

На правах рукописи

Ан Владимир Вилорьевич

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.11 – Технология керамических, силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 1999

Работа выполнена в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор Верещагин В.И.;
доктор физико-математических
наук, с.н.с. Ильин А.П.

Официальные оппоненты: Смирнов Серафим Всеволодович,
Зав.отделом НИИПП, д.т.н.;
Волокитин Геннадий
Георгиевич, зав. кафедрой
ТГАСУ, д.т.н.

Ведущая организация: Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН

Защита диссертации состоится 29 июня 1999 года в 15 часов на заседании диссертационного совета К 063.80.11 при Томском политехническом университете по адресу: 634004, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. На современном этапе научно-технического прогресса требуются материалы, обладающие комплексом необходимых свойств и при этом способные работать в жестких, агрессивных условиях. К этому классу относятся материалы, изготовленные на основе тугоплавких нитридов, таких как: AlN , ZrN , TiN , BN , Si_3N_4 . Традиционно нитриды получают прямым азотированием соответствующих простых веществ или карботермическим восстановлением-азотированием оксидов. Высокая себестоимость и определенный дефицит этих материалов, наметившийся в последнее время в отечественной промышленности, делают актуальным поиск новых методов их получения. В настоящей работе показано, что материалы, содержащие нитриды алюминия и циркония, можно синтезировать при горении на воздухе алюминиевых и цирконий-алюминиевых порошков, что существенно упрощает процесс. Проведенные исследования являются продолжением работ по изучению явления прямого связывания азота воздуха.

Работа выполнялась в рамках научного направления ТПУ "Разработка научных и инженерных основ и создание высоковольтной импульсной техники и технологии", код темы по ГАСНТИ 45.53-75; 29.19.27, госбюджетной темы "Кинетические и термодинамические особенности взаимодействия взрывчатых ультрадисперсных порошков с реагентами", межвузовской подпрограммы "Исследование, производство и применение ультрадисперсных сред" в программе КВШ РФ "Перспектива", томской региональной программы по проекту "Разработка научно-технических основ получения и производства ультрадисперсных порошков и материалов на их основе".

Цель диссертационной работы: исследование процесса синтеза материалов, содержащих нитриды алюминия и циркония, путем химического связывания азота воздуха в условиях самораспространяющегося и самоподдерживающегося процесса горения алюминиевых и цирконий-алюминиевых порошков; изучение фазового и химического состава, морфологии, устойчивости к окислению конечных продуктов.

Научная новизна.

1. Впервые исследован процесс синтеза нитрида алюминия при горении на воздухе смесей нанопорошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводников, и промышленного порошка АСД-1. Установлено, что разбавление нанопорошка алюминия (до 60 %мас. АСД-1) не приводит к значительному снижению выхода нитрида алюминия в конечных продуктах.
2. В определенных условиях при горении смесей нанопорошка алюминия и порошка промышленного сплава цинка в качестве конечных продуктов формируются композиционные порошки, содержащие фазы AlN и ZrN (до 60 % мас.), а также оксиды, оксинитриды и непрореагировавший алюминий.
3. Наличие переходных слоев в частицах порошков, полученных в процессе синтеза, позволяет при спекании получать прочные нитридсодержащие материалы.

Положения, выносимые на защиту.

1. При горении на воздухе смесей электровзрывного нанопорошка алюминия и грубодисперсного порошка алюминия (до 60 % мас.) в конечных продуктах стабилизируется до 39,69 % мас. нитрида алюминия, что связано с теплофизическими характеристиками НПА и его смесей с АСД-1 и с кинетическим торможением термодинамически разрешенного процесса доокисления нитрида.
2. За счет особых свойств электровзрывного нанопорошка алюминия и промышленного сплава цинка при горении смесей этих порошков происходит химическое связывание азота воздуха (от 10,6 до 16,6 % мас.), при этом в конечных продуктах суммарное содержание нитридов (ZrN+AlN) достигает 59,6 % мас.
3. Неординарные условия (высокие скорости и сильная неравновесность процесса) определяют механизм синтеза нитридсодержащих материалов как многоступенчатый процесс, состоящий из множества реакций, протекающих в твердой, жидкой и газообразной фазах.

