

На правах рукописи

**СТРОКОВА Юлия Игоревна**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ «Ti-Al-O-N» И «Ga-Al-O-N» СЖИГАНИЕМ  
СМЕСЕЙ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В ВОЗДУХЕ**

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

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

**Томск 2008**

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета.

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Громов Александр Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
Заслуженный деятель  
науки и техники РФ, профессор

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор

Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Защита состоится 19 сентября 2008 г. в 14 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертационных работ Д 212.269.08 при Томском политехническом университете адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан 18 августа 2008 г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент



Петровская Т.С.

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность исследований

Керамика на основе нитридов титана и галлия представляет значительный интерес для решения ряда проблем современного материаловедения из-за сочетания у нитридов особых свойств. Композиционные материалы на основе нитридов широко используются в микроэлектронике, лазерной технике, космическом материаловедении, для изделий, контактирующих с расплавами металлов при повышенных температурах. Нитрид титана – материал с повышенной твердостью. Нитрид галлия является полупроводниковым материалом, перспективным для замены арсенида галлия, и актуален для создания электронных и электронно-оптических приборов, благодаря его широкой запрещенной зоне (3,4 эВ). Оксинитрид титана сочетает в себе свойства оксида – оптические свойства, и нитрида титана – твердость, износостойкость. «Тиалоны» ( $Ti_xAl_yO_zN_m$ ) в качестве износостойкого покрытия для режущих материалов (в том числе и металлов) используются для: 1) улучшения стойкости к окислению; 2) улучшения химической стойкости; 3) упрочнения сплавов; 4) упрочнения в результате изменения величины зёрен. Широкое применение нитридных и оксинитридных керамических материалов и изделий сдерживается, в основном, из-за отсутствия эффективных технологий производства таких материалов.

Промышленное производство нитридов титана и галлия является чрезвычайно энергоёмким (обжиг в азоте или аммиаке в течение нескольких часов). Актуальной задачей является разработка новых менее энергозатратных способов синтеза нитридов, в том числе из грубодисперсных порошков, и теоретическое обоснование эффектов, наблюдаемых при использовании грубодисперсных порошков металлов при получении нитридных керамических материалов сжиганием.

В 80-х годах XX века профессором А.П. Ильиным было открыто явление связывания атмосферного азота с образованием значительных количеств фаз нитридов при горении нанопорошков алюминия на воздухе. Явление связывания азота воздуха послужило научной базой для развития новых методов синтеза нитридов, в частности синтеза сжиганием с использованием грубодисперсных порошков.

Диссертационная работа выполнялась в рамках исследований по грантам РФФИ 08-08-12013, 08-03-07011, индивидуальному гранту по поддержке молодых ученых ТПУ 2008 г, совместному гранту Министерства образования и науки и Немецкой службы академических обменов 2008 г.

**Объект исследования** – нитридные и оксинитридные порошкообразные и спеченные керамические материалы из продуктов синтеза сжиганием смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлия в воздухе.

**Предмет исследования** – процессы формирования структуры, фазового состава и свойства нитридных и оксинитридных порошкообразных керамических материалов, синтезированных сжиганием смесей на основе грубодисперсных порошков титана и галлия в воздухе, а также технология получения нитридной и оксинитридной спеченной керамики из продуктов сгорания.

**Цель работы:** Разработка составов и технологии получения керамических материалов на основе TiN и GaN сжиганием в воздухе грубодисперсного порошка титана и его смесей и галлийсодержащих шихт.

Для достижения цели решались следующие **задачи:**

- теоретическое и экспериментальное обоснование применения сжигания в воздухе грубодисперсных порошков титана и его смесей для синтеза керамических материалов на основе TiN;
- изучение физико-химических характеристик грубодисперсных порошков титана, алюминия и их оксидов - реагентов синтеза сжиганием;
- исследование закономерностей горения смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлия и подбор компонентного состава шихт для получения TiN и GaN сжиганием в воздухе;
- анализ формирования микроструктуры, фазового и химического состава продуктов сгорания смесей на основе грубодисперсного порошка титана в зависимости от состава исходных шихт;
- исследование процессов формирования структуры спеченной керамики из продуктов сгорания и свойств керамических материалов на основе TiN.

**Научная новизна.**

1. Установлено, что продукты сгорания в воздухе при атмосферном давлении смесей на основе грубодисперсного порошка Ti (размер частиц 60-1000 мкм) и галлия содержат преимущественно нитриды металлов в виде самостоятельных кристаллических фаз (GaN, TiN), стабилизирующихся при температурах синтеза 1500-2000 °С.

2. Предложена физико-химическая модель процесса нитридообразования при горении грубодисперсного порошка титана и его смесей в воздухе, включающая стадии диффузионного окисления поверхности частиц, образования низших оксидов металлов при взаимодействии жидких металлов с высшими оксидами, взаимодействие азота с низшими оксидами и жидкими металлами.

3. Впервые установлено, что при сгорании на воздухе смеси металлического галлия, нанесенного на порошкообразный носитель, и нанопорошка алюминия преобладающей фазой продуктов сгорания является GaN.

4. Определены условия для спекания керамических материалов на основе шихт, полученных сжиганием смесей грубодисперсного порошка Ti в воздухе, при 1550-1650 °С, атмосферном давлении, в среде водорода, и физико-химические характеристики спеченных керамических материалов в системах «Ti-O-N» и «Ti-Al-O-N» при массовом содержании нитридов до 90 %.

5. Установлено, что, продукты сгорания смесей на основе грубодисперсного порошка Ti в воздухе позволяют получить пористые и плотноспеченные керамические оксинитридные материалы с твердостью HV<sub>100</sub> до 17,7 ГПа, высокой прочностью и износостойкостью.

**Практическая ценность работы.**

Разработаны составы и технология синтеза порошков нитридов и оксинитридов титана и получения спеченных керамических материалов на их основе, получение нитрида галлия при сжигании на воздухе смеси жидкого

галлия на порошкообразном носителе и нанопорошка алюминия. Преимуществами технологии является использование воздуха и свободнонасыпанных смесей грубодисперсного порошка титана в качестве исходных реагентов, низкие температуры термообработки (горячее изостатическое прессование) и кратковременная термообработка при атмосферном давлении в восстановительной среде для получения плотно-спеченной оксинитридной керамики.

Разработаны керамические материалы состава TiN-AlN, TiN-TiO<sub>2</sub>, TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе продуктов синтеза сжиганием в воздухе, использующиеся в качестве компонентов керамических композитов, шлифовальных паст, прочных и износостойких материалов, и на основе GaN для получения полупроводниковых материалов.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Положение об использовании в качестве реагентов синтеза нитридов и оксинитридов сжиганием в воздухе смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлийсодержащих шихт.
2. Положение о формировании фазового состава, структуры и свойств продуктов сгорания в воздухе смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлийсодержащих шихт.
3. Физико-химическая модель горения в воздухе грубодисперсного порошка титана.
4. Положение о структурно-морфологических и механических характеристиках нитридной и оксинитридной керамики на основе продуктов сгорания в воздухе смесей на основе грубодисперсного порошка титана.
5. Технологические особенности получения керамических материалов из продуктов сжигания смесей на основе грубодисперсного порошка титана в воздухе.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на IV Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (ТПУ г. Томск, 2006), XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых "Современные техника и технологии (СТТ'2007)" (ТПУ, г. Томск, 2007), VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке" (ТПУ, г. Томск, 2007), Международной конференции "Высокоэнергетические материалы" (г. Аркашон, Франция, 2007), IX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых "Современные техника и технологии (СТТ'2008)" (ТПУ, г. Томск, 2008), IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке" (ТПУ, г. Томск, 2008), на научных семинарах кафедры технологии силикатов ТПУ.

#### **Публикации по работе:**

Основные положения диссертации опубликованы в 12 работах, включая 2 статьи в российских, 2 статьи в зарубежных журналах, 1 патент РФ.

## **Объем и структура диссертационной работы.**

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка литературы из 105 наименований; содержит 193 страницы машинописного текста и включает 93 рисунка, 24 таблицы и 1 приложение.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**В первой главе (Технологии получения нитридов и оксинитридов титана и галлия, их физико-химические свойства и применение)** представлены обзор современного состояния химических и технологических проблем получения нитридов и анализ существующих промышленных способов получения нитридных и оксинитридных керамических материалов на основе Ti и Ga, их свойства и применение. Приведены технологические основы синтеза тугоплавких оксинитридных материалов сжиганием металлов. Рассмотрены кинетика и термодинамика процессов синтеза нитридов титана и галлия в воздухе и формирования самостоятельных кристаллических фаз нитридов и оксинитридов. Показано, что использование нанопорошков позволяет проводить синтез нитридов в воздухе, но такие порошки до настоящего времени остаются достаточно дорогостоящим сырьем для керамической промышленности, поэтому в работе предложены грубодисперсные порошки для синтеза нитридов сжиганием в воздухе.

