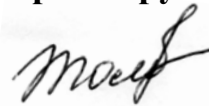


На правах рукописи



Толбанова Людмила Олеговна

**СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ НИТРИДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С
НАНОПОРОШКАМИ W И Mo И ПОРОШКОМ Cr**

**Специальность: 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в «НИИ высоких напряжений» Томского политехнического университета и на кафедре общей и неорганической химии Томского политехнического университета.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Ильин Александр Петрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук,
профессор

Хабас Тамара Андреевна

Ведущая организация:

ФГУП Сибирский химический
комбинат, г. Северск

Защита состоится 22 мая 2007 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117, тел. (3822) 563-169.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 20 апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из технических решений проблемы экономии материалов и снижения энергозатрат является использование новых композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками, обеспеченными применением структурирующих нанодисперсных добавок. Применение металлокерамических материалов с использованием нанопорошков (НП) перспективно для производства изделий различного технического назначения: металлорежущего инструмента, износостойких и эрозионностойких материалов и т. д. Например, решение проблемы производства лезвийного инструмента позволит увеличить производительность обработки металлов в 3 – 4 раза. Эта проблема может быть решена при использовании только субмикронных и нанопорошков, применение более крупных порошков не дает возможности изготовить тонкую режущую кромку. Другой проблемой является повышение пластичности керамики за счет создания плавно меняющихся по составу переходных слоев между различными фазами многокомпонентного материала. Перспективными материалами являются нитридсодержащие керамические порошки, получаемые синтезом сжиганием смесей НП металлов в воздухе. В определенных условиях, при горении в воздухе НП алюминия в конечных продуктах стабилизируется фаза нитрида алюминия (более 50 % мас.). Было показано, что при горении и промышленных порошков алюминия, титана, циркония, лантана и других металлов образуются соответствующие нитриды. Для изготовления режущего инструмента необходимы добавки тугоплавких металлов элементов VI группы, которые повышают прочность и пластичность изделий. При совместном горении НП алюминия с НП вольфрама, молибдена и порошком хрома также возможно образование нитридсодержащих керамических материалов: нитриды хрома, молибдена и вольфрама по твердости приближаются к сверхтвердым материалам. Известно также, что добавки (9 % мас.) НП Мо и W в смеси с НП Al при горении повышают выход нитрида алюминия на 10 – 12 % мас. Таким образом, для получения керамического материала с высокими прочностными характеристиками необходимы добавки тугоплавких металлов в исходную смесь для последующего синтеза сжиганием в воздухе. Для повышения выхода нитридов в работе были получены и изучены промежуточные продукты путем прерывания горения при достижении максимальной температуры горячей смеси.

Синтез сжиганием является наименее энергозатратным и не требует сложного оборудования. Процесс синтеза происходит в воздухе при атмосферном давлении. Для осуществления синтеза необходим только кратковременный локальный нагрев исходной шихты, затем процесс протекает самопроизвольно. Исследование структуры, состава и свойств синтезированных таким способом материалов необходимо для разработки технологии, альтернативной известным промышленным производствам, для создания отечественной базы новых керамических композитов. Таким образом, тема диссертационной работы актуальна и связана с обеспечением экономической безопасности страны.

Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетной НИР «Разработка научных основ формирования наноструктур при воздействии энергии высокой плотности мощности на материалы», номер государственной регистрации

0120.0 603510 на период 2003 – 2010 г.г.; программы совместных работ Томского политехнического университета и Ульсанского университета (Корея) (2002 – 2005 г.г.); программы «Развитие нанотехнологий», выполняемой НИИ высоких напряжений и Даляньским техническим университетом (Китай) (2001 – 2005 г.г.); хоздоговорных работ, программы Правительства РФ «Полимеры России», раздел «Наполненные нанопорошками полимеры» (2006 г.); гранта РФФИ № 06-08-00707-а.

Объект исследования – нитридсодержащие керамические материалы на основе синтезированных сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома.

Предмет исследования – нанопорошки металлов, полученные с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона, и процессы формирования структуры, фазового состава и свойств нитридсодержащих керамических материалов, синтезированных сжиганием смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома в воздухе.

Цель работы: Разработка основ технологии нитридсодержащих керамических материалов с использованием продуктов синтеза сжиганием смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома в воздухе.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Исследование физико-химических характеристик нанопорошков алюминия, вольфрама, молибдена, порошка хрома и их смесей при нагревании в воздухе.
2. Экспериментальное исследование процессов горения в воздухе нанопорошков алюминия, вольфрама, молибдена, порошка хрома и их смесей.
3. Исследование микроструктуры, фазового и химического состава промежуточных продуктов горения нанопорошков алюминия, вольфрама, молибдена, порошка хрома и их смесей в зависимости от состава исходных компонентов.
4. Разработка механизма химического связывания азота воздуха с образованием двухуровневых нитевидных кристаллов.
5. Получение спеченных композиционных материалов на основе керамических нитридсодержащих материалов и изучение их характеристик.
6. Разработка технологической схемы приготовления нитридсодержащих керамических материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома.
7. Рекомендации по применению нитридсодержащих керамических материалов, полученных сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома.

Научная новизна работы.

1. Впервые экспериментально установлено, что при горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия и порошка хрома в промежуточных продуктах горения содержатся нитриды хрома (Cr_2N и CrN) – d-элемента VI группы Периодической системы.

2. Впервые установлено, что при горении в воздухе образуются двухуровневые игольчатые структуры – вытянутой формы кристаллы, на которые в перпендикулярном направлении осажжены нитевидные кристаллы меньшего

размера: для смесей нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7 % мас.) – в промежуточных продуктах, для смесей нанопорошков алюминия и молибдена (28,6 % мас.) – в конечных. Предложен механизм формирования и стабилизации двухуровневых нитевидных кристаллов.

3. Установлено, что параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в зависимости от состава исходных компонентов изменяются немонотонно – для смеси, содержащей 16,7 % мас. вольфрама наблюдается многократное увеличение параметров химической активности. Площадь удельной поверхности дезагрегированных промежуточных продуктов горения этой смеси выше по сравнению с продуктами горения смесей с другими соотношениями максимально на 40 %.

4. При нагревании нанопорошка молибдена в воздухе впервые обнаружено тепловыделение при 280 – 340 °С с максимумом при 324 °С, не сопровождающееся изменением массы. Тепловой эффект составляет 83 Дж/г (8 кДж/моль) и связан с процессами релаксации в структуре частиц нанопорошка молибдена с последующим выделением запасенной энергии.