Практическая ценность работы:

- Исследован новый способ получения материалов, содержащих нитриды алюминия и циркония.
- Установлена взаимосвязь между составом, свойствами исходных алюминиевых и цирконий-алюминиевых порошков, условиями их горения и содержанием связанного азота в полученных нитридсодержащих материалах.
- Получены положительные результаты, касающиеся образования нитрида алюминия при горении на воздухе нанопорошка алюминия, разбавленного грубодисперсным порошком алюминия, а также взаимосвязи между соотношением нанопорошка алюминия и циала в исходных смесях и содержанием связанного азота в конечных продуктах.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы обсуждались на: 2-ой областной научно-практ. конф. молодежи и студентов "Современные техника и технологии" (г.Томск, 1996 г.), межрег. конф. с межд. участием "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры" (г.Красноярск, 1996 г.), the First Korea-Russia International Symp. on Science and Technology (Ulsan, Korea, 1997), IV-ой Всероссийской конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем" (г.Москва, 1998 г.)

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в двух статьях, пяти тезисах докладов. Получено положительное решение по заявке на патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, состоит из четырех глав, заключения, основных выводов и приложения, содержит 49 рисунков и 17 таблиц. Список литературы состоит из 96 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована научная новизна результатов исследований, отражена их практическая значимость, приведены сведения об апробации и публикациях основных

результатов работы.

В первой главе приведен краткий обзор современных способов получения и свойств некоторых тугоплавких нитридов. Представлены наиболее известные методы получения наноразмерных порошков нитридов, а также их химические, электро- и теплофизические свойства и особенности их спекания.

Вторая глава является методической; в ней представлены стандартные методики рентгенофазового, дифференциального термического, химического (метод Кьельдаля) анализов исследуемых материалов, а также методы определения удельной поверхности и морфологии (сканирующая микроскопия) порошков. Кроме того, подробно описана схема получения нитридсодержащих материалов при горении на воздухе металлических порошков, изложен способ контроля температуры в реакционной зоне.

В третьей главе представлены результаты исследования синтеза нитрида алюминия в условиях горения смесей электровзрывного нанопорошка алюминия и промышленного порошка АСД-1 на воздухе.

При горении на воздухе нанопорошка алюминия (НПА), полученного электрическим взрывом проводников, в конечных продуктах стабилизируется самостоятельная фаза нитрида алюминия (более 50 % мас.). В задачу исследования входило изучение возможности получения нитрида алюминия при горении на воздухе смесей НПА и промышленного алюминиевого порошка АСД-1.

Образцы смесей (соотношение НПА/АСД-1, % мас.: 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 и 100/0) готовились перемешиванием сухим способом и затем переносились на металлическую подложку (сталь), после чего им придавалась коническая форма. Процесс горения смесей инициировался путем пропускания импульса тока через нихромовую спираль.

Сам процесс горения протекал в две стадии: после непродолжительного индукционного периода прогрева наступала высокотемпературная стадия, характеризующаяся стремительным подъемом температуры и интенсивным свечением горящего материала.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) было определено, что в конечных продуктах наряду с AlN присутствуют фазы α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, AlON и Al. Штрихрентгенограммы образцов конечных продуктов в сравнении со стандартом ASTM представлены на рис.1. На рисунке заметно, что 80%-ный рефлекс AlN имеет аномальную интенсивность. По-видимому, это связано с анизотропией формы частиц продуктов. Такие аномалии характерны для кристаллитов игольчатой формы, что подтверждается исследованием морфологии продуктов с помощью сканирующей микроскопии – на микроснимках в больших количествах имеются игольчатые фрагменты.

Следует отметить, что дифференциально-термический анализ (ДТА) показал, что в конечных продуктах присутствует непрореагировавший алюминий. Этот факт подтверждается наличием на дериватограмме продуктов (рис.2) стандартного пика плавления алюминия (660 °С).

На основе данных РФА и ДТА был рассчитан химический состав продуктов горения смесей НПА+АСД-1. Расчетный химический состав приведен в таблице 1. Данные табл.1 свидетельствуют о том, что при разбавлении нанопорошка алюминия порошком АСД-1 выход нитрида алюминия в конечных продуктах уменьшается незначительно.

Полученные образцы, содержащие нитрид алюминия, при последующем нагревании на воздухе устойчивы к окислению вплоть до температуры плавления алюминия (660 °С). Скорее всего, это связано с капсулированием нитрида устойчивыми к окислению оксидными системами.