**Во второй главе (Методы исследования и характеристика исходных материалов)** приводятся данные о применяемых в работе методах исследований исходных материалов и полученных нитридных и оксинитридных керамических материалов, а также дана характеристика исходных материалов. Приведена и обоснована структурно-методологическая схема работы.

В работе использовались следующие грубодисперсные порошки: титан марки ПТ-2 (ТУ 48-10-75-85), алюминий марки АСД-1 (ТУ 48-5-226-87), алюминий марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), оксид титана (ГОСТ 9808-84), оксид алюминия (ТУ 6-09-426-75), карбонат магния (ГОСТ 6419-78), нитрид алюминия (ТУ 6-09-110-75), а также металлический галлий (ГОСТ 12797-77) и электровзрывной нанопорошок алюминия. Проведенный рентгенофазовый анализ исходных реагентов показал, что для трех изученных металлов (Ti, Al, Ga) рентгенограммы соответствуют металлическому титану, алюминию и галлию. Оксид титана представлен в основном модификацией рутил с небольшим содержанием анатаза, оксид алюминия представлен  $\alpha$ -модификацией, карбонат магния содержит ряд примесей в соответствии с ГОСТ 6419-78. Все используемые в работе материалы представляют собой грубодисперсные порошки с размером частиц 60-80 мкм, для Ti – 630-1000 мкм, за исключением Ga (жидкий) и НП Al (размер частиц ~ 220 нм). Частицы всех порошков имеют сферическую форму, за исключением порошка алюминия марки ПАП-2, частицы которого представляют собой чешуйки, и порошка титана (ПТ-2) – объемные частицы неправильной формы. В таблице 1 для

порошков Ti и Al представлены параметры активности, полученные из данных дифференциально-термического анализа (ТГ и ДТА) при их неизотермическом окислении в воздухе.

По данным таблицы 1 наименьшую температуру начала окисления имеет порошок алюминия марки ПАП-2 вследствие того, что частицы чешуйчатой формы более реакционноспособны, чем сферические. Скорость окисления максимальная для нанопорошка алюминия, а минимальна – для порошка алюминия АСД-1 (0,04 мг/с в интервале температур 920-950 °С). Наибольшую степень превращения имел порошок титана – 98,0 %.

*Таблица 1 – Параметры химической активности исходных порошков металлов*

Порошок	Параметр активности		
	Температура начала окисления $T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	Степень превращения, $\alpha$ % (при температуре)	Скорость окисления $V_{ок}, \text{мг/с}$ (в диапазоне температур)
Алюминий марки ПАП-2	410	76,2 (до 1300°С)	0,05 (800-820°С)
Алюминий марки АСД-1	995	11,1 (до 1300°С)	0,04 (920-950 °С)
НП алюминия	450	72,0 (до 1000°С)	13,00 (550-580 °С)
Титан марки ПТ-2	800	98,0 (до 1400°С)	10,83 (800-1200°С)

Методика синтеза нитридных керамических порошков для спекания.

Шихты на основе грубодисперсных порошков свободно насыпали на металлическую подложку. Инициирование процесса горения проводили с помощью нагретой нихромовой спирали. В процессе горения регистрировали время горения ( $\tau_{гор}$ ), температуру фронта горения ( $T_{гор}$ ), проводилась фотосъемка процесса горения. Время горения образцов определялось как длительность процесса от инициирования до прекращения свечения.

Керамические материалы на основе синтезированных в воздухе нитридсодержащих порошков получали методами горячего прессования и спеканием в восстановительной атмосфере, чтобы не допустить окисления нитридной фазы, при  $T = 1500 - 1650^\circ\text{C}$  и времени выдержки 20 минут, включая стадию подогрева 5 минут.

При исследовании свойств сырьевых материалов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (SDT 1600), электронную микроскопию (Philips SEM 515), и другие стандартные методы анализа.

**В третьей главе** (Получение нитридных и оксинитридных керамических материалов сжиганием смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлия в воздухе) приведены результаты экспериментов по сжиганию смесей на основе грубодисперсного порошка титана и галлийсодержащих шихт. Проведено исследование зависимости фазового, химического составов продуктов сгорания шихт на основе титана и галлия в воздухе. Предложена физико-химическая модель образования нитридов титана и галлия.

При сгорании смесей на основе грубодисперсного порошка титана в конечных продуктах синтеза в качестве основных фаз присутствуют нитрид и

оксиды титана, а также нитрид и оксид алюминия при сжигании титана и алюминия. По кинетическим характеристикам синтеза грубодисперсные порошки практически не уступают НП – общая длительность синтеза в воздухе при атмосферном давлении не превышает 2-х минут.

Горение смесей на основе грубодисперсного порошка титана с добавками оксидов Ti и Al, а также с добавкой порошка алюминия АСД-1 происходит в режиме теплового взрыва. Горение смесей, содержащих порошок алюминия ПАП-2, а также галлийсодержащих смесей с добавкой НП алюминия протекает в две стадии: после инициирования локальным нагревом по поверхности

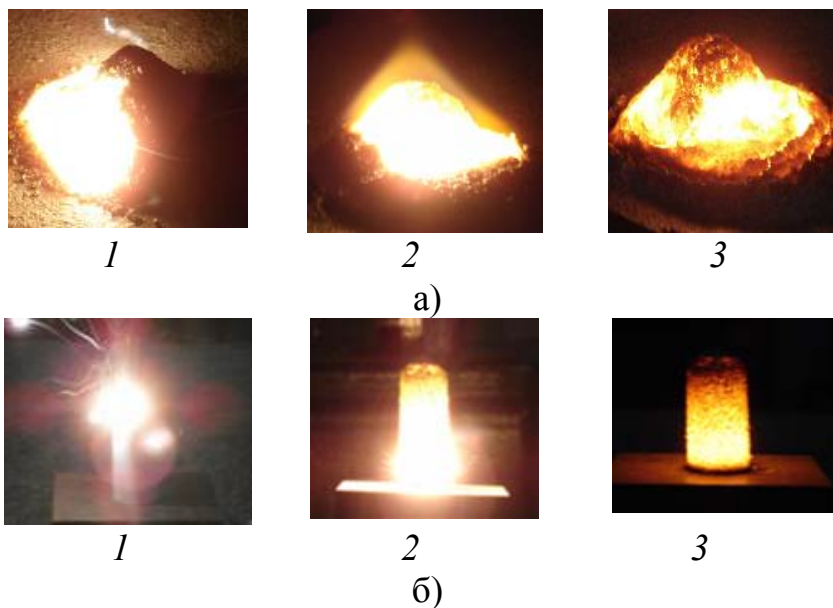


Рисунок 1 – Стадийный процесс горения в воздухе шихт на основе грубодисперсного порошка титана (1 - воспламенение, 2 - горение, 3 - остывание): а) конических ( $m = 15 \text{ г}$ ); б) цилиндрических ( $d = 20 \text{ мм}$ ) образцов

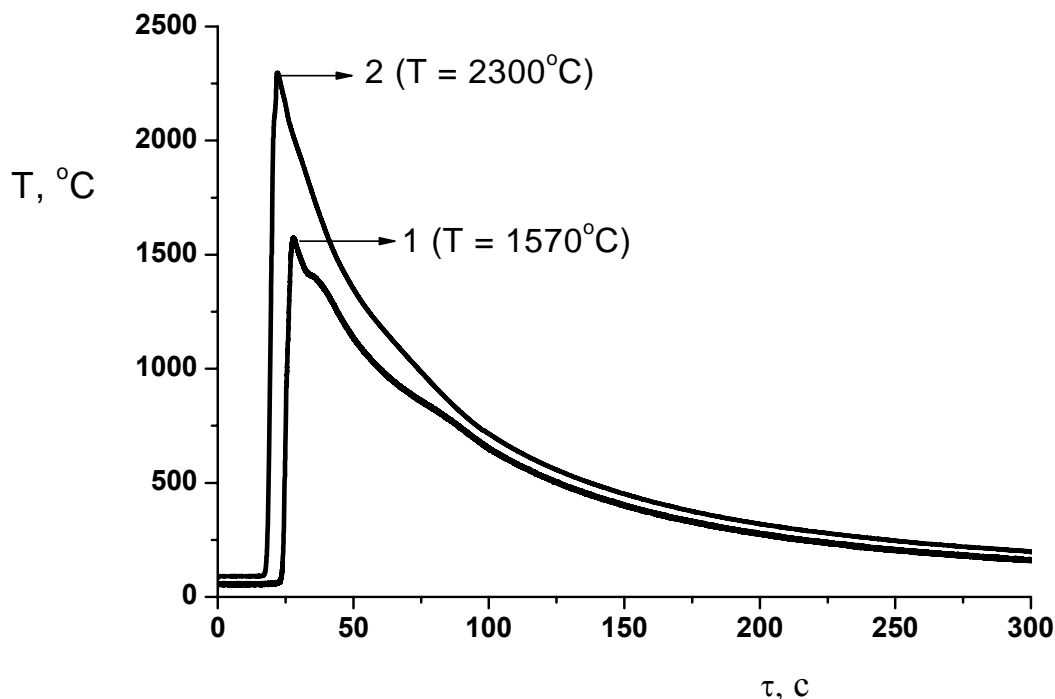


Рисунок 2 – Термограммы горения образцов грубодисперсного порошка титана в воздухе: 1 - цилиндрических ( $d = 20 \text{ мм}$ ); 2 - конических ( $m = 15 \text{ г}$ )



образца на первой (низкотемпературной) стадии тепловые волны распространяются постепенно, а затем (на высокотемпературной стадии) происходит объемное горение (рис. 1).