5. Установлено, что в промежуточных продуктах горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома не содержатся оксиды d-металлов, т. е. нитридсодержащие шихты являются практически безоксидными, если не рассматривать образующиеся молибдаты и вольфраматы. Содержание остаточных металлов зависит от состава исходных шихт, а сами металлы могут выполнять роль внутренней добавки в прекурсорах для получения нитридсодержащей керамики.

Практическая значимость работы.

1. Установлены параметры регулирования состава нитридсодержащих керамических материалов при их получении синтезом сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома путем выбора добавки к нанопорошку алюминия, изменения соотношения исходных компонентов, режимов и условий горения.

2. Получены нитридсодержащие субмикронные керамические материалы синтезом сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома. Изучены их фазовый состав, форма и определены размеры кристаллов, площадь удельной поверхности, элементный состав и распределение частиц по диаметру.

3. Разработана и апробирована технологическая схема получения спеченных композиционных материалов на основе промежуточных продуктов горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома. Изучена структура и элементный состав их поверхности, микротвердость, кажущаяся плотность, электропроводность.

4. Для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов в динамике разработано и апробировано оригинальное устройство, на которое подана заявка в Роспатент.

5. Обоснованы перспективные области применения керамических материалов, синтезированных сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома: производство режущего инструмента, электроэрозионностойких материалов, наполненных полимеров.

6. Результаты полученных исследований использованы в учебном процессе (лекции, лабораторные работы и практические занятия) при подготовке магистров по программе «Методы получения наноматериалов, их структура и свойства», открытой на кафедре общей и неорганической химии Томского политехнического университета совместно с Орлеанским университетом (Франция).

Реализация полученных результатов.

1. Полученные керамические материалы прошли успешное испытание на производстве для нанесения электродуговым способом износостойких покрытий на детали станков швейных и ткацких производств, был отмечен положительный эффект при испытаниях на износостойкость деталей.

2. Синтезированные сжиганием нитридсодержащие материалы были испытаны как матрицы для наполнения полимерами в производстве стеклопластиковых труб, что повысило их ударную прочность и снизило истираемость.

3. Материалы работы используются при изучении теоретической части и при проведении лабораторных работ при подготовке студентов III курса Кузбасского государственного технического университета химико-технологического факультета по направлению «Неорганический синтез».

Автор защищает

1. Эффект образования и стабилизации нитридов хрома в промежуточных продуктах горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома.

2. Механизм формирования и стабилизации двухуровневых нитевидных кристаллов при горении в воздухе смеси нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7 % мас.) – в промежуточных продуктах и в конечных продуктах сгорания смеси нанопорошков алюминия и молибдена (28,6 % мас.).

3. Многократное увеличение параметров химической активности при нагревании в воздухе смеси нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7 % мас.) относительно параметров смесей с другими соотношениями исходных компонентов.

4. Эффект запаса энергии нанопорошком молибдена при нагревании последнего в воздухе: при 280 – 340 °С обнаружен тепловой эффект (8 кДж/моль), не сопровождающийся изменением массы.

5. Составы нитридсодержащих керамических материалов – промежуточных продуктов горения в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома, не содержащие оксидов d-элементов.

6. Технологическую схему получения нитридсодержащих керамических материалов и спеченных изделий из них, заключающуюся в получении исходного сырья – нанопорошков металлов, приготовлении смесей нанопорошка алюминия с порошками Cr, Mo, W (шихт), их сжиганием в воздухе, дезагрегированием, прессованием и спеканием или горячим изостатическим прессованием.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 14 Международных и 10 Всероссийских конференциях и семинарах, в том числе на Всероссийской конференции инновационных проектов «Индустрия наносистем и материалы» (Москва, 2005 г.); на Международной Корейско-Российской научной симпозиуме по науке и технологиям KORUS-2005 (Новосибирск, 2005 г.); на V Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005 г.); на Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005 г.); на VII Всероссийской научно-технической конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ершово, 2005 г.); на Международной конференции «European Nano Systems 2005» (Париж, 2005 г.); на XI Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 2005 г.); на II и III Международных конференциях «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2005 и 2006 г.г.); на XI и XII Всероссийских научно-технических конференциях с международным участием «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 2005 и 2006 г.г.); на I Международном форуме по стратегическим технологиям IFOST-2006 (Ульсан, 2006 г.); на II Международной конференции NEMs-2006 «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение» (Бийск, 2006 г.); на Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (4 Ставеровские чтения) (Красноярск, 2006 г.); на VII Международной научной конференции «Энергия молодых – экономике России» (Томск, 2006 г.); на научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые слоистые и градиентные материалы» (Москва, 2006 г.); на Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (Москва, 2006 г.); на XII и XIII Международных научно-практических конференциях «Современные техника и технологии» (Томск, 2006 и 2007 г.г.); на Общероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007 г.); на II Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007).

Публикации по работе.

По материалам диссертационной работы опубликованы 28 работ в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференциях, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, подана заявка на Патент РФ.

Структура и объем диссертационной работы.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, основных выводов, списка литературы из 140 наименований; содержит 175 страниц машинописного текста и включает 38 рисунков, 19 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первом разделе (Современные представления об особенностях процессов, протекающих при синтезе нитридов) представлен анализ существующих промышленных и перспективных разрабатываемых методов получения нитридов алюминия, свойства и методы получения нитридов хрома, молибдена и вольфрама. Дан анализ механизма связывания азота воздуха и рассмотрены процессы формирования самостоятельных кристаллических фаз нитридов в условиях высоких температур: 2200 – 2400 °С. Показано, что существующий механизм содержит ряд противоречий, главное из которых – отсутствие объяснения повышенной устойчивости нитридов к окислению при охлаждении до 600 – 700 °С. Обоснована необходимость дополнительных исследований синтеза сжиганием нанопорошков (НП) алюминия в смесях с НП вольфрама и молибдена и порошком хрома. Такие смеси после сгорания дают мелкодисперсные продукты с плавно меняющимся составом границ между различными фазами. Показано, что целесообразно изучить промежуточные продукты горения алюминия и его смесей, так как в случае остановки процесса образуется меньше оксидов металлов. Несгоревшие металлы представляют собой внутреннюю добавку, которая необходима для получения керамических изделий.

Во втором разделе (Получение и характеристики исходных материалов. Методы и методики исследования) представлен метод получения исходных НП с помощью электрического взрыва проводников в газовых средах. В работе использовалась опытно-промышленная установка УДП-4Г (НИИ высоких напряжений). При протекании импульса электрического тока ($5 \cdot 10^3$ кА) через тонкий проводник (0,3 – 0,4 мм) за 1 – 3 мкс он переходит в перегретую жидкость, пар и плазму. при этом продукты взрыва разлетаются от оси проводника со скоростью 1 – 2 км/с. Температура продуктов достигает 10^4 К, а средняя скорость охлаждения – более 10^8 К/с. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для алюминия составляет 50 г/ч, а для вольфрама – 300 г/ч. Для других металлов производительность установки УДП-4Г лежит в пределах 50 – 300 г/ч.