Согласно проведенному термодинамическому анализу отдельных реакций, протекающих при горении, образование нитрида алюминия в разные периоды процесса может осуществляться как прямым азотированием алюминия в твердой фазе, так и через газообразные интер-медиаты (летучие субоксиды алюминия). Вероятность второго типа механизма формирования AlN подтверждается также тем, что в конечных продуктах в большом количестве имеются игольчатые образования, свидетельствующие о конденсации реагентов из газовой фазы.

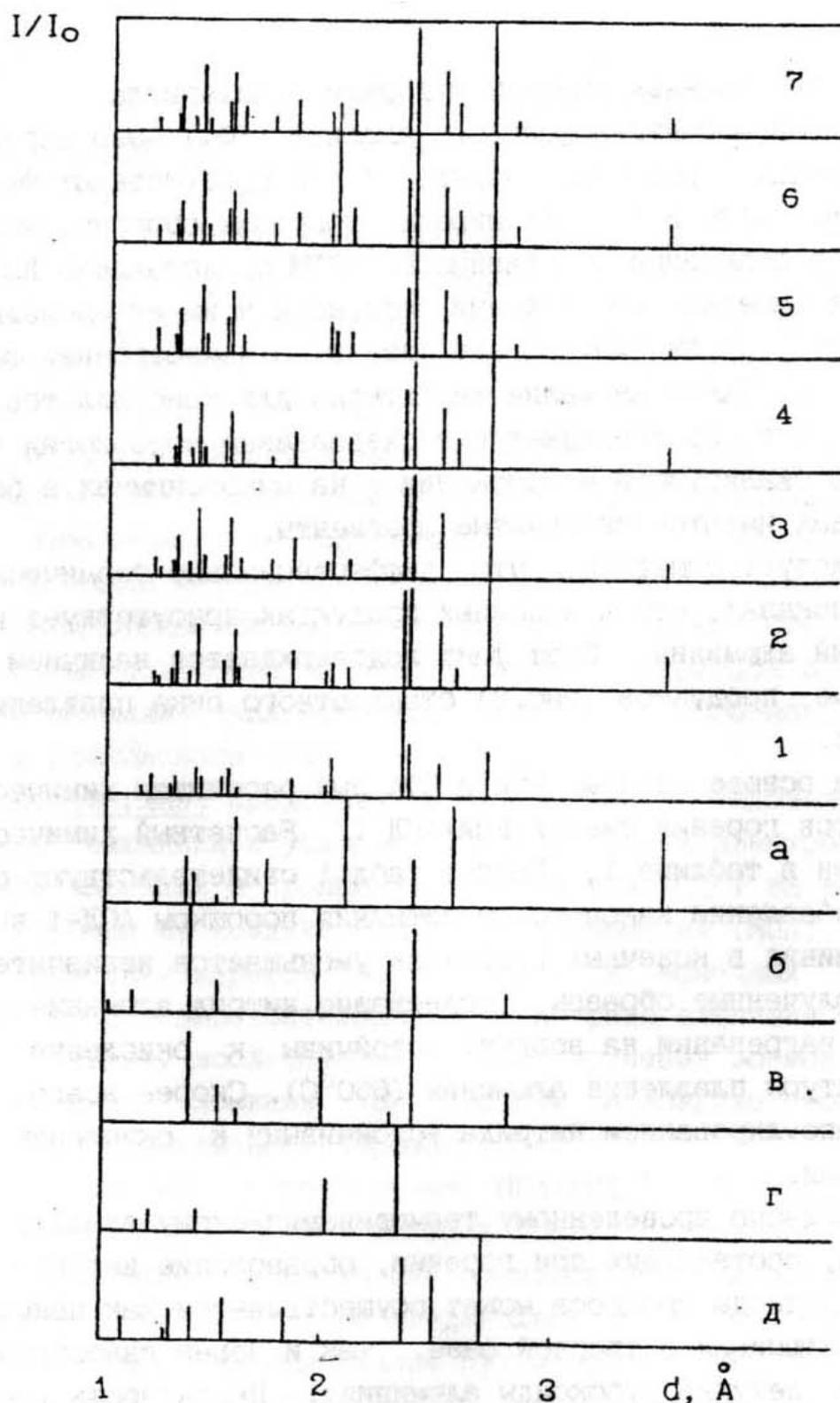


Рис. 1. Штрихрентгенограммы: продуктов горения, НПА/АСД-1: 1 - 40/60, 2 - 50/50, 3 - 60/40, 4 - 70/30, 5 - 80/20, 6 - 90/10, 7 - 100/0; стандарт ASTM: а - α - Al_2O_3 , б - γ - Al_2O_3 , в - AlON , г - Al , д - AlN .