При горении порошка титана без добавок та часть металла, что вступила в реакцию, перешла в нитрид и оксид титана с преобладанием нитридной фазы. Сравнивая два типа образцов – конические и цилиндрические – можно отметить, что процесс горения цилиндрических образцов (рис. 1, б) протекает в режиме послойного стационарного распространения волны. Максимальная температура горения составила для цилиндрических образцов составила  $T = 1570^{\circ}\text{C}$ , а для конических образцов  $T = 2300^{\circ}\text{C}$  (рис. 2).

Разница в максимальной температуре горения образцов разной формы, но примерно равных по массе составила  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ , что связано с тем, что при горении конического образца ( $m = 15\text{ г}$ ), волна горения охватывала весь образец (всесторонняя фильтрация), а при горении цилиндрического образца ( $m = 17\text{ г}$ ), волна горения постепенно перемещалась вдоль образца сверху вниз (встречная фильтрация) (рис. 1, а и б). Этим же объясняется то, что выход нитридной фазы выше для конических образцов (рис. 3).

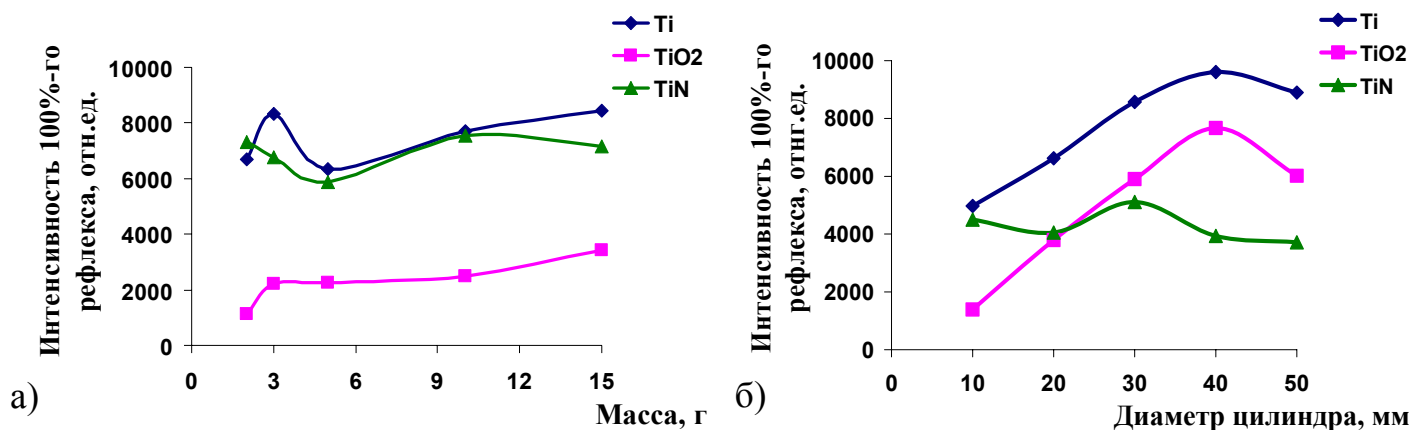


Рисунок 3 – Зависимость фазового состава продуктов сгорания грубодисперсного порошка титана: а) от массы конических образцов; б) от диаметра цилиндрических образцов

Дальнейшие исследования проводились на образцах конической формы, в связи с тем, что основной идеей работы было увеличение выхода фаз нитридов в продуктах сгорания.

Результаты исследований продуктов сгорания смесей грубодисперсных порошков титана и оксида титана показали, что степень превращения исходных компонентов и выход нитридной фазы выше в сравнении с результатами по горению грубодисперсного порошка титана без добавок (рис. 4).

Значительное содержание нитрида титана (свыше 50 % мас.\*) в продуктах сгорания смесей грубодисперсных порошков титана и оксида титана обусловлено образованием монооксида титана по реакциям (4) и (6) и последующим его взаимодействием с азотом воздуха по реакции (7), а также прямым взаимодействием титана с азотом воздуха (8) (табл. 2). Таким образом,

\* Здесь и далее везде указаны массовые проценты (% мас.)

путем добавления оксида титана к грубодисперсному порошку титана удалось повысить выход фазы TiN в продуктах сгорания.

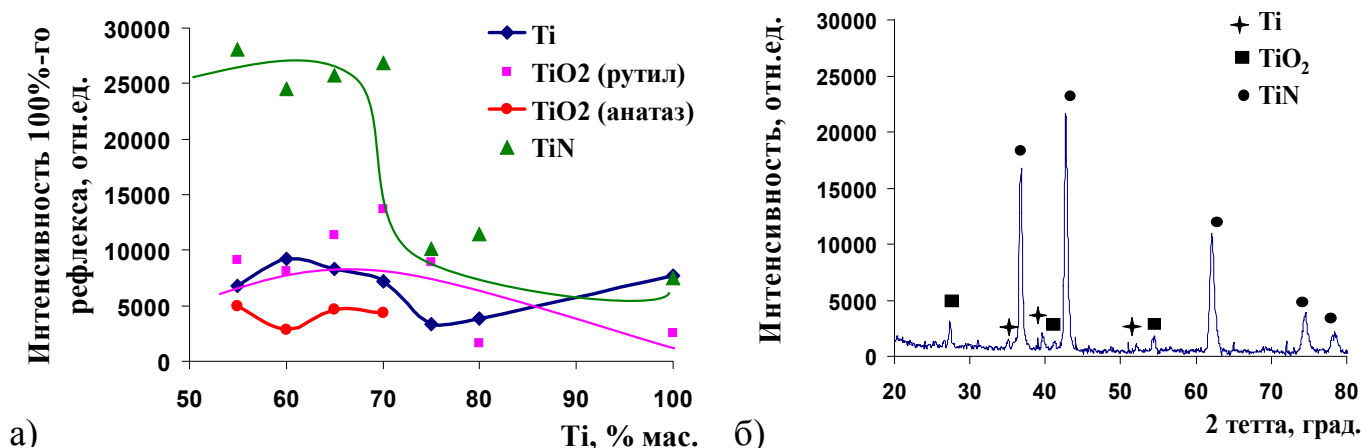


Рисунок 4 – Фазовый состав продуктов сгорания: а) смесей грубодисперсных порошков “Ti – TiO<sub>2</sub>”; б) рентгенограмма продуктов сгорания состава “60% Ti - 40% TiO<sub>2</sub>”

Данные электронно-микроскопического анализа показывают, что продукты сгорания конических и цилиндрических образцов грубодисперсного порошка титана как без добавок, так и с добавкой порошка оксида титана представляют собой пористые агрегаты, образованные в большей степени с участием жидкой фазы (рис. 5).