Из пассивированных воздухом НП алюминия, вольфрама, молибдена и порошка хрома были приготовлены смеси методом сухого смешения согласно стандартной методике приготовления пиротехнических смесей. Для придания однородности смеси дополнительно просеивали через сито с размерами отверстий 40 мкм.

Для изучения термических характеристик исходных порошков и их смесей их подвергали дифференциально-термическому анализу (дериватограф Q 1500 D), на основе результатов которого определяли параметры химической активности: температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), степень окисленности (α , %), максимальную скорость окисления (V_{max} , %мас./с) и удельный тепловой эффект ($\Delta H/\Delta m$, отн. ед.). Для оценки безопасности обращения с НП их наиболее значимой

характеристикой является $T_{н.о.}$, затем V_{max} и т. д. Параметры активности определяют технологические возможности для НП. В случае применения термоанализатора SDT Q 600 Научно-аналитического центра Томского политехнического университета тепловой эффект различных превращений определялся в абсолютных единицах (ΔH , Дж/г).

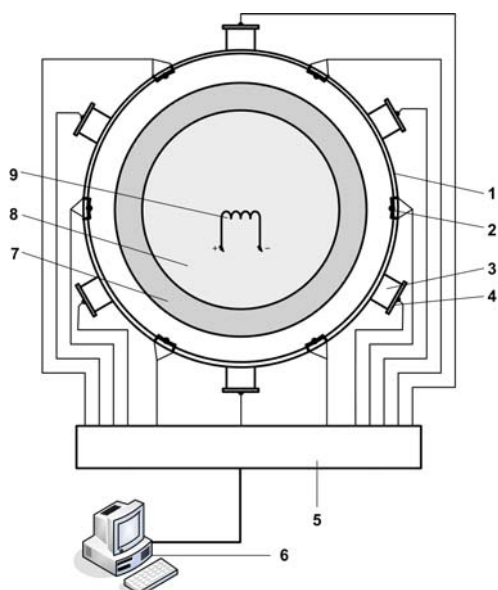


Рис. 1. Схема устройства для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов.
 1 – кольцо, выполненное из оптически прозрачного кварца;
 2 – термопара, выполненная из сплавов ВР5/ВР20;
 3 – цилиндр, выполненный из непрозрачного материала;
 4 – фоторезистор ФСК-1;
 5 – согласующее устройство;
 6 – компьютер;
 7 – подложка;
 8 – навеска конической формы;
 9 – нихромовая спираль

Для получения продуктов горения смеси металлов (масса навесок составляла 2,0 – 3,6 г) высыпали на металлическую подложку, придавая навескам коническую форму, и инициировали процесс горения с помощью пропускания электрического тока через нихромовую спираль, находящуюся в контакте с навеской. В процессе горения контролировалось время протекания первой и второй стадий, записывалось изменение температуры и яркости свечения с помощью разработанного в настоящей работе устройства (рис. 1).

Для получения промежуточных продуктов горения процесс прерывался, раздавливанием горячей навески между металлическими пластинами, обеспечивая тем самым прекращение доступа воздуха и отвод тепла. Предполагалось, что при полном горении образующиеся нитриды частично или полностью окисляются, т.е. при прерывании горения возможно сохранение и неустойчивых нитридов.

Для определения микроструктурных характеристик НП и продуктов их горения использовалась растровая электронная микроскопия (JSM-840 и JSM-6500F, фирма Jeol, Япония). Фазовый состав изучался с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3,0, Rigaku). Идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием картотеки JCDD JCPDS. Для получения спеченных керамических нитридсодержащих образцов использовался метод горячего изостатического прессования (среда – азот, температура – 1600 °С, давление прессования – 460 кПа, время спекания при максимальной температуре – 20 мин). Измерение микротвердости полученных образцов проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3.

В конце второй главы представлена и обоснована структурная схема исследования (рис 2).



Рис. 2 Структурная схема исследования по диссертационной работе.

Третий раздел (Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома в воздухе) рассмотрены особенности получения нитридсодержащих шихт сжиганием смесей НП Al с порошком хрома в воздухе.

В совокупности с электронной микроскопией – определением формы и размеров частиц и параметрами химической активности предлагается их рассматривать как тесты, необходимые для входного контроля исходных НП. Порошок хрома марки ПХ1С в сравнении с НП характеризуется низкой активностью: температура начала окисления достигает 450 °С и сам процесс окисления протекает с низкой скоростью. Добавки НП Al повышают параметры активности. Согласно термическому анализу и расчетам параметры активности приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав исследуемых смесей нанопорошка алюминия и порошка хрома и параметры их химической активности.

№ обр.	Состав образца, % мас.		T _{н.о.} , °С	α, %	V _{max} , %мас./с	ΔH, Дж/г
	Al	Cr				
1	100	0	450	63,8	0,13	4995
2	90,9	9,1	544	62,8	0,09	3073
3	83,3	16,7	521	59,9	0,09	3027
4	71,4	28,6	556	51,4	0,05	2696
5	62,5	37,5	542	52,1	0,04	3279
6	55,6	44,4	556	51,0	0,04	3465
7	20	80	450	32,9	0,003	1192
8	0	100	450	28,9	0,008	–

Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления смесей несмотря на равные T_{н.о.} (450 °С) НП Al и порошка хрома. С увеличением количества добавки хрома степень окисленности и максимальная скорость окисления смесей понижается. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП Al и проходит через минимум.

Приготовленные смеси, а также исходные порошки сжигали в воздухе согласно принятой в работе методике (раздел 2). Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нихромовой спирали.

Процесс горения НП Al и его смесей имеет три стадии (рис. 3): после инициирования происходит распространение тепловых волн по поверхности образца (первая – низкотемпературная стадия, $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем появляется яркое свечение из одной или более точек, которое охватывает весь образец (вторая – высокотемпературная стадия, $2200 - 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$), после чего наступает третья стадия – охлаждение.