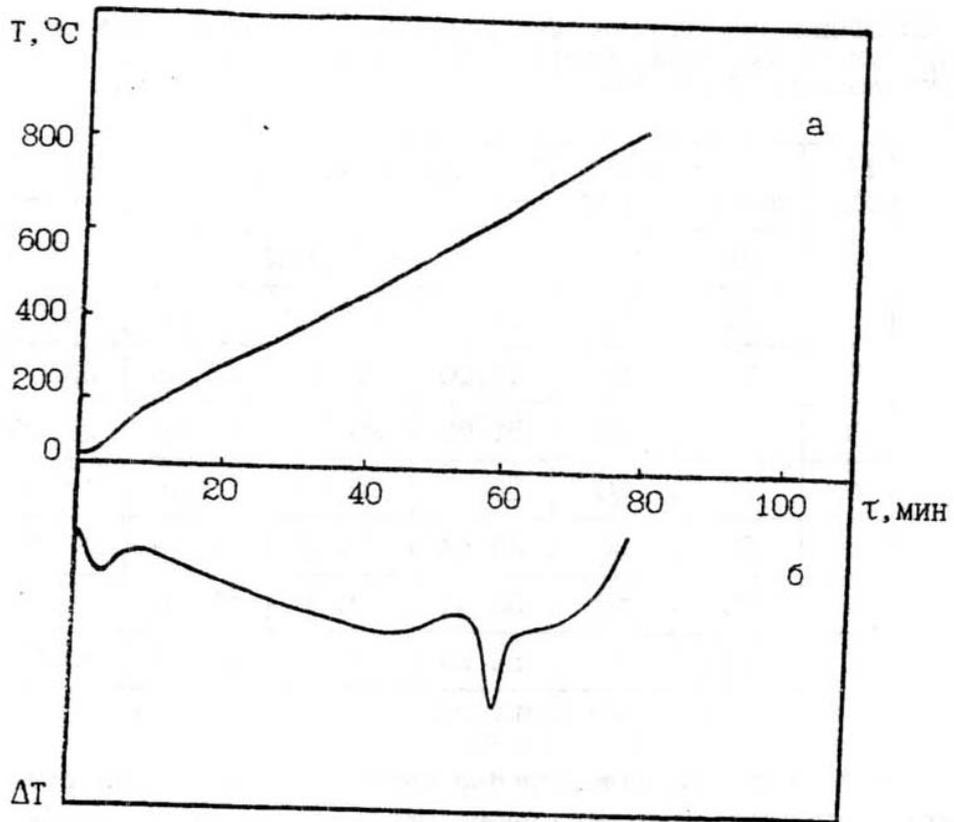


Рис. 2. Дериватограмма продуктов горения на воздухе смеси
НПА/АСД-1=70/30: а - температурная кривая;
б - кривая ДТА.

Таблица 1

Расчетный химический состав нитридсодержащих материалов - продуктов горения смесей НПА и АСД-1 на воздухе (по данным РФА и ДТА).

№ обр.	Состав исход. смеси, % мас.		Химический состав, % мас.			
	НПА	АСД-1	AlN	AlON+ γ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	Al _{ост.}
1	40	60	39.69	19.63	7.68	33.00
2	50	50	51.00	13.82	10.18	25.00
3	60	40	51.60	20.00	10.40	18.00
4	70	30	52.15	20.49	15.36	12.00
5	80	20	52.64	22.17	12.19	13.00
6	90	10	53.41	19.59	19.00	8.00
7	100	0	59.29	22.23	12.48	6.00

Таким образом, при горении смесей НПА/АСД-1 на воздухе, являющемся частным случаем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, можно получать материалы, содержащие нитрид алюминия, на частицах которого имеются переходные оксидные слои, что дает возможность их спекания с участием жидкой фазы.