Таблица 2 – Физико-химическая модель горения в воздухе грубодисперсного порошка Ti

Физико-химический процесс	Химическая реакция	№
Зажигание (T=700°C), диффузионное окисление частиц с поверхности	$Ti_{(m)} + \frac{1}{2}O_{2(z)} \rightarrow TiO_{2(m)}; \Delta H_{298}^0 = -944 \text{ кДж / моль}$	(1)
Гетерогенное горение (T=700-2300°C)	$Ti_{(m)} \rightarrow Ti_{(ж)}; \Delta H_{298}^0 = +19 \text{ кДж / моль}$	(2)
	$Ti_{(ж)} + \frac{1}{2}O_{2(z)} \rightarrow TiO_{2(m)}; \Delta H_{298}^0 = -939 \text{ кДж / моль}$	(3)
	$\frac{1}{2}Ti_{(ж)} + \frac{1}{2}TiO_{2(m)} \rightarrow TiO_{(ж)} \uparrow; \Delta H_{298}^0 = -40 \text{ кДж / моль}$	(4)
	$TiO_{2(m)} \rightarrow TiO_{2(ж)}; \Delta H_{298}^0 = +67 \text{ кДж / моль}$	(5)
	$Ti_{(ж)} + \frac{1}{2}O_{2(z)} \rightarrow TiO_{(m)}; \Delta H_{298}^0 = -519 \text{ кДж / моль}$	(6)
	$TiO_{(ж)} + \frac{1}{2}N_{2(z)} \rightarrow TiN_{(m)}; \Delta H_{298}^0 = +181 \text{ кДж / моль}$	(7)
	$Ti_{(ж)} + \frac{1}{2}N_{2(z)} \rightarrow TiN_{(m)}; \Delta H_{298}^0 = -338 \text{ кДж / моль}$	(8)
Остывание и кристаллизация (T=2300-1500°C)	$Ti_{(ж)} \rightarrow Ti_{(m)}; \Delta H_{298}^0 = -19 \text{ кДж / моль}$	(9)
	$TiO_{2(ж)} \rightarrow TiO_{2(m)}; \Delta H_{298}^0 = -67 \text{ кДж / моль}$	(10)
	$TiN_{(m)} + O_{2(z)} \rightarrow TiO_{2(m)} + \frac{1}{2}N_{2(z)}; \Delta H_{298}^0 = -625 \text{ кДж / моль}$	(11)

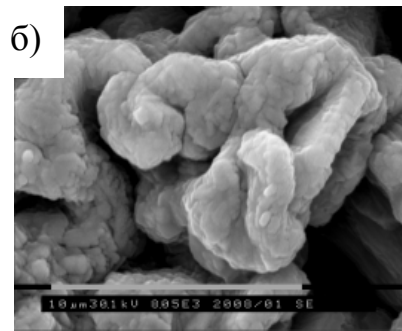
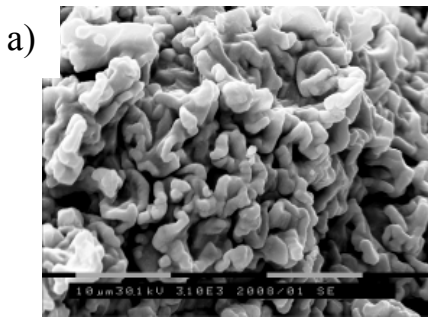
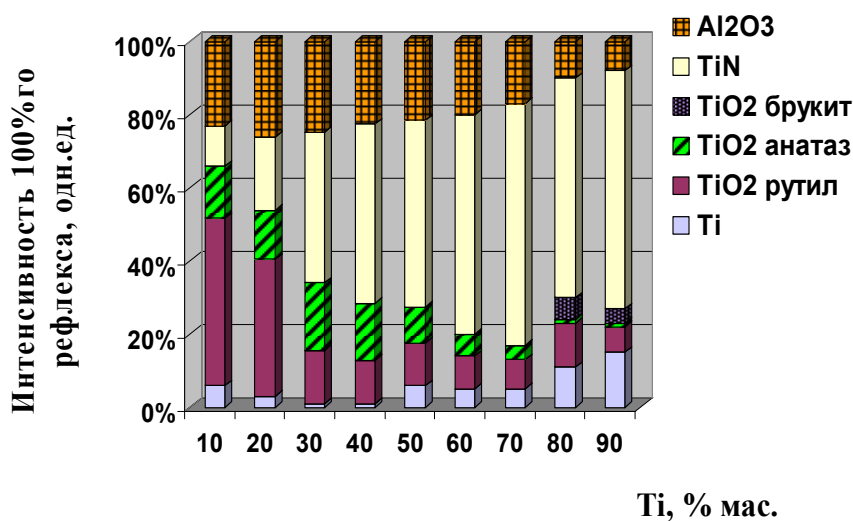


Рисунок 5 – Микрофотографии продуктов сгорания образцов на основе грубодисперсного порошка титана: а) x 3000; б) x 8000

Для получения композиционных керамических материалов в системе TiN- $Al_2O_3$  (как высокопрочных и твердых материалов), а также для повышения температуры горения и, как следствие, увеличения теплотворной способности смеси – в состав на основе грубодисперсных порошков титана и его оксида был добавлен порошок алюминия в количестве 10 % сверх 100 %.

При введении добавки суммарный тепловой эффект процесса горения возрастает из-за сгорания алюминия, выход нитрида титана и степень превращения исходных веществ увеличивается, что подтверждает результат рентгенофазового анализа – в составе продуктов сгорания остается меньше недогоревших металлов (рис. 6). Максимальная температура горения для образца с наибольшим выходом нитридной фазы (“70% Ti - 30%  $TiO_2$  - 10% Al”) составила 2020 °С.



Сравнивая фазовый состав продуктов сгорания образцов состава “Ti -  $TiO_2$ ” без добавки порошка алюминия (рис. 4) и с добавкой ПАП-2 (рис. 6), можно отметить, что добавка алюминия, в качестве дополнительной “горючей” составляющей, оказала положительный эффект на полноту взаимодействия

Рисунок 6 – Фазовый состав продуктов сгорания в воздухе смесей грубодисперсных порошков “Ti -  $TiO_2$  + 10% Al”

исходных компонентов как между собой, так и с компонентами воздуха, т.е. в продуктах сгорания для образцов с добавкой алюминия практически отсутствует недогоревший титан.

Наряду с исследованием влияния инертной добавки (оксид титана) на выход нитридной фазы, а также для исследования образования титалонов ( $TiAlON$ ), вводилась активная добавка – порошок алюминия. Для проведения синтеза были составлены образцы состава “Ti - Al” (Ti = 10 ÷ 100 %) и затем сожжены в свободно насыпанном состоянии на воздухе. Смеси, содержащие Al

$\geq 40\%$  (для смесей с использованием Al марки АСД-1), не удалось инициировать с помощью нагретой нихромовой спирали.

Из термограмм процессов горения (рис. 7) смесей порошков титана с алюминием марки АСД-1 и алюминием марки ПАП-2 следует, что максимальные температуры горения составили  $2260\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1690\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

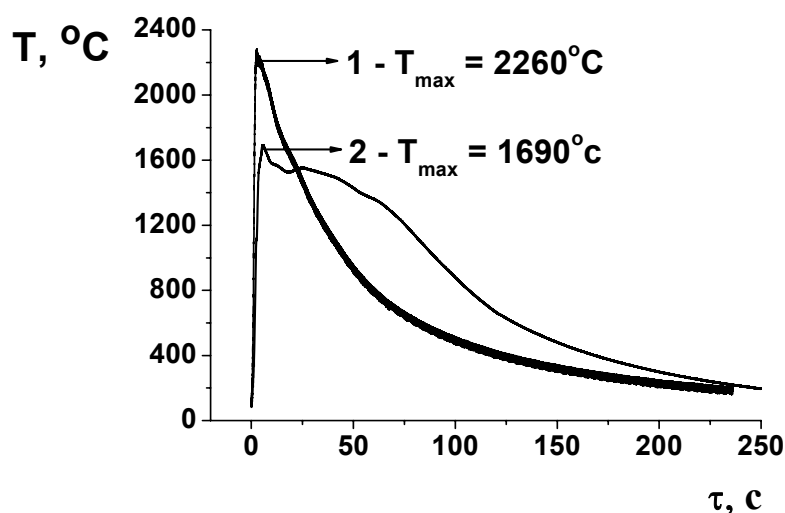


Рисунок 7 – Термограмма горения смеси титана и алюминия состава “70% Ti – 30% Al”  
1 - АСД-1; 2 - ПАП-2

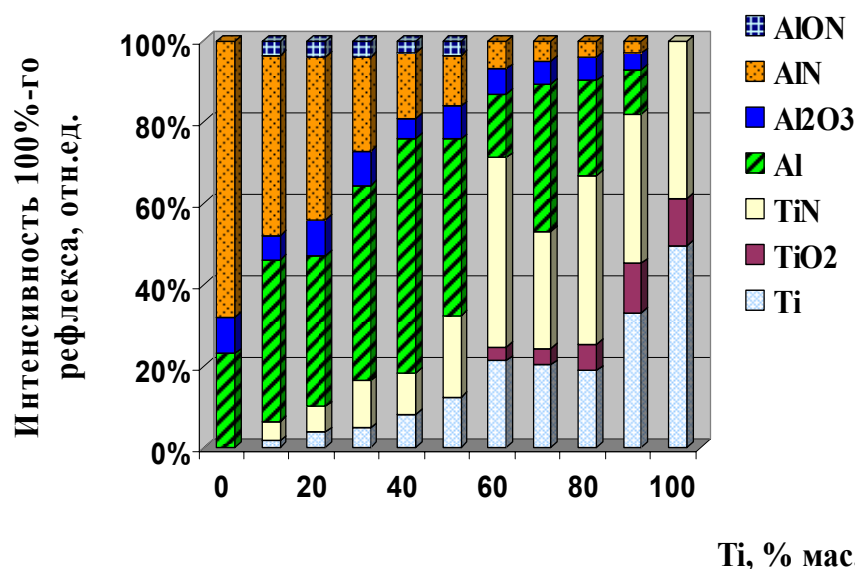


Рисунок 8 – Фазовый состав продуктов сгорания грубодисперсных порошков “Ti - Al”

Разница в температуре горения при использовании порошка алюминия различной дисперсности может быть объяснена следующим образом – более дисперсный Al (ПАП-2) (в сравнении с Al (АСД-1)) легче заполнял поры между частицами грубодисперсного Ti, поэтому недостаточный доступ воздуха привел к снижению температуры горения (рис. 7). Полифазный состав продуктов сгорания определялся преобладанием того или иного металла (Ti или Al) в составе исходной шихты, фаз титалонидов ( $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_m$ ) в продуктах сгорания зафиксировано не было (рис. 8).

