия Манурадж // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 11. – С. 97-102.

114. Чудинова, А. О. О механизме химического связывания азота воздуха в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с оксидом тантала / А. О. Чудинова, А. П. Ильин, Л. О. Роот, А. В. Мостовщиков, С. В. Спесивцева, Джин Чун Ким // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 114-121.

115. 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.

116. Мукасян, А. С. Структуро- и фазообразование нитридов в процессах СВС: Дисс. докт. физ-мат. наук. – Черноголовка: ИСМАН. – 1994. – 277 с.

117. Закоржевский, В. В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси $Al+AlN$ / В. В. Закоржевский, И. П. Боровинская, Н. В. Сачкова // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1340-1350.

118. Громов, А. А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов III и IV групп: учебное пособие / А. А. Громов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 199 с.

119. Ilyin, A. P. Parameters of Aluminum Nanopowders Activity after Long-Term Storage in an Airtight Container // A. P. Ilyin, D. V. Tikhonov, A. V. Mostovshchikov // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2018. – V. 43 (8). – P. 749-753.

120. Матренин, С. В. Низкотемпературное спекание корундовых порошков / С. В. Матренин, А. П. Ильин, С. В. Кулявцева // Известия Томского

политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – 2018. – Т. 329. – № 2. – С. 127-135.

121. Ильин, А. П. Новый механизм высокотемпературного химического связывания азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6-6. – С. 1377-1381.

122. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд-ие, испр. и доп. – М.: Высш. шк. – 1999. – 527 с.

123. Джемс, У. Введение в физическую химию / Дж. Уокер; пер. Я. П. Мосешвили. – 2-е изд. просм. и испр. – Москва; Петроград: Государственное изд-во, 1922. – 350 с.

124. Казин, В. Н. Физическая химия: учебное пособие для вузов / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков / 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт. – 2020. – 182 с.

125. Базаров, И. П. Термодинамика / И. П. Базаров / Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. – 1991. – 376 с.

126. Бондарев, Б. В. Курс общей физики. В 3-х т. Т. 3. Термодинамика. Статистическая физика. Строение вещества: Учебник для бакалавров / Б. В. Бондарев. – М.: Юрайт, 2013. – 369 с.

127. Хохрин, С. Н. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: Учебное пособие / С. Н. Хохрин, К. А. Рожков, И. В. Лунегова. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.

128. Дикерсон, Р. Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – Том 1. – 652 с.

129. Swalin R. A. Thermodynamics of Solids. – New York, London: John Wiley & Sons. – 1967. – P. 156-160.

130. Новиков, И. И. Термодинамика / И. И. Новиков. – Москва: Лань, 2009. – 589 с.

131. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. – Изд-во: Химия. – 1974 г. – 200 с.

132. Ильин, А.П. Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Известия вузов. Физика научный журнал. – 2009. – Т. 54, № 11-3. –312-317 с.

Приложение А

Акт внедрения результатов диссертационной работы

Общество с ограниченной ответственностью
"КОРПОРАЦИЯ ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ"

634024, Россия г. Томск, ул. Причальная, 7
ИНН 7024016027\701701001

Р/с 40702810432110000007 ПАО «УРАЛСИБ» г. Новосибирск
К/с 30101810400000000725, БИК 045004725

Тел/факс (3822) 27-64-40, 27-64-41

e-mail: 1966nsn@tomsk.ru; kzstomsk@mail.ru <http://kzstomsk.com>

АКТ

внедрения результатов

диссертационной работы Александры Олеговны Буслович

«Физико-химические основы технологии получения

тугоплавких нитридов ванадия, ниобия и тантала синтезом сжигания»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Представленные для исследований образцы составов для производства шлифовальных композитных составов паст были испытаны на базе производства ООО «Корпорация Западная Сибирь» при изготовлении нагревателей промышленных печей для шлифовки контактных площадок фехральных токовыводов нагревательных элементов. Изготовленные пасты с использованием предоставленных составов контакты имели более высокую чистоту поверхности (соответственно, более высокое качество электрического контакта) после обработки, что указывает на высокую твердость шлифовального наполнителя пасты.

Таким образом, использование шлифовальной пасты на основе образцов, полученных при выполнении диссертационной работы, позволяет повысить эффективность шлифования в сравнении с иными используемыми абразивными композитами.

Директор



С.Н. Наумчик