

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the author or a representative of the university.

Буслович Александра Олеговна

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Мостовщиков Андрей Владимирович**

доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отделение естественных наук Школы базовой инженерной подготовки, профессор.

Официальные оппоненты: **Громов Александр Александрович**

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (г. Москва), лаборатория катализа и переработки углеводородов, заведующий лабораторией.

Ситников Александр Андреевич

доктор технических наук, профессор, «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (г. Барнаул), «Производственный внедренческий комплекс прикладных исследований и разработок» АлтГТУ», директор.

Защита состоится 26 декабря 2022 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ 30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ 30
кандидат технических наук, доцент



Киргина М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нитриды V группы Периодической системы Д. И Менделеева (V, Nb, Ta) и соединения на их основе имеют большое значение в развитии многих отраслей современного производства. Нитриды ванадия, ниобия и тантала обладают рядом ценных свойств: высокая твердость, тугоплавкость, термостойкость, стойкость в агрессивных химических средах. В производство режущего инструмента добавляют тугоплавкие металлы (элементы V группы), чтобы повысить прочность и пластичность изделий, а также за счет высокой электропроводности можно снять электростатический потенциал при резании. Известным методом получения порошков нитридов металлов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).¹

Альтернативой данного метода является получение нитридсодержащих порошков синтезом сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидами металлов. Известные технологии получения нитридов металлов требуют большое время синтеза и сложного оборудования². Актуальность работы заключается в разработке физико-химического механизма, объясняющего закономерности образования нитридсодержащих материалов, что позволит внедрить в промышленность эти процессы.

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

¹ Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми // пер. с японск. – М.: Мир, 1998.

² Yaogang Li, Lian Gao. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders // journal of the American Ceramic Society – 2003. V. 86. P. 1205-1207.

личество опубликованных работ, фактически технология получения нитридов металлов синтезом сжигания в воздухе мало изучена.

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

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Проанализировать существующие способы синтеза получения нитридов ванадия, ниобия и тантала;
2. Рассчитать термодинамические параметры процесса формирования нитридов ванадия, ниобия и тантала при условиях синтеза сжигания смесей в воздухе;
3. Определить параметры химической активности для исходных смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами;

4. Установить оптимальное мольное содержание нанопорошка алюминия в смесях с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала, в котором выход нитридов соответствующих металлов, полученных синтезом сжигания в воздухе, максимальный;

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

Научная новизна:

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования. Основными методами исследования в работе являются дифференциальный термический анализ, также для определения фазового состава конечных продуктов использован метод рентгенофазового анали-

за, растровая электронная микроскопия. Полученные результаты и установленные закономерности не противоречат основным законам физики и химии.

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых, аспирантов и студентов «Современные технологии и материалы новых поколений» (г. Томск, 2017), Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» (г. Томск, 2018), XVII Международный научно-исследовательский конкурс «Лучшая научно-исследовательская работа 2018» (г. Пенза, 2018), II Международном молодежном конгрессе «Современные материалы и технологии новых поколений» (г. Томск, 2019), V Всероссийском научном семинаре «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий» (г. Томск, 2019), III Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019), IX Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (г. Омск, 2019), Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (г. Екатеринбург – Ростов-на-Дону–Крым, 2019), VIII Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (Ставеровские чтения)» (г. Красноярск, 2019).

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

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 1.4.4 - Физическая химия: 1) «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» (п. 2); 2) «Фи-

зико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» (п. 12).

Структура диссертационной работы.

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования; показана степень ее разработанности; сформулированы цель исследования и задачи, решение которых необходимы для её достижения; приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; описаны методология и методы исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; обоснована степень достоверности и апробация результатов работы.

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

Во второй главе, носящей методический характер, описаны применяемые материалы и методы экспериментальных исследований. В работе в качестве материалов использовали промышленные порошки: пентаоксид ванадия V_2O_5 марки ВнО-1 с содержанием оксида ванадия 98,5 %; пентаоксид ниобия Nb_2O_5 с содержанием оксида ниобия 99 % производитель «Merck», Германия; пентаоксид тантала Ta_2O_5 марки