Согласно данным таблицы 3, для образца состава “60% Ti – 40% Al” (ПАП-2) температуры начала окисления и прирост массы при нагреве в атмосфере воздуха

ниже, чем при нагреве в атмосфере азота, из чего можно сделать вывод, что количество недогоревших титана и алюминия в продуктах сгорания ниже, чем нитридов тех же металлов.

Таблица 3 – Результаты ДТА и ТГ образцов продуктов сгорания в воздухе смеси “60% Ti – 40% Al”

Атмосфера при нагревании	Температура начала окисления, $T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	Температура окончания окисления, $T_{о.о.}, ^\circ\text{C}$	Увеличение массы, $+\Delta m, \%$ (до $1300^\circ\text{C}$ )
воздух	650	> 1300	42,8
азот	850		21,2

Морфология продуктов сгорания грубодисперсных порошков титана и алюминия (ПАП-2) представлена на рис. 9. Продукт синтеза состоял из двух видов частиц – объемных оплавленных и нитевидных частиц, что указывает на образование продуктов и через расплав, и в присутствии газовой фазы.

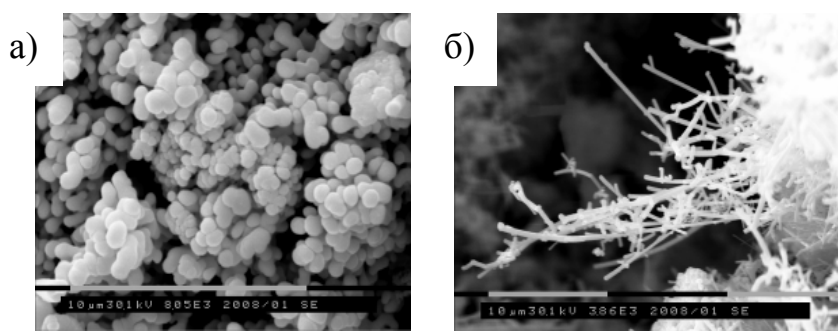


Рисунок 9 – Микрофотографии продуктов сгорания грубодисперсных порошков титана и алюминия в воздухе: а)  $\times 3800$ , б)  $\times 8000$

В целом составе продуктов сгорания зафиксированы основные фазы - это нитриды, оксиды и недогоревший металлы. Оксинитридная фаза присутствовала в продуктах сгорания некоторых составов, но в значительно меньшем количестве, чем нитридная.

Горение в воздухе порошковых смесей на основе галлия и синтез нитрида галлия. Получение нитрида галлия технически провести сложно с использованием металлического галлия ( $T_{пл} = 29^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип.} = 2000^\circ\text{C}$ ). Для твердого Ga низка скорость прямого азотирования, а жидкие капли металла быстро покрываются с поверхности твердой пленкой тугоплавкого GaN ( $T_{пл} = 1700^\circ\text{C}$ ), затрудняя диффузию азота внутри жидкого ядра. Поэтому целесообразно азотировать жидкий галлий в тонком слое (в виде аэрозоля, пленки и т.д.).

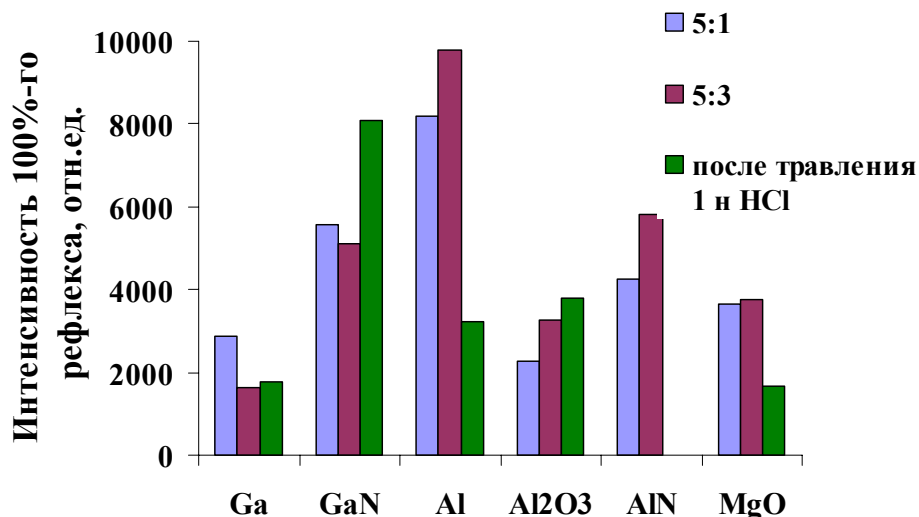


Рисунок 10 - Фазовый состав продуктов сгорания смесей на основе галлия, карбоната магния и НП алюминия, до и после травления в растворе HCl 1н ((Ga+ MgCO<sub>3</sub>):Al = 5:1 и 5:3)

В работе предложен способ получения нанопорошка GaN (патент РФ № 2319667). Металлический Ga предварительно наносился на порошковый носитель для равномерного распределения галлия по объему образца. Исходя из литературных данных, в некоторых технологиях получения нитрида галлия используют так называемые разрыхлители – т.е. вещества, разлагающиеся при нагреве с выделением летучих веществ, - в данной работе MgCO<sub>3</sub> был выбран в качестве «разрыхлителя». Нанопорошок алюминия использовали в качестве горючей составляющей, в количестве достаточном для инициирования смеси. Соотношение жидкого галлия и порошкообразной «основы» составило 1:1 массовых долей. После синтеза продукты сгорания были подвергнуты кислотному обогащению, и результаты РФА показали, что GaN является преобладающей фазой в продуктах синтеза (рис. 10).

**В четвертой главе (Керамика на основе нитридсодержащих материалов в системе «Ti-Al-O-N») рассмотрен вопрос получения плотной керамики из продуктов сгорания в воздухе смесей на основе грубодисперсного порошка титана, определены физико-механические характеристики полученной керамики, предложена технологическая схема получения нитридной и оксинитридной керамики.**

Нитридная и оксинитридная керамика была получена путем спекания прессовок керамических порошков в водороде и методом горячего прессования (ГП).

Полученные керамические материалы были проанализированы методами: РФА, электронной микроскопии, и определены следующие характеристики образцов: плотность, прочность на сжатие, пористость.

#### Технологическая схема получения оксинитридной керамики.

Предложенная технологическая схема может быть реализована практически на любом производстве технической керамики, поскольку в производстве задействовано стандартное оборудование керамических заводов. Наиболее ресурсо- и энергозатратной стадией получения оксинитридных керамических материалов является обжиг в водороде или азоте.

Подготовка образцов продуктов сгорания заключалась в проведении рентгенофазового анализа и измельчении полученных керамических порошков



до однородного состояния. Для смесей порошков металлов с добавками необходима стадия дозирования и смешивания сухим способом исходных компонентов (металлов, оксидов). На стадии дозирования порошок насыпается лентами. Во время процесса горения контролируются температура и скорость горения. После сжигания полученный спек подвергается измельчению, и классификации (просев через сито с размером ячейки 200 мкм). На стадии спекания в восстановительной атмосфере контролировались: давление предварительного прессования, подобранное опытным путем и достаточное для того, чтобы сырец сохранял форму в процессе транспортировки, температуры и время спекания. На стадии ГИП контролировались: давление, температуры и время прессования. Для всех образцов были определены плотность до и после спекания, прочность при сжатии и фазовый состав по методикам, изложенным во 2 главе.

Керамика на основе порошков, синтезированных в системах “Ti - TiO<sub>2</sub>”, “Ti - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” и титана без добавок.