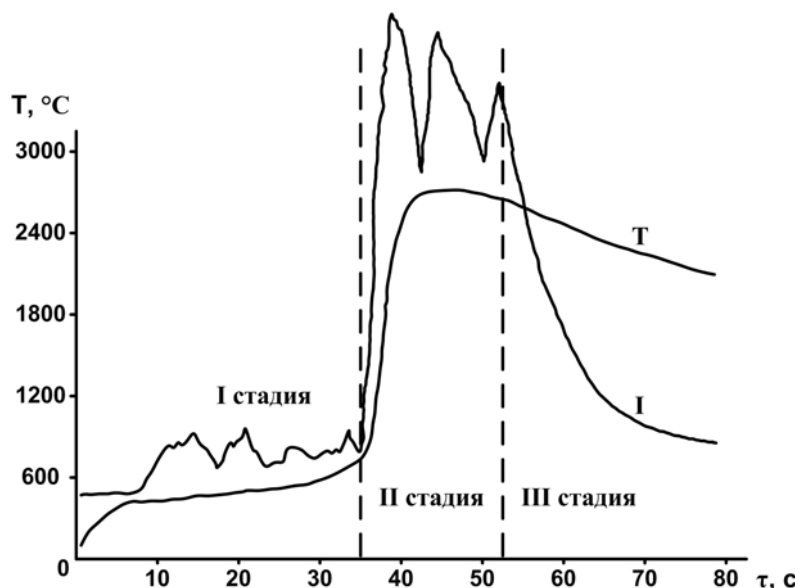


Рис. 3. Зависимость температуры (Т) и интенсивности свечения (I) нанопорошка алюминия при его горении в воздухе: $m = 2,5\text{ г}$; запись проведена на изобретенном устройстве (рис. 1).

Согласно РФА конечные и промежуточные продукты горения НП Al в воздухе имеют одинаковый фазовый состав, но после прерывания горения образец содержал больше остаточного Al. Соотношение $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в обоих образцах примерно одинаково и равно 3. Согласно ИК-спектроскопии оба образца имеют одинаковый набор полос поглощения. В отличие от ИК-спектров, полученных в других работах, при 1000 см^{-1} исследуемые продукты горения характеризуются широкой и интенсивной полосой поглощения.

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

Согласно электронно-микроскопическому анализу промежуточные продукты горения смесей хром – алюминий представляют собой нитевидные кристаллы и пористые спеки (рис. 4), для смесей с большим содержанием хрома в продуктах их горения обнаруживаются крупные частицы неправильной формы.

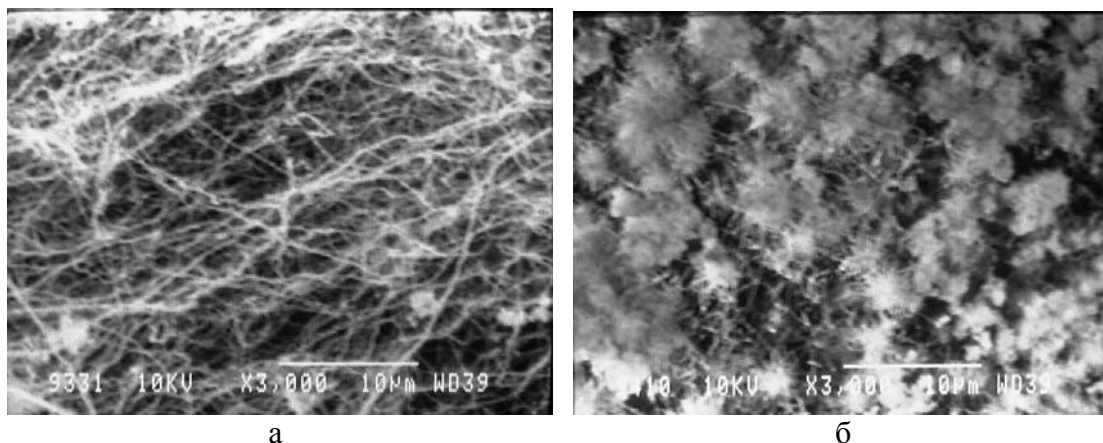


Рис. 4. Микрофотографии продуктов горения смесей алюминий-хром (28,6 % мас.): а) при полном горении; б) после прерывания горения.

Согласно методу БЭТ площадь удельной поверхности продуктов горения составляла от 1,7 до 3,5 м²/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц менее 1 мкм. Лазерный анализ дисперсного состава («Mastersizer», Япония) подтверждает: до 80 % частиц имеют условный диаметр менее 1 мкм.

Из нитридсодержащих субмикронных шихт были получены спеченные образцы методом горячего изостатического прессования. Кажущаяся плотность полученных образцов составляла ~ 3 г/см³. Хромсодержащие образцы характеризовались высокой прочностью, высокой микротвердостью (9 ГПа). Образцы неэлектропроводны (электрическое сопротивление более 10⁴ Ом), имеют мелкозернистую структуру поверхности – размер кристаллитов ~ 1 мкм, отдельных включений – до 10 мкм.

В четвертом разделе (Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошков алюминия и молибдена в воздухе) рассмотрены особенности получения нитридсодержащих шихт сжиганием смесей НП Al и Mo в воздухе. Предварительно НП и их смеси тестировались также по четырем параметрам химической активности (табл. 2).

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

№ обр.	Состав образца, % мас.		Т _{н.о.} , °С	α, %	V _{max} , %мас./с	ΔН, Дж/г
	Al	Mo				
7	100	0	450	63,8	0,13	4995
19	90,9	9,1	400	52,5	0,13	4265
20	83,3	16,7	380	42,8	0,08	4612
21	71,4	28,6	370	20,3	0,02	4020
22	62,5	37,5	360	50,8	0,01	3775
23	55,6	44,4	355	50,1	0,01	3827
31	20	80	350	42,4	0,01	2938
34	0	100	350	43,3	0,007	3299

Температура начала окисления смесей монотонно уменьшалась от 450 °С (для НП Al) до 350 °С (для НП Mo). Параметры химической активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления уменьшалась с увеличением содержания НП Mo. При нагревании до 1200 °С степень окисленности смесей НП ниже, чем НП Al без добавок и проходит через минимум (20,3 %) для

образца 4. Что касается величины удельного теплового эффекта, то для смесей он меньше, чем для НП Al без добавок: в целом ΔH с увеличением содержания добавки НП Мо уменьшается.

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

На термограмме НП Мо при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождающийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП Мо обнаружено впервые.