В четвертой главе представлены результаты исследования процессов совместного образования нитридов циркония и алюминия при горении на воздухе смесей нанопорошка алюминия и порошка промышленного сплава циаль.

Согласно рентгенофазовому анализу конечные продукты горения на воздухе смесей НПА+циаль содержат нитриды ZrN и AlN, ZrO₂ (моноклинная), Al₂O₃, а также остаточный алюминий (рис.3). Интенсивность основных рефлексов обоих нитридов свидетельствует о том, что эти фазы являются основными.

Изучение морфологии продуктов показало, что в отличие от смесей НПА/АСД-1 в них содержится гораздо меньше игольчатых образований, а преобладают чешуйчатые фрагменты. Это говорит о том, что наряду с определенным сходством механизмов нитридообразования существуют и различия, связанные, скорее всего, с фактором полиморфизма соединений циркония.

Важно отметить, что в конечных продуктах не обнаружено сложных соединений типа шпинелей. Полученные материалы также устойчивы при нагревании на воздухе вплоть до 620-650°C, как и продукты горения смесей НПА/АСД-1, и на дериватограммах (рис.4) четко видно разделение пиков окисления ZrN и AlN, что говорит в пользу наличия независимых фаз нитридов.

В таблице 2 представлены химический состав конечных продуктов, рассчитанный на основе данных дифференциально-термического и химического (метод Кьельдаля) анализов. Суммарное содержание проходит через максимум и достигает 59,3-59,6 % мас. Концентрация нитрида циркония напрямую зависит от содержания циаля в исходных смесях. Следует указать на отсутствие в конечных продуктах фазы циаля, что говорит о том, что при горении он окисляется полностью с образованием нитрида и оксида.

Таблица 2

Химический состав нитридсодержащих материалов - конечных продуктов горения НПА с циалем на воздухе (% мас.)

Вещество	Исходная смесь					Примечание
	1	2	3	4	5	
AlN	20,3	32,3	35,2	39,9	44,3	Соотношение между нитридами определено по термогравиметрии; сумма нитридов - по химанализу на азот (метод Кьельдаля)
ZrN	27,4	27,0	24,4	16,5	7,9	
AlN+ZrN	47,7	59,3	59,6	56,4	52,5	
α -Al ₂ O ₃	24,2	27,3	29,7	32,7	36,5	
ZrO ₂	17,8	8,4	3,2	3,7	4,8	
Al ^o	7,3	1,6	4,1	4,9	5,2	ТГ, ДТА
остальное: сорбированные газы, вода и др. летучие примеси	3,0	3,4	4,1	4,9	5,2	