На рис. 11, а представлен фазовый состав керамики на основе продуктов сгорания смесей грубодисперсных порошков “Ti - TiO<sub>2</sub>” в воздухе, спеченной в атмосфере водорода при T = 1650 °C и времени выдержки 20 минут, включая стадию подогрева 5 мин. По данным РФА состав керамики на основе порошков, синтезированных на воздухе в системе “Ti - TiO<sub>2</sub>”, представлен основными фазами: TiN (JCPDS 06-0642), TiO<sub>2</sub> (рутил, JCPDS 21-1276), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-0063) (рис. 11).

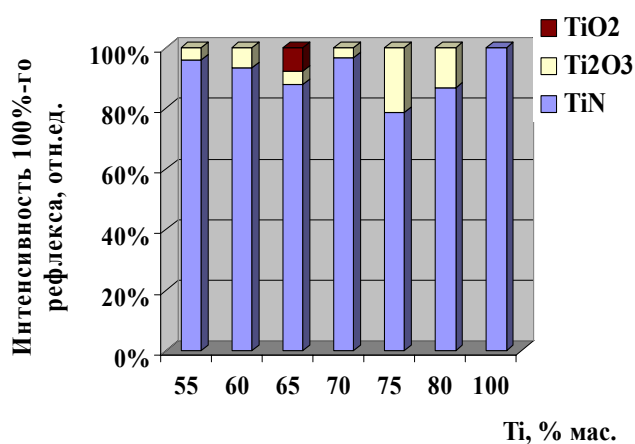


Рисунок 11 – Фазовый состав керамических образцов на основе продуктов сгорания в воздухе смесей “Ti - TiO<sub>2</sub>”, спеченных в атмосфере водорода при T = 1650 °C

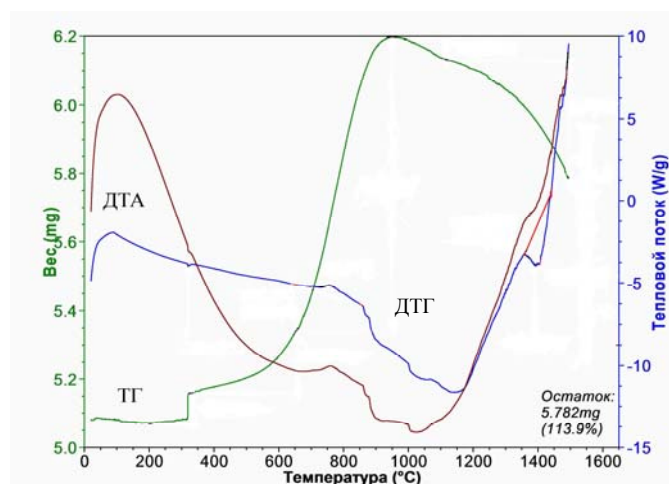


Рисунок 12 – ДТА, ДТГ и ТГ керамического образца состава “70% Ti - 30% TiO<sub>2</sub>” (атмосфера - воздух), спеченного в атмосфере водорода при T = 1650 °C

Из сравнения рентгенограмм продуктов сгорания и спеченных образцов видно, что рефлексы соответствующие металлическому титану не были зафиксированы, что, вероятно, связано с образованием летучих продуктов по реакции (4) таблица 2, и восстановлением в атмосфере водорода диоксида титана до летучих и неустойчивых оксидов титана в низших степенях окисления, что подтверждают результаты РФА (рис. 11) – наблюдается

снижение интенсивности рефлексов, принадлежащих оксиду титана (рутил) и появление оксида титана  $Ti_2O_3$ .

Исходя из того, что в продуктах спекания по РФА содержится только оксиды и нитрид титана (рис. 12), при термообработке в воздухе будет протекать окисление нитридной фазы, и по данным ДТА и ТГ можно оценить содержание  $TiN$  в керамическом материале, составляющее  $\sim 77\%$ .

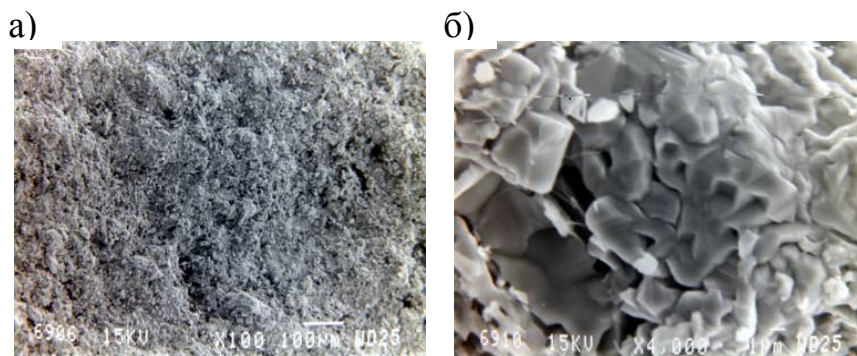


Рисунок 13 – Микрофотографии поверхности шлифов керамики, полученной спеканием при температуре  $T = 1650^\circ C$  из продуктов сгорания “ $Ti - TiO_2$ ”:  
а)  $\times 100$ ; б)  $\times 4000$

Микрофотографии поверхности шлифов керамики, полученной спеканием при температуре  $T = 1650^\circ C$  из продуктов сгорания смесей порошков “ $Ti - TiO_2$ ” представлены на рис. 13 показывают, что при спекании в водороде формируется пористая структура, как уже было сказано выше, из-за образования летучих продуктов.

По данным РФА состав керамики на основе продуктов сгорания смесей грубодисперсных порошков “ $Ti - Al_2O_3$ ” в воздухе, спеченной в атмосфере водорода при  $T = 1650^\circ C$  и времени выдержки 20 минут, представлен основными фазами:  $TiN$  (JCPDS 06-0642),  $\alpha-Al_2O_3$  (JCPDS 46-1212), что соответствовало всем образцам этой серии, т.е. для составов с содержанием  $Ti = 70 - 90\%$  в исходных образцах (рис. 14).

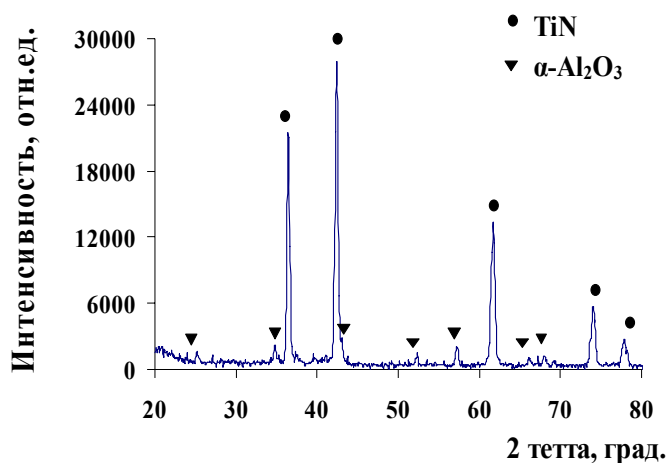


Рисунок 14 – Фазовый состав керамического образца на основе продуктов сгорания в воздухе смеси состава “ $90\% Ti - 10\% Al_2O_3$ ”, спеченного в атмосфере водорода при  $T = 1650^\circ C$

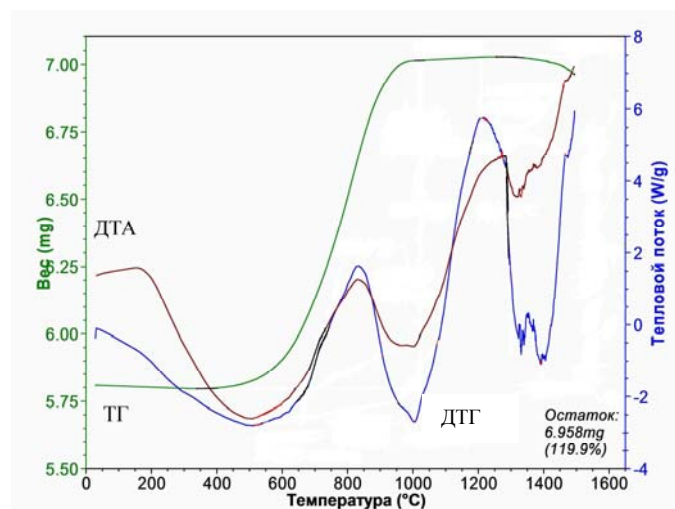


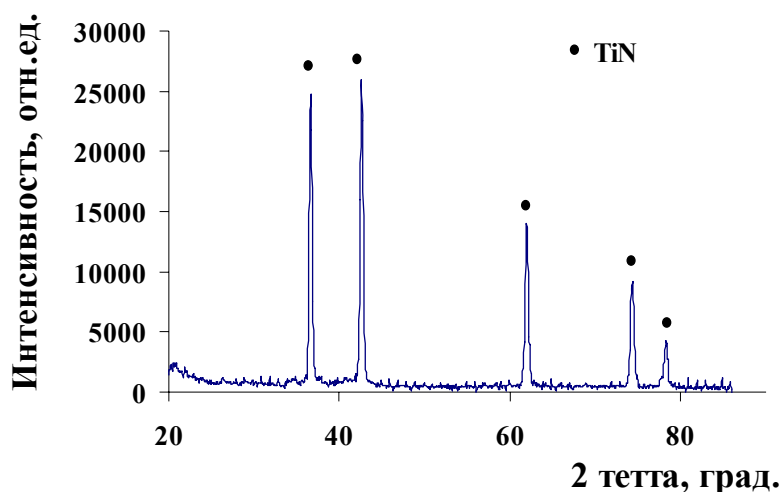
Рисунок 15 – ДТА, ДТГ и ТГ керамического образца состава “ $90\% Ti - 10\% Al_2O_3$ ” (атмосфера - воздух), спеченного в атмосфере водорода при  $T = 1650^\circ C$



Исходя из данных РФА, что в продуктах спекания содержится только оксид алюминия и нитрид титана (рис. 14) и данным ДТА и ТГ (рис. 15) можно определить содержание нитридной фазы, составляющее ~ 73 %.