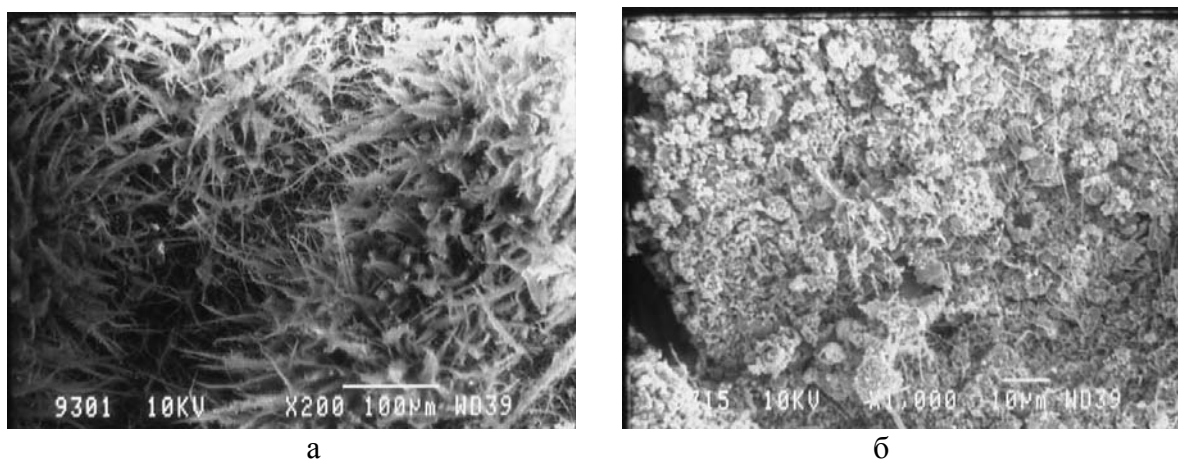


Рис. 5. Микрофотографии продуктов горения смесей алюминий-молибден (28,6 % мас.): а) при полном горении; б) после прерывания горения.

Продукты горения приготавливались в соответствии принятой в работе методике (раздел 2). Согласно микрофотографиям промежуточные продукты горения смесей молибден - алюминий представляли собой также пористые структуры, состоящие из спеков различной морфологии. В продуктах полного горения смеси нанопорошков алюминия и молибдена (28,6 % мас.) обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы (рис. 5).

Согласно методу БЭТ площадь удельной поверхности продуктов горения составляла от 2,3 до 4,4 $\text{м}^2/\text{г}$, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц менее 1 мкм. Лазерный анализ дисперсности также показал, что до 95 % частиц являются субмикронными.

По данным РФА во всех продуктах горения (шихтах) присутствует несгоревший молибден, в том числе и в образце при полном его горении. С увеличением содержания Al растет относительное содержание нитрида алюминия: для состава алюминий - молибден (16,7 % мас.) 100 %-ные рефлекс нитрида алюминия и молибдена сравнимы по интенсивности, для смеси алюминий - молибден (9,1 % мас.) рефлекс нитрида алюминия характеризуется максимальной интенсивностью – 100 %, а рефлекс молибдена – только 80 %. Во всех шихтах

присутствуют одинаковые кристаллические фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), альфа-оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), молибдат алюминия ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) и остаточные металлы (Al^0 и Mo^0). Соотношение фаз в зависимости от состава исходных смесей изменяется. В то же время, ни в одном образце шихты не обнаружены ни оксиды молибдена, ни интерметаллиды.

Из нитридсодержащих субмикронных шихт были получены спеченные образцы методом горячего изостатического прессования. Кажущаяся плотность спрессованных образцов составляла $\sim 3 \text{ г/см}^3$. Молибденсодержащие образцы характеризовались высокой прочностью в сравнении с хромсодержащими образцами и более высокой микротвердостью (11,3 ГПа). Образцы неэлектропроводны (электрическое сопротивление более 10^4 Ом), имеют мелкозернистую структуру поверхности – размер кристаллитов $\sim 1 \text{ мкм}$, отдельных включений – до 10 мкм.

В пятый раздел (Синтез нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе) изучены особенности получения нитридсодержащих шихт сжиганием смесей НП Al и W в воздухе. В таблице 3 представлены параметры активности НП Al и W, их смесей при нагревании в воздухе.

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

№ обр.	Состав образца, % мас.		$T_{\text{н.о.}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$V_{\text{max}}, \%$ мас./с	$\Delta H/\Delta m$, отн. ед.
	Al	W				
1	100	0	400	45,9	0,10	2,5
2	90,9	9,1	380	50,3	0,10	2,9
3	83,3	16,7	380	58,5	0,41	3,5
4	71,4	28,6	380	56,2	0,05	3,3
5	62,5	37,5	380	53,0	0,04	3,2
6	55,6	44,4	380	46,8	0,04	2,9
7	0	100	320	24,1	0,03	1,6

Температура начала окисления ($T_{\text{н.о.}}$) НП Al составляла $400 ^\circ\text{C}$, а НП W – $320 ^\circ\text{C}$. С ростом содержания НП W в смесях $T_{\text{н.о.}}$ не изменялась ($380 ^\circ\text{C}$) (табл. 3). Для смеси НП W и Al, содержащей 16,7 % мас. W, три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. Этот эффект можно объяснить наличием оптимальных условий для процесса горения. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим горения.

Согласно результатам электронной микроскопии промежуточные продукты горения смесей НП Al – НП W представляют собой пористые структуры, образованные спеками различной морфологии. Особый интерес представляют нитевидные кристаллы, состоящие из нитридов алюминия. Согласно полученным результатам их максимальный выход наблюдается для состава, содержащего 16,7 % мас. НП W. Кроме того, в его составе обнаружены двухуровневые нитевидные кристаллы (рис. 6): на кристаллы диаметром 0,1 – 0,5 и длиной 10 – 30 мкм в перпендикулярном направлении были осаждены кристаллы диаметром менее 0,1 и до 5 мкм в длину. Спеки, образующиеся при горении, не прочны и легко

измельчаются. Согласно методу БЭТ полученные шихты имели площадь удельной поверхности от 2,0 до 3,3 м²/г, что соответствует условному среднеповерхностному диаметру частиц менее 1 мкм. Лазерный анализ дисперсности также показал, что до 95 % частиц имеет условный диаметр менее 1 мкм.

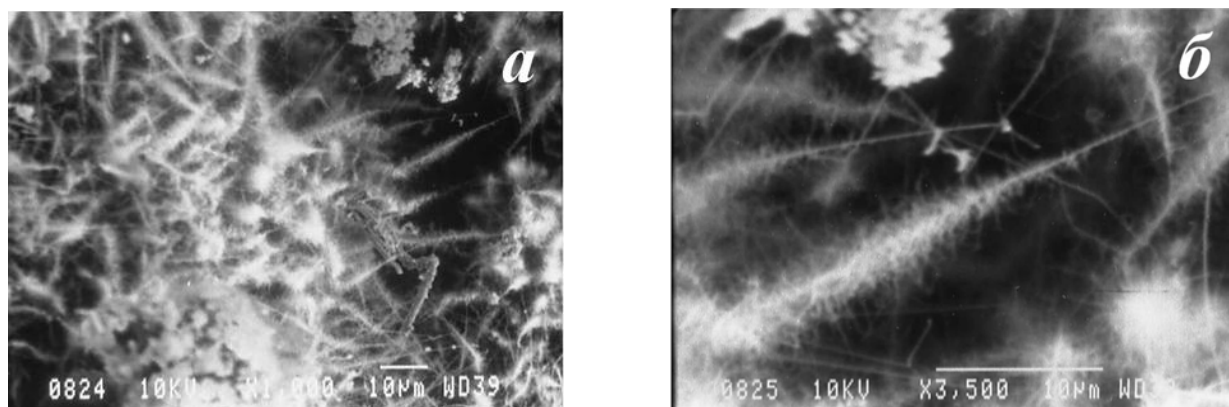


Рис. 6. Микрофотографии спеков, образующихся после прерывания горения смеси вольфрам - алюминий (обр. 3, табл. 2).