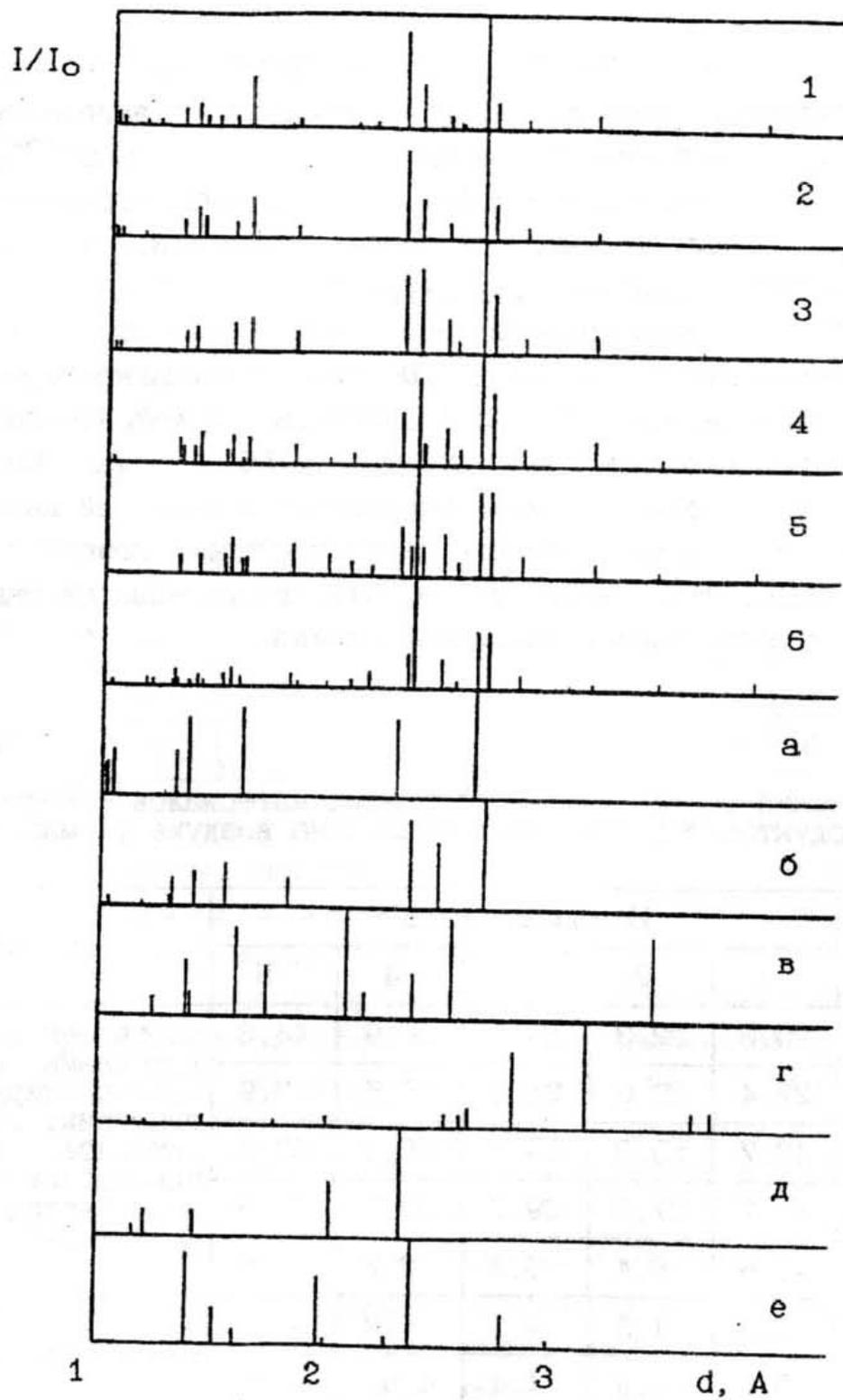


Рис. 3. Штрихрентгенограммы: продуктов горения, НПА/циаль: 1 - 40/60, 2 - 50/50, 3 - 60/40, 4 - 70/30, 5 - 80/20, 6 - 90/10; стандарт ASTM: а - ZrN, б - AlN, в - α -Al₂O₃, г - ZrO₂, д - Al, е - AlON.