Из сравнения рентгенограмм продуктов сгорания на основе грубодисперсного порошка титана без добавок (рис. 3) и спеченных образцов (рис. 16) видно, что во втором случае не зафиксированы рефлексы соответствующие металлическому титану и оксиду титана.

На рис. 17 представлен фазовый состав керамики на основе порошков, синтезированных в системе “Ti - TiO<sub>2</sub>” с добавкой порошка Al, спеченной в атмосфере водорода при T = 1600 °C. По данным РФА продукты спекания образцов, исходного состава “Ti - TiO<sub>2</sub> - Al”, при количестве TiO<sub>2</sub> = 70 - 90 %, представляли собой вещество сложного состава (рис. 17, а), где очень сложно судить даже об относительном содержании фаз в силу наложения основных пиков присутствующих веществ.



*Рисунок 16 – Рентгенограмма керамического образца на основе продуктов сгорания в воздухе грубодисперсного порошка Ti, спеченного в атмосфере водорода при T = 1650 °C*

При снижении количества оксида титана, вводимого в исходные образцы (еще до сжигания на воздухе), количество фаз и интенсивность их рефлексов снизились и, для образцов с добавкой TiO<sub>2</sub> = 20 - 40 %, рентгенограммы спеченных образцов полностью соответствуют двум фазам – нитриду титана и оксиду алюминия (корунд) (рис. 17, б).

Исходя из данных РФА о том, что в продуктах спекания для образцов с исходным содержанием Ti ≥ 60% содержится только оксид алюминия и нитрид титана (рис. 17, б), можно рассчитать содержание нитридной фазы по способу аналогичному, что и для керамических образцов состава “Ti - TiO<sub>2</sub>”. Для образца состава “60% Ti – 40% TiO<sub>2</sub>” + 10% Al, спеченных в атмосфере водорода при T = 1600 °C содержание TiN ~ 68 %.

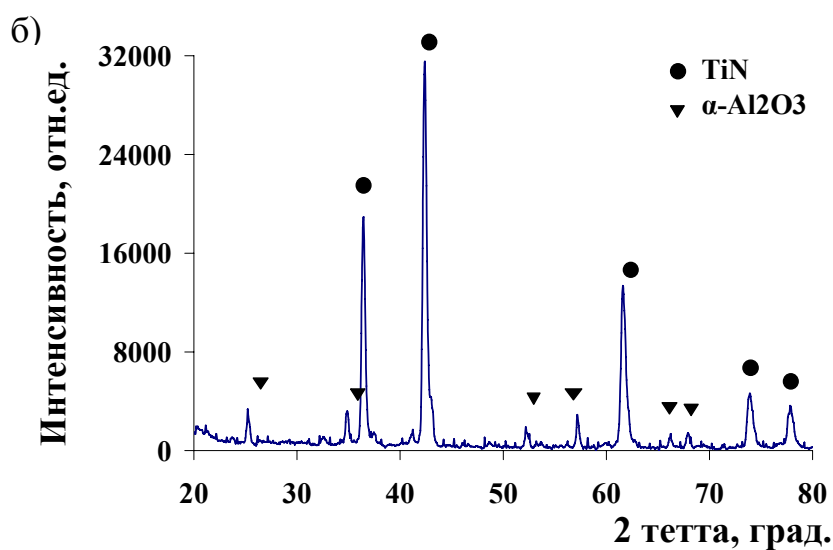
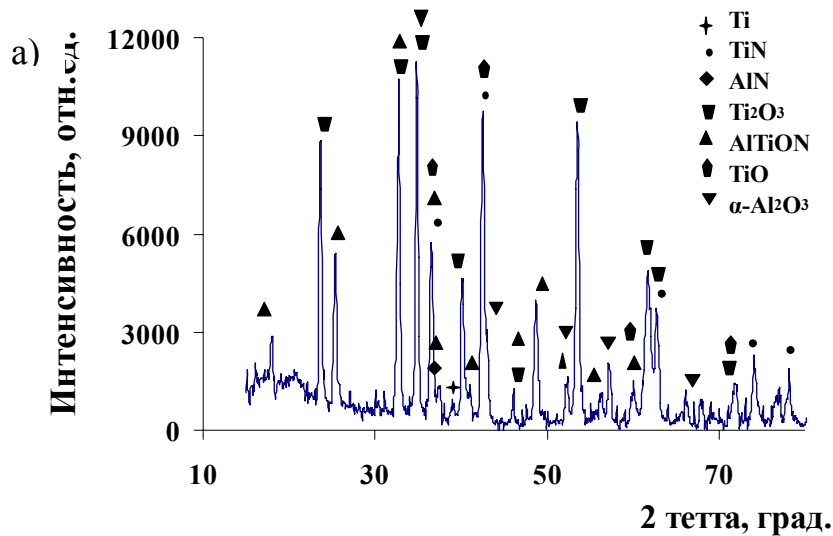


Рисунок 17 – Рентгенограммы керамических образцов на основе продуктов сгорания в воздухе смесей на грубодисперсного порошков Ti и TiO<sub>2</sub> с добавкой порошка Al, спеченных в атмосфере водорода при T = 1600°C:

а) “20%Ti-80%TiO<sub>2</sub>+10%Al”

б) “70%Ti-30%TiO<sub>2</sub>+10%Al”

На рис. 18 представлен фазовый состав керамики из продуктов сгорания смесей грубодисперсных порошков “Ti - Al” марки ПАП-2 в воздухе, полученной путем спекания в атмосфере водорода при T = 1700 °C и времени выдержки 20 минут, включая стадию подогрева (5 мин).

Полифазный состав продуктов сгорания определялся преобладанием того или иного металла (Ti или Al) в составе исходной шихты. Фаз Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>m</sub> (тиалонов) в составе образцов этой серии зафиксировано не было.

В целом наилучшие результаты после спекания в водороде получены для образцов на основе титана и оксида титана при T = 1600 °C. Фазовый состав полученной керамики представлен TiN с небольшим содержанием TiO<sub>2</sub>. На основе порошков, синтезированных в системах “Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” и “Ti-TiO<sub>2</sub>” с добавкой порошка алюминия при содержании Ti = 70 – 90 % и спеченных при T = 1650 °C были получены керамические порошки состава TiN - α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

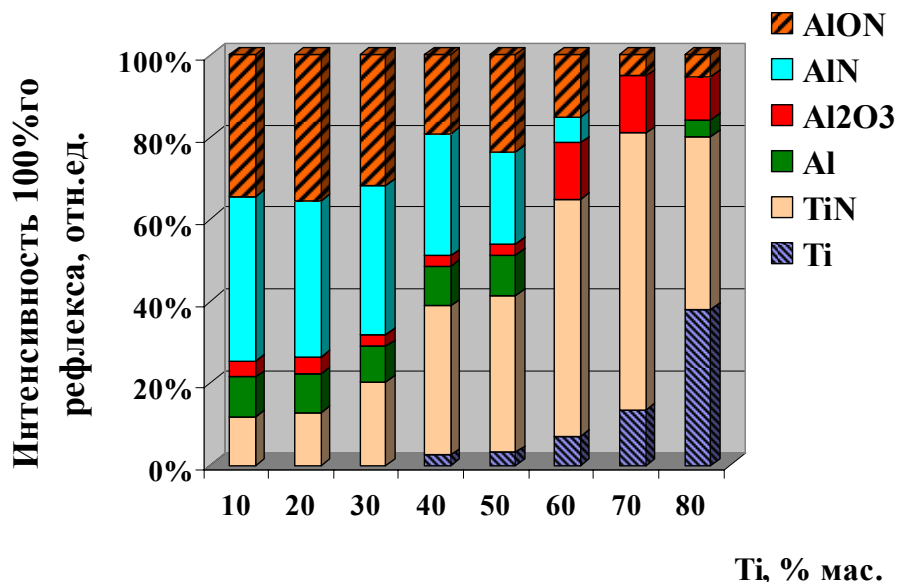


Рисунок 18 – Фазовый состав керамических образцов на основе продуктов сгорания в воздухе смесей “Ti - Al”, спеченных в атмосфере водорода при  $T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Прочность на сжатие керамических образцов, полученных из продуктов сгорания различных серий исходных шихт (см. гл. 3) при спекании в атмосфере водорода представлены на рис. 19. Наилучший результат по прочности на сжатие был получен для образца серии “Ti - Al” состава “70% Ti – 30% Al”, и для этой же серии образцов при содержании в исходной шихте  $\text{Al} \geq 60\%$  представлены самые низкие значения  $\sigma_{\text{сж.}}$  менее 5 МПа. Прочность на сжатие выше для тех образцов, в составе которых содержится больше нитрида титана для всех серий образцов на основе грубодисперсного порошка титана – при содержании  $\text{Ti} \cong 60 - 100\%$  в исходном образце.