Согласно результатам РФА как при полном сгорании смеси НП Al и W, так и при остановке горения основной фазой, за исключением образца с исходным содержанием НП W, равным 9,1 % мас. основной фазой является α -W. С ростом содержания W относительные интенсивности рефлексов снижаются в сравнении со 100 %-ным рефлексом W. В продуктах присутствуют следующие фазы: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия (Al₃O₃N), альфа-оксид алюминия (α -Al₂O₃), вольфрамат алюминия (Al₂(WO₄)₃) и остаточные металлы (Al⁰ и W⁰). По мере увеличения содержания НП Al в исходных смесях доля несгоревшего его остатка растет. Следует отметить, что в промежуточных продуктах горения практически отсутствуют фазы оксидов вольфрама, что связано с восстановительной средой, являющейся следствием присутствия НП Al⁰. Лишь в продуктах исходной смеси, содержащей только 20 % мас. НП Al, обнаружены следы оксида вольфрама (WO₃). Таким образом, путем изменения соотношения W/Al в исходных смесях НП происходит регулирование состава шихт при неполном сгорании, причем шихты в своем составе не содержат оксидов вольфрама. Также в условиях горения, согласно РФА, не образуются интерметаллиды.

Из нитридсодержащих субмикронных шихт были получены спеченные образцы методом горячего изостатического прессования. Кажущаяся плотность спрессованных образцов составляла ~ 3 г/см³. Вольфрамсодержащие образцы характеризовались более высокой прочностью в сравнении с образцами на основе продуктов горения смесей Al – Cr и Al – Mo, высокой микротвердостью (13 ГПа). Образцы неэлектропроводны (электрическое сопротивление более 10⁴ Ом), имеют мелкозернистую структуру поверхности – размер кристаллитов ~ 1 мкм, отдельных включений – до 10 мкм.

В разделе «Заключение», согласно поставленным в диссертации задачам, сформулированы основные закономерности и корреляционные зависимости синтеза сжиганием в воздухе смесей нанопорошков алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома.

В работе показано, что температура начала окисления ($T_{н.о.}$) смесей для каждой пары металлов изменяется специфично. Добавление порошка хрома (9,1 % мас.) к НП Al (табл. 1) повышает $T_{н.о.}$ почти на 100 °С, но с ростом содержания хрома $T_{н.о.}$ снижается, достигая $T_{н.о.}$ порошка хрома без добавок (450 °С). В то же время, добавление уже 9,1 % мас. НП Мо привело к понижению $T_{н.о.}$, и с ростом содержания НП Мо $T_{н.о.}$ достигла 350 °С – $T_{н.о.}$ НП Мо без добавок. Необходимо отметить, что добавление НП W понизило $T_{н.о.}$ смеси относительно $T_{н.о.}$ НП Al на 20 °С, и эта $T_{н.о.}$ оставалась постоянной для всех смесей. Для НП W она составляла 320 °С. Установленная закономерность связана с контактными процессами между частицами смесей НП. Степень превращения (α) при добавлении порошка хрома и НП Мо к НП Al устойчиво уменьшалась с ростом содержания добавки. В то же время, добавление НП W повышает α практически для всех смесей. Аналогичным образом изменялся и тепловой эффект окисления смесей (ΔH): в сравнении с ΔH НП Al его увеличение наблюдалось только для смесей НП Al – НП W, что связано с высокими значениями $\Delta H^0(WO_3) = -843$ кДж/моль и дисперсности НП W.

Добавки порошков d-металлов к нанопорошку алюминия и прерывание горения их смесей приводят к росту соотношения AlN/Al_2O_3 : если в промежуточных продуктах горения нанопорошка алюминия оно равно 2,9, то для смесей с порошком хрома оно достигает 5,2; с НП Мо – 5,3; с НП W – 5,0. Полученные результаты позволяют экспериментально показать, что часть нитрида алюминия доокисляется при полном горении, а прерыванием горения можно увеличить относительное содержание нитрида алюминия в шихте.

По фазовому составу промежуточные продукты горения исследованных смесей близки: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, α -оксид алюминия и остаточные металлы. Для вольфрам- и молибденсодержащих смесей характерно присутствие небольшого количества вольфрамата и молибдата, соответственно. Исключение составляют смеси НП Al – Cr, в продуктах их горения в воздухе обнаружены нитриды хрома (Cr_2N , CrN) и интерметаллид (Al_8Cr_5). Возможно, и при горении других исследуемых смесей образуются нитриды Мо и W, но они менее термически устойчивы. Кроме того, хром является аналогом алюминия – наиболее устойчивая степень окисления для него + 3, и для хрома наблюдаются сходные с алюминием процессы нитридообразования.

Продукты горения всех смесей в воздухе представляют собой легко разрушаемые спеки, что объясняется полифазностью отдельных фрагментов, условный диаметр которых для более 95 % частиц < 1 мкм (для смеси Al – Cr более 80 %). Такие продукты горения – это субмикронные нитридсодержащие порошки.

При обработке продуктов горения водой происходит медленный гидролиз нитридов с выделением аммиака. При повышении pH (обработка 2 н. раствором NaOH) скорость гидролиза возрастает. При гидролизе наиболее устойчивыми продуктами являются α -оксид и оксинитрид алюминия.