TaO-1 с содержанием оксида тантала 99,9 %; электровзрывной нанопорошок алюминия (торговая марка «Alex»). Для проведения экспериментов синтеза сжигания смесей использовали металлическую подложку из нержавеющей стали. Сжигание в воздухе образцов проводили в виде конической формы и тонкой ленты. Оптимальную массу навески для сжигания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ниобия и тантала выбрали 4 г. Для смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия масса навески составила 2 г, так как при горении навески массой 4 г конечный продукт разлетался и отобрать пробу для анализа было невозможно. Для определения основных характеристик исследуемых смесей применяли дифференциальный термический анализ с помощью термоанализатора SDT Q600. Для определения фазового состава продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала использовали рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра «Дифрей-401» с медным анодом. Длина волны излучения медного анода составляет $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 0,193$ нм. Обработку рентгенограмм проводили по стандартному методу сравнения рефлексов рентгенограмм исследуемых образцов с рентгенограммами из базы данных картотеки ASTM (Американское общество испытаний материалов). Процесс синтеза сжигания смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами элементов V группы проводили в одинаковых условиях. Горение навесок в воздухе протекало в две стадии: первая стадия наблюдается при распространении тепловой волны на поверхности образца от точки воспламенения к периферии образца. В зоне минимального отвода, а именно в центре образца, температура самопроизвольно увеличивается и наблюдается яркое свечение – вторая стадия³.

В третьей главе рассчитаны термодинамические параметры системы уравнений реакций образования нитридов элементов V группы синтезом сжигания в воздухе смесей. В ранних работах по этой тематике считали, что процесс образования нитрида алюминия в воздухе термодинамически запрещен⁴. Вместе с тем в этих ре-

³ Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

⁴ Ильин А.П. Роот Л.О. Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Известия вузов. Физика научный журнал. – 2009. – Т. 54, № 11-3. – [С. 312-317].

акциях не учитывался комплексный характер горения смесей порошков металлов, так как реакция является не двухкомпонентной и протекающей в изолированной системе (оксид металла + азот воздух), а многокомпонентной (оксид металла + нанопорошок алюминия + воздух) реакций, протекающей в открытой системе в изобарных условиях.

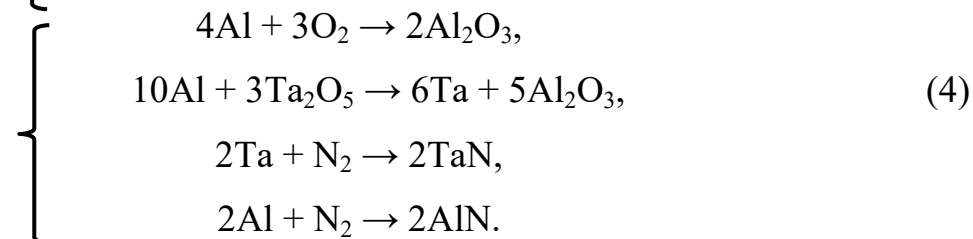
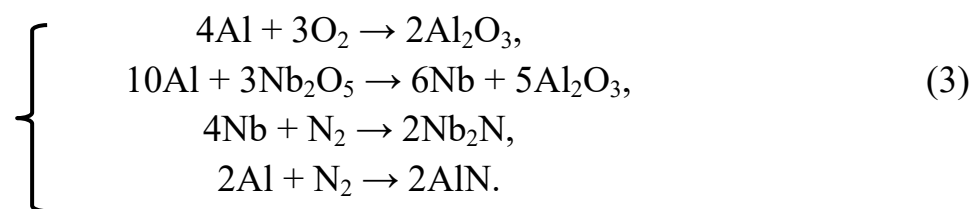
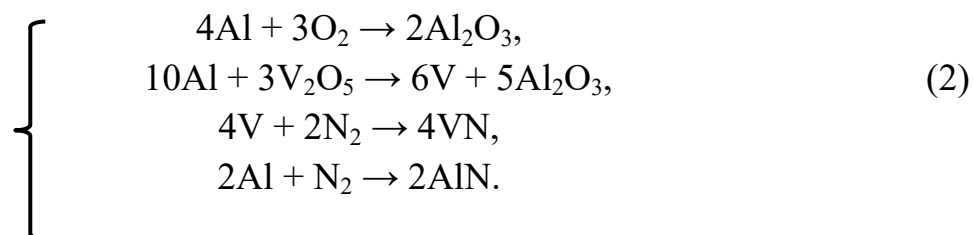
С учетом данного фактора был проведен расчет для системы уравнений реакций смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами V группы. В этой же части проведен анализ полученных данных – определены стандартные термодинамические функции: теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кристаллических соединений при температуре $T = 2473 \text{ K}$.

Для выяснения принципиальной возможности образования нитридов ванадия, ниобия и тантала синтезом сжигания в воздухе необходимо определить изменение свободной энергии Гиббса протекающих реакций:

$$\Delta G = \Delta H_{T_2} - T \cdot S, \quad (1)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса реакций; ΔH_{T_2} – изменение энтальпии реакции при температуре 2473 K; S – изменение энтропии реакций.