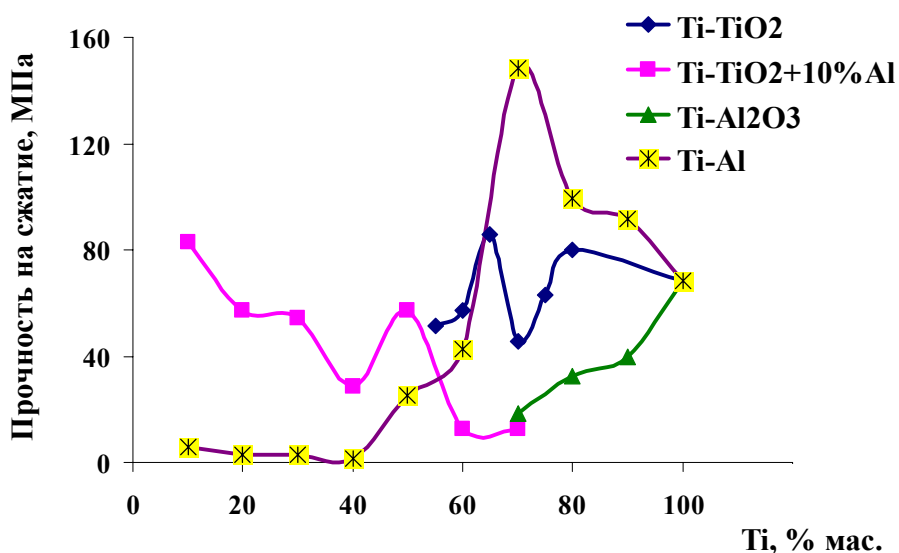


Рисунок 19 – Зависимость прочность на сжатие керамических образцов, полученных при спекании в водороде при  $T = 1500-1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  от содержания титана в исходном образце

**В заключении** обсуждены химические и технологические аспекты производства нитридных керамических материалов, полученных путем сжигания в воздухе смесей на основе грубодисперсных порошка титана и галлийсодержащих шихт.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны составы и предложена технология получения керамических материалов на основе TiN и GaN сжиганием в воздухе грубодисперсного порошка титана и его смесей и галлийсодержащих шихт. Особенности технологии заключаются в использовании грубодисперсных порошков титана (размер частиц до 1 мм), жидкого галлия, нанесенного на порошкообразный носитель, и воздуха в качестве реагентов синтеза нитридных порошков сжиганием; спекании нитридных шихт из продуктов сгорания в атмосфере водорода с получением практически чистого TiN;
2. Использование грубодисперсных порошков титана и алюминия вместо нано- и микронных порошков в синтезе оксинитридных керамических порошков сжиганием металлов в воздухе позволяет оптимизировать дисперсный состав шихт для сжигания и увеличить выход нитридных фаз в продуктах сгорания;
3. Содержание в исходных шихтах 60 - 80 % Ti обеспечивает максимальную степень превращения реагентов, устойчивость волны горения и оптимальный выход TiN в продуктах сгорания;
4. Добавки порошка TiO<sub>2</sub> (“инертного реагента”) к порошкообразному титану при горении в воздухе приводят к увеличению выхода TiN в продуктах сгорания, а добавка порошка алюминия (“активного реагента”) – к снижению, что объясняется разной скоростью горения титана и алюминия;
5. Горение смесей порошков Ti и Al в воздухе приводит к отдельному реагированию металлов с компонентами воздуха, а не друг с другом (фазы двойных оксидов, двойных оксинитридов, интерметаллидов в продуктах сгорания не обнаружены), т.к. грубодисперсные частицы в волне горения не вступают в реакции в конденсированной фазе, вследствие низкой скорости таких реакций. За фронтом реакции горения скорость взаимодействия жидких и твердых металлов друг с другом мала;
6. Механизм горения включает высокоэнтальпийные реакции окисления Ti кислородом воздуха, взаимодействия Ti и его оксида с азотом воздуха при T=1700-2500°C. Пористые продукты сгорания смесей на основе грубодисперсного порошка титана в воздухе формируются с участием жидкой и газовой фаз;
7. GaN является преобладающим продуктом сгорания в воздухе смеси металлического галлия, нанесенного на порошкообразный носитель, и нанопорошка Al;
8. Спекание в среде водорода порошкообразных продуктов сгорания смесей на основе грубодисперсного порошка титана в воздухе, приводит к получению плотной керамики с содержанием фазы TiN 88-100 %;
9. Полученные порошки продуктов сгорания на основе TiN могут применяться в качестве абразивов, спеченные материалы – в качестве износостойкой прочной керамики, материалы на основе GaN – в качестве компонентов полупроводников.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Строкова Ю.И.**, Громов А.А., Тайпель У., Синтез нитрида галлия при горении галлийсодержащих порошков в воздухе. // Тез. докл. Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», Томск, 11-16 сентября, 2006. – С. 137.
2. Kwon Y-S., Gromov A.A., **Stroкова Yu.I.** Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin // Applied Surface Science. – 2007. – № 253. – P. 5558-5564.
3. **Stroкова Yu.I.**, Gromov A.A., Ilyin A.P. TiN synthesis with the coarsely dispersed titanium powder combustion in air. // Proceedings of the 13th International scientific and practical conference of students, post-graduates and young scientists “Modern technique and technologies”, Russia, Tomsk, March 26-30, 2007. – P. 108-110.
4. **Строкова Ю.И.**, Громов А.А., Верещагин В.И. Нитридообразование при горении грубодисперсного порошка титана в воздухе. // 13-я Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Труды, Том 2, Томск, 26-30 марта 2007. – С. 214-216.
5. **Строкова Ю.И.**, Громов А.А., Пономарева М.Ю. Получение керамических материалов при горении в воздухе смесей порошков титана и оксида титана. // VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14–15 мая 2007. – С. 83-84.
6. Gromov A.A., **Stroкова Yu.I.**, Khabas T.A., Melnikov A.G., H.-J. Ritzhaupt-Kleissl. Combustion of the “Ti–TiO<sub>2</sub>” and “Ti–Al” powdery mixtures in air // Journal of the European Ceramic Society – 2008. – Vol. 28. – P. 1731-1735.
7. **Строкова Ю.И.**, Громов А.А., Верещагин В.И. Получение керамических порошков на основе нитрида титана при горении промышленного порошка титана в воздухе // Новые огнеупоры. 2008. – № 6. – С. 55-57.
8. **Строкова Ю.И.**, Громов А.А., Хабас Т.А., Пономарева М.Ю. Получение керамических порошков на основе нитридов титана и алюминия при горении в воздухе порошковых смесей состава «Ti–TiO<sub>2</sub>» и «Ti–Al» // Физика горения и взрыва. 2008. – № 5. – С. 1-5.
9. **Строкова Ю.И.**, Пономарева М.Ю. СВС порошков “TiN–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” в воздухе и получение из них керамики // 14-я Международная научно-практическая конференция студентов, и молодых ученых «Современные техника и технологии», Труды, Том 2, Томск, 24-28 марта 2008. – С. 178-179.
10. Пономарева М.Ю. **Строкова Ю.И.** Получение керамических порошков при СВС-горении композиционных смесей состава Ti–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ti–Al // IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14–16 мая 2008. – С. 23-26
11. **Строкова Ю.И.**, Земницкая А.А. Горение смесей «Ti–TiO<sub>2</sub>» с добавками нанопорошков металлов в воздухе // IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14–16 мая 2008. – С. 35-37.

12. Патент РФ № 2319667 РФ, МКИ С 01 G 15/00, С 01 В 21/06 Способ получения ультрадисперсного порошка нитрида галлия. Громов А.А. **Строкова Ю.И.**, Дитц А.А.