Образование нитевидных кристаллов в продуктах горения известно, но двухуровневые нитевидные кристаллы в настоящей работе получены впервые. Предложен механизм формирования двухуровневых кристаллов при высокотемпературном горении (2200 – 2400 °С). Экспериментально обнаружено, что при этих температурах наблюдаются колебательные процессы (рис. 7)

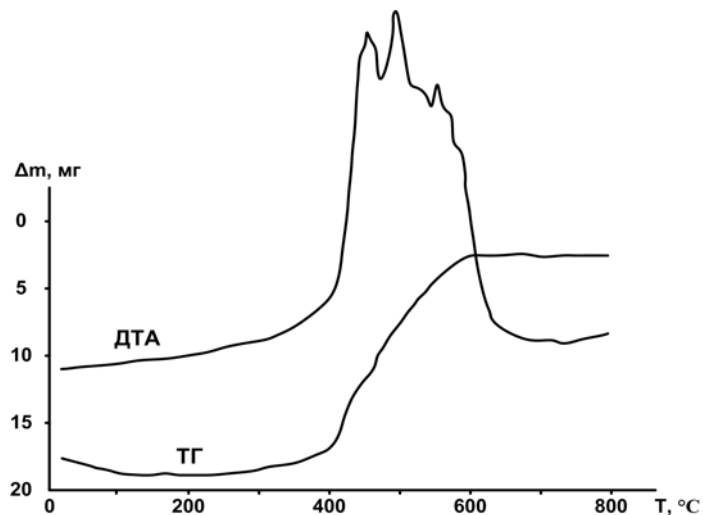
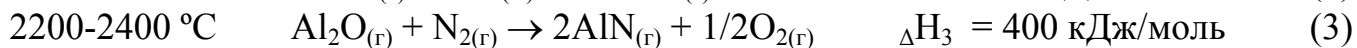
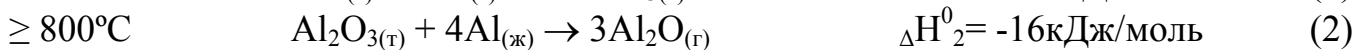
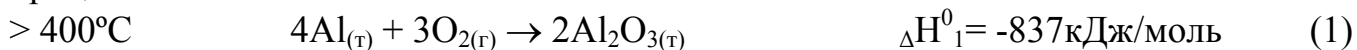


Рис. 7 Дериватограмма НП Al:
 $m = 50$ мг, скорость нагрева – $10^\circ/\text{мин}$,
 атмосфера – воздух, тигель – платина.

Колебательные процессы связаны с чередованием роста и снижения температуры ($\pm 200 - 300^\circ\text{C}$), что обусловлено следующими химическими процессами:



При снижении температуры происходит конденсация более устойчивых большего размера нитевидных кристаллов (3), затем происходит повышение температуры на небольшую величину и после этого очередное снижение температуры, сопровождающееся осаждением из газовой фазы более мелких кристаллов в перпендикулярном направлении по отношению к уже сформировавшимся кристаллам (рис. 5а, 6).

Нитрид алюминия, образующийся по реакции (3), реагирует с поверхности с кислородом при температуре менее 2000°C с образованием оксинитрида алюминия. Таким образом, на поверхности AlN образуется слой $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$, который предотвращает дальнейшее термодинамически выгодное окисление нитрида не только за счет капсулирования последнего, но и благодаря своей термической устойчивости (до 1800°C). Поэтому при охлаждении продуктов от 1800°C до 600°C в них сохраняется более 50 % мас. нитрида алюминия.

Для объяснения формирования нитридов хрома при горении в воздухе смесей НП Al с порошком хрома предложен механизм, подобный механизму образования AlN, так как хром является химическим аналогом алюминия – наиболее устойчивая степень окисления хрома – +3. Для хрома известны также летучие субоксиды Cr_3O и CrO , которые выполняют роль интермедиатов в реакции азотирования, подобно Al_2O и AlO . Однако, в отличие от нитрида алюминия, для стабилизации нитридов хрома в продуктах не требуется образования оксинитрида, так как они являются термически устойчивыми соединениями (до 1800°C).

Нитриды W и Mo разлагаются при температурах до 900°C . Поэтому, в случае их формирования, данные нитриды сложно стабилизировать в продуктах.

Полученные субмикронные порошки были смешаны с 3 % мас. НП Ni и спечены в условиях горячего прессования. Образцы характеризовались высокой

микротвердостью – хромсодержащие образцы – 9 ГПа, молибденсодержащие – 11,3 ГПа, вольфрамсодержащие – 13 ГПа. Все образцы неэлектропроводны (электрическое сопротивление более 10^4 Ом), имеют мелкозернистую структуру поверхности – размер кристаллитов ~ 1 мкм, отдельных включений – до 10 мкм. Кажущаяся плотность образцов составляла ~ 3 г/см³.

На рис. 8 приведена технологическая схема, которая была разработана в диссертации и апробирована при приготовлении образцов нитридсодержащих керамических материалов.



Рис. 8. Технологическая схема получения спеченных материалов.

Согласно предложенной схеме в технологии не предполагается использование дорогостоящего оборудования и не требуется значительных энергозатрат, что повышает конкурентные возможности разрабатываемой технологии.

Полученные в работе нитридсодержащие керамические материалы представляют собой субмикронные порошки, которые являются прекурсорами для изготовления спеченных керамических изделий. В работе были получены спеченные керамические образцы, которые характеризуются высокой прочностью. Субмикронные керамические порошки перспективны для нанесения износостойких покрытий электродуговым или газотермическим напылением. Они могут применяться в качестве упрочняющих добавок в литевые и порошковые сплавы, в полимеры, краски и в лаки. Наличие нитевидных кристаллов в составе керамических нитридсодержащих материалов повышает их возможности по упрочнению в сравнении с материалами, содержащими частицы других кристаллических форм.

ВЫВОДЫ

1. При горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома, в промежуточных продуктах обнаружены нитриды хрома – Cr_2N и CrN , что показывает возможность связывания азота воздуха d-элементами.

2. Исследованы микроструктурные характеристики и параметры химической активности нанопорошков алюминия, вольфрама и молибдена и порошка хрома и их смесей как тест входного контроля сырья в разработанной технологической схеме.

3. Процесс горения в воздухе нанопорошков вольфрама и молибдена протекает медленно с низкой степенью превращения при невысоких температурах, горение порошка хрома не инициируется нагретой электрическим током нихромовой спиралью, а горение их смесей с нанопорошком алюминия протекает в две стадии: низкотемпературную (600 – 900 °C) и высокотемпературную (2200 – 2400 °C).

4. Промежуточные продукты горения смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама, молибдена и порошком хрома состоят из кристаллов различной формы: нитевидных кристаллов, пористых спеков, пластинчатых кристаллов. Они содержат следующие кристаллические фазы: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, альфа-оксид алюминия, остаточные металлы, молибдаты, вольфраматы, нитриды и интерметаллиды хрома (в смесях с молибденом, вольфрамом и хромом, соответственно), содержание которых зависит от соотношения компонентов в исходной смеси.