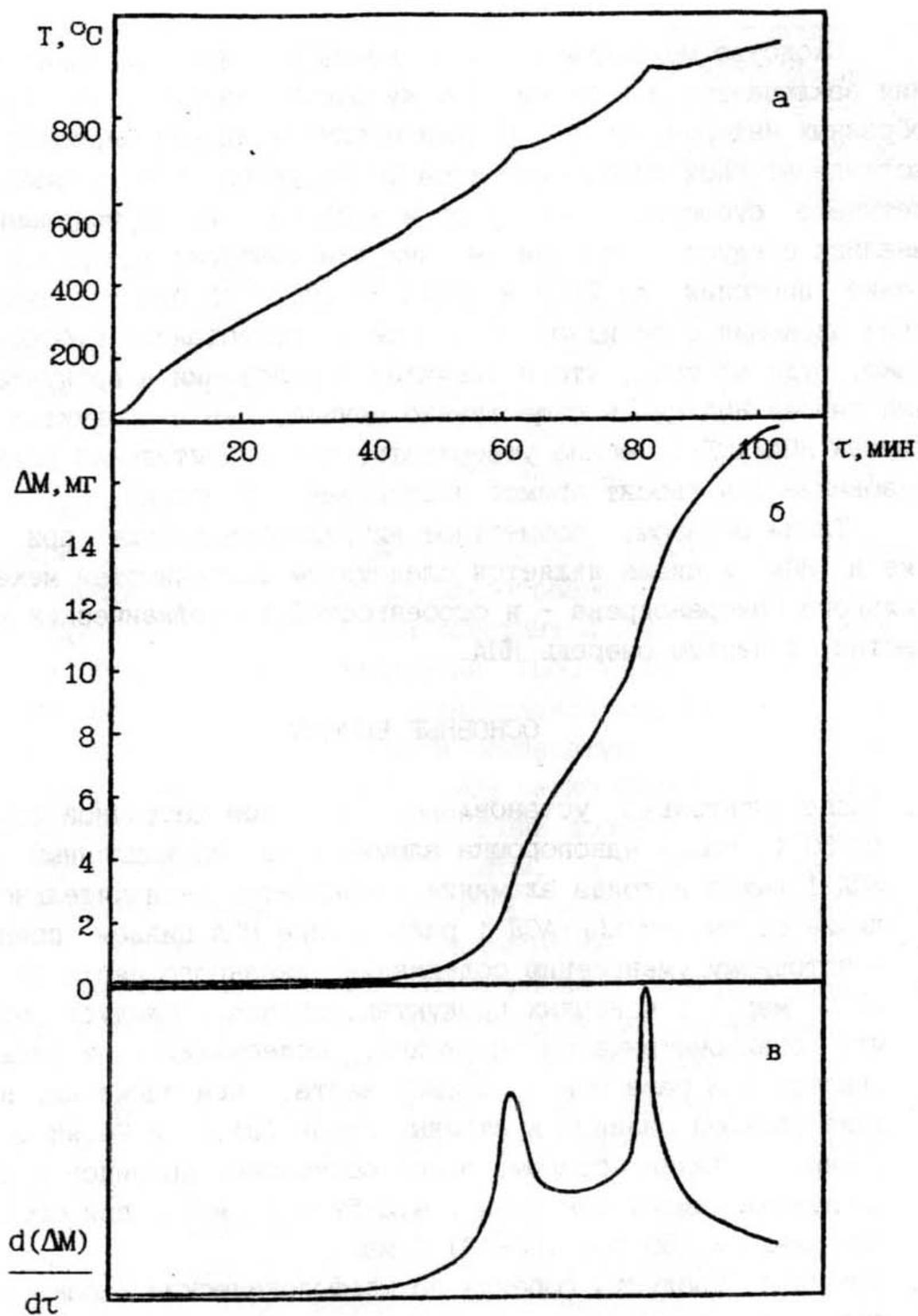


Рис. 4. Дериwатограмма продуктов горения на воздухе смеси НПА/циаль=40/60: а - температурная кривая; б - кривая ТГ; в - кривая ДТГ

Сходство механизмов образования нитридов циркония и алюминия заключается в наличии промежуточных реакций с участием газообразных интермедиатов. В данном случае нитрид циркония в высокотемпературной стадии процесса формируется при взаимодействии летучего субоксида ZrO с азотом воздуха. Из термодинамического анализа следует, что при высоких температурах замедляется окисление циркония до ZrO_2 и интенсифицируется процесс взаимодействия циркония с оксидной оболочкой с образованием субоксида. Однако, судя по тому, что игольчатых образований в продуктах горения смесей НПА/циаль существенно меньше, чем в продуктах горения смесей НПА/АСД-1, можно утверждать, что значительный вклад в образование ZrN вносит прямое азотирование циркония.

Таким образом, совместное нитридообразование при горении смеси НПА и циала является следствием особенностей механизма - сильного саморазогрева - и особенностей теплофизических характеристик, в первую очередь НПА.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что при частичной замене (до 40-50 % мас.) нанопорошка алюминия на промышленный порошок АСД-1 выход нитрида алюминия уменьшается незначительно. В отличие от смесей НПА+АСД-1 разбавление НПА циалем приводит к монотонному уменьшению содержания связанного азота (с 16,6 до 10 % мас.) в конечных продуктах горения. Следует отметить, что стехиометрически цирконий, содержащийся в циале может связать в 3 раза меньше атомов азота, чем алюминий, в следствие большой разницы в атомных весах (91,22 и 26,98 соответственно) . Таким образом, общее содержание нитридов в конечных продуктах имеет максимум (59,3-59,6 % мас.) при соотношении НПА/циаль = (50-60)/(50-40) % мас.