5. В промежуточных и конечных продуктах горения в воздухе нанопорошков алюминия и смесей с ним нанопорошков вольфрама, молибдена и порошка хрома наряду с нитридом алюминия образуется оксинитрид алюминия. Последний более устойчив к действию воды, растворов щелочей и к кислороду. Оксинитрид алюминия способствует стабилизации в воздухе нитрида алюминия при охлаждении продуктов горения от 1800 до 500 – 600 °C.

6. При горении смесей нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7 % мас.), алюминия и молибдена (28,6 % мас.) получены двухуровневые нитевидные кристаллы, сформировавшиеся при конденсации из газовой фазы при протекании высокотемпературных колебательных процессов.

7. При горении в воздухе смесей нанопорошков алюминия и вольфрама (16,7 % мас.) обнаружено многократное увеличение параметров химической активности данной смеси относительно параметров смесей с другими соотношениями исходных компонентов. Площадь удельной поверхности дезагрегированных промежуточных продуктов горения этой смеси выше по сравнению с продуктами горения смесей с другими соотношениями максимально на 40 %.

8. При нагревании нанопорошка молибдена в воздухе наблюдалось выделение запасенной энергии: тепловой эффект 8 кДж/моль при 280 – 340 °C не сопровождался изменением массы образца.

9. Дезагрегированные промежуточные продукты горения смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками молибдена и вольфрама и порошка хрома представляют собой частицы неправильной формы (нитевидные, пластинчатые и ограненные кристаллы), до 95 % (для хромсодержащего образца – до 80 %) которых

имеют условный диаметр менее 1 мкм, то есть продукты горения представляют собой субмикронные порошки.

10. Получены спеченные образцы на основе продуктов синтеза нитридсодержащих керамических материалов сжиганием смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками молибдена и вольфрама и порошком хрома. Для горячего изостатического прессования использовались нитридсодержащие субмикронные порошки с нитевидными кристаллами.

11. Предложена структурно-технологическая схема производства нитридсодержащих керамических материалов синтезом сжиганием в воздухе:

- участок по производству нанопорошков металлов с помощью опытно-промышленных установок УДП-4Г (НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета);
- участок по пассивации и приготовлению смесей нанопорошков;
- участок по производству нитридсодержащих керамических материалов;
- участок по измельчению и приготовлению товарной продукции;
- цех по производству керамических изделий.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах. Основные публикации:

1. **Толбанова Л. О.**, Ильин А. П. Получение нитридсодержащих керамических материалов сжиганием нанопорошка алюминия в воздухе и стабилизация кубического нитрида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 5. С. 9 – 12.
2. **Толбанова Л. О.**, Ильин А. П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия ТПУ. 2007. № 2. С. 74 – 77.
3. Ильин А. П., **Толбанова Л. О.** Синтез нитридов сжиганием нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 2.
4. **Толбанова Л. О.**, Ильин А. П., Аюпджанов А. Г. Синтез нитевидных кристаллов нитридов алюминия в условиях горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 6.
5. Ilyin A. P., Tikhonov D. V., An V. V., **Tolbanova L. O.** Threshold Phenomena in Nanopowders // Известия вузов. Физика. – 2006. – № 8. Приложение. – С. 550 – 552. ISSN 0021-3411.
6. Ильин А. П., **Толбанова Л. О.** Продукты горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика горения и взрыва. 2007. № 5.
7. Ильин А. П., **Толбанова Л. О.**, Яблуновский Г. В. Промежуточные продукты окисления смесей нанопорошков алюминия и вольфрама // Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Красноярск, ИПЦ КГТУ, 2006. С. 59 – 62. ISBN 5-7636-0857-7.
8. Ильин А. П., Тихонов Д. В., Ан В. В., **Толбанова Л. О.**, Энергонасыщенная структура поверхностных и приповерхностных слоев наночастиц

- металлов // Материалы научно-практической конференции материаловедческих обществ России. М.: МИФИ, 2006, с. 68-69. ISBN 5-7262-0706-8.
9. **Толбанова Л. О.** Характеристики промежуточных продуктов горения смеси нанопорошков Al и W // Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ – 2007. Т. 9. М.: МИФИ, 2007. С. 177 – 179.
 10. **Толбанова Л. О.** Окисление смесей нанопорошков алюминия и молибдена при нагревании в воздухе // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 13 – 16 марта, 2007 г. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. С. 240.
 11. Ильин А. П., **Толбанова Л. О.**, Тихонов Д. В. Получение кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов р-элементов // Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ – 2007. Т. 9. М.: МИФИ, 2007. С. 176 – 177.
 12. Ильин А. П., Петрунин В. Ф., **Толбанова Л. О.** Пороговые явления в электровзрывных нанопорошках металлов // Сборник тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 13 – 16 марта, 2007 г. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. С. 420.
 13. **Толбанова Л. О.**, Ильин А. П. Окисление и горение смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Тезисы II международной конференции «HEMs-2006» 11 – 14 сентября 2006г.(г.Белокуриха).–М.:ЦНИИХМ.–С.124–125.
Tolbanova L. O., Ilyin A. P. Oxidation and burning of Aluminium and tungsten nanopowders mixes in air // Abstracts of the II International Workshop HEMS-2006, September 11 – 14, 2006 (Belokurikha). – М.: CSRICM. P. 125 – 127.
 14. **Толбанова Л. О.**, Годымчук А. Ю., Ильин А. П. Метод синтеза нитрида вольфрама // Сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Россия, Томск, 13 – 16 декабря 2005 г. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. С. 795 – 798.
 15. Kwon Y. S., Ilyin A. P., Tikhonov D. V., An V. V., Godimchuk A. Yu., **Tolbanova L. O.** Structure and properties of nanoparticles formed under conditions of wire electrical explosion // Proceedings of the conference “European Nano Systems 2005 (ENS 2005)”, France, Paris, 14 – 15 December. P. 177 – 181.
 16. Kwon Y. S., Amelkovich Yu. A., Godimchuk A. Yu., Ilyin A. P., **Tolbanova L. O.** The influence of inorganic substances on oxidation characteristics of nanopowders // KORUS'2005: Proceedings of the 9th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. Novosibirsk, 2005. P. 206 – 210.
 17. Ильин А. П., **Толбанова Л. О.** Синтез компонентов металлокерамических материалов с использованием нанопорошков алюминия, вольфрама, молибдена и хрома // Материалы Всероссийской научно-технической конференции “Новые материалы и технологии НМТ-2006», Москва, 21 – 23 ноября 2006 г. Т. 1. М.: ИЦ МАТИ, 2006. С. 80 – 81.
 18. Заявка № 2007112155. Приор. от 02.04.2007. Устройство для синхронного измерения температуры и яркости свечения горящих материалов / Ильин А. П., **Толбанова Л. О.**