2. Конечные продукты горения по морфологическим характеристикам сильно отличаются от исходных порошков; продукты горения представляют собой легкоразрушаемые объемные спеки, состоящие из разнообразных фрагментов неправильной формы. Следует отметить, что значительная часть продуктов представляет собой игольчатые структуры диаметром 0,1-0,3 мкм и соотношением диаметр/длина 1/10. В отличие от смеси НПА/АСД-1 в конечных продуктах

содержится существенно меньше образований игольчатой и вытянутой формы, а значительно больше продуктов чешуйчатой формы.

3. Согласно данным дифференциально-термического анализа продукты горения, содержащие более 50 % мас. нитрида алюминия (для исходной смеси НПА+АСД-1) и более 59 % мас. $\text{AlN}+\text{ZrN}$ (для исходной смеси НПА+циаль), устойчивы при последующем нагревании на воздухе вплоть до 660 и 620–650 °С соответственно. Это, по-видимому, связано с капсулированием нитрида устойчивыми на воздухе оксидными системами.

4. Из термодинамического анализа отдельных химических реакций, протекающих при окислении порошкообразного алюминия на воздухе следует, что максимальной константой равновесия в анализируемом температурном диапазоне (500–2000К) характеризуется процесс образования Al_2O_3 и минимальной константой – реакция образования Al_2O . С повышением температуры константа равновесия для реакции образования Al_2O_3 резко снижается, а для Al_2O плавно повышается. Константы реакции доокисления субоксида до AlN при его взаимодействии с азотом, а также реакции прямого азотирования алюминия в области высоких температур (свыше 900–1000 К) слабо зависят от температуры и близки по величине. Таким образом, согласно термодинамике наиболее предпочтительно в качестве конечных продуктов формирование Al_2O_3 . Образование нитрида и его стабилизация в качестве конечного продукта является следствием комплекса химических, теплофизических и кинетических факторов, играющих в данном случае определяющую роль.

5. Согласно термодинамического анализа при низких температурах вероятность образования субоксида крайне низка, так как его доокисление до ZrO_2 характеризуется высокими значениями константы равновесия, а при высоких температурах (>1200 К) наиболее высока вероятность формирования субоксида по реакции $\text{Zr}+\text{ZrO}_2$. Учитывая морфологию конечных продуктов горения смесей НПА+циаль: существенно меньшее содержание продуктов в виде образований игольчатой и вытянутой формы, можно предположить о более существенном вкладе прямого азотирования циркония в сравнении со смесями НПА+АСД-1.

По результатам выполненных исследований опубликованы следующие работы:

1. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Получение нитридсодержащей шихты при окислении порошкообразного алюминия на воздухе // Стекло и керамика.- 1998.- №3.-с.24-25.
2. Ильин А.П., Ан В.В., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Получение сложной нитридсодержащей шихты окислением циркония и алюминия на воздухе // Стекло и керамика.- 1999.-№3.- с. 17-18.
3. Ан В.В. Использование ультрадисперсных порошков при спекании нитрида алюминия // Современная техника и технологии / Тез. докл. 2-ой обл-й конф. молодежи и студентов.- 1996.- с.109.
4. Викторенко А.М., Ильин А.П., Ан В.В. Физико-химические аспекты получения AlN и изделий на его основе с использованием ультрадисперсных порошков // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Материалы межрег. конф.- Красноярск: КГТУ.' 1996.- с.74.
5. An V.V., Vereshtchagin V.I., Illin A.P., Krasniatov Yu.A. The investigation of nitrides formation processes by powder substances combustion in the air // The First Korea-Russia International Symposium on Science and Technology; Proceedings. -Ulsan: University of Ulsan, 1997.- p.102.
6. Ushakov V.Ya., Ilyin A.P., Nazarenko O.B., Krasnjatov Yu.A., An V.V., Tikhonov D.V., Yablunovskly G.V. Ultrafine powders produced with wires electrical explosion (production and properties) / Ibid., pp. 167-171.
7. Ан В.В., Краснятов Ю.А., Верещагин В.И., Яблуновский Г.В. Синтез нитридсодержащих композиционных порошков с использованием ультрадисперсного алюминия и азота воздуха // Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы IV Всеросс. конф.- М.: МИФИ.- 1998.- с.247.1
8. Ан В.В. и др./ Способ получения шихты, содержащей нитрид алюминия // Заявка №9710699/03, приор. от 16.04.1997, положительное решение от 18.01.1999 г.