Система уравнений реакций для получения нитридов ванадия (2), ниобия (3) и тантала (4):



В химической термодинамике определяющим критерием возможного протекания химической реакции, и ее направление является изменение энергии Гиббса. При $\Delta G < 0$ термодинамически реакция возможна и протекает в прямом направлении, а при $\Delta G > 0$ реакция протекать не может.

В работе были рассмотрены три системы уравнений реакций образования нитридов элементов V группы синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала.

Для нахождения энтальпии ΔH образования нитрида ванадия используем формулу:

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

где ΔH – суммарная энтальпия системы уравнений реакций; C_p – молярная теплоемкость системы уравнений реакций.

Молярную теплоемкость C_p рассчитываем по формуле:

$$C_p = \sum j \cdot C_{p(\text{прод})} - \sum i \cdot C_{p(\text{исх})}, \quad (5)$$

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

Энтропию S находим по значениям стандартных энтропий, пользуясь системой уравнений (2):

$$S_{T_2} = \Delta S_{298} - C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6)$$

В результате решения уравнений для систем реакций (2, 3, 4) были рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, а также энергии Гиббса, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры образования нитридов ванадия, ниобия и тантала при температуре $T = 2473 \text{ K}$

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

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

В четвертой главе описаны физико-химические закономерности получения конечных продуктов синтезом сжигания в средах воздуха и жидкого азота смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами ванадия, ниобия и тантала. С ростом содержания нанопорошка алюминия наблюдалось повышение температуры начала окисления ($T_{н.о.}$), исследуемых смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (таблица 2), с 310 до 410 °С. При этом происходило увеличение степени окисленности с 26,06 до 40,69 % и максимальной скорости окисления с 0,03 до 0,18 мас. %/с.

Таблица 2. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

№ образца	Соотношение НП Al:Me ₂ O ₅ мольное	$T_{н.о.}$, °С	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , кДж/г Al
1	2:1	310	26,06	0,03	2,9
2	3:1	400	31,64	0,08	3,4
3	4:1	330	46,50	0,19	6,1
4	5:1	410	40,69	0,18	5,2

Также, при анализе полученных данных было установлено закономерное увеличение удельного теплового эффекта смесей с 2960,06 до 5238,12 Дж/г при увеличении содержания нанопорошка алюминия в смесях. Результаты исследования фазового состава и экспериментально полученных продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия представлены на штрих-рентгенограмме (рисунок 1).

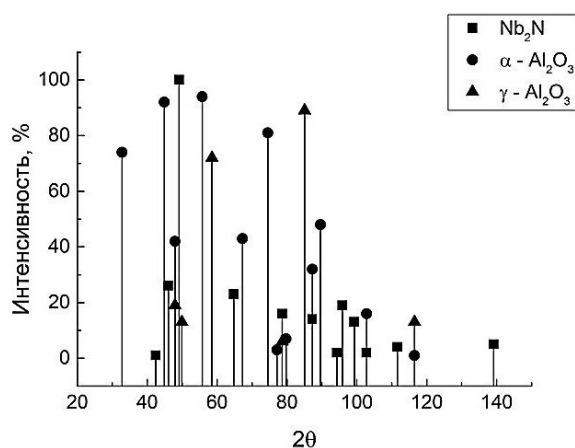


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (мольное соотношение НП Al:Nb₂O₅ = 3:1)

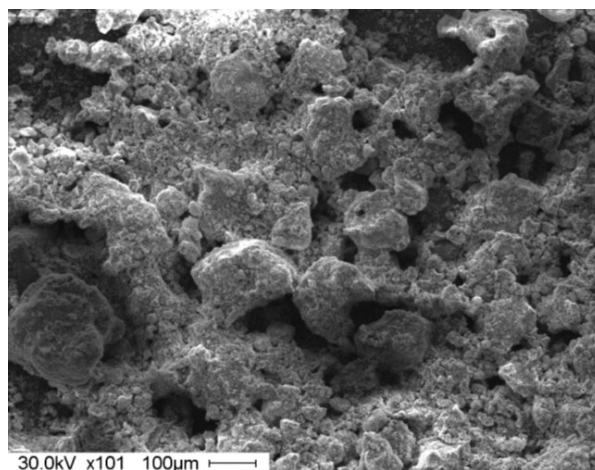


Рисунок 2 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом ниобия

На штрих-рентгенограмме рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 100 % кристаллической фазы нитрида ниобия Nb₂N (международная картотека PDF № 391398). Экспериментально было показано, что при синтезе сжигания в воздухе нанопорошок алюминия восстанавливает пентаоксид ниобия, который взаимодействует с азотом воздуха, образуя кристаллический нитрид ниобия Nb₂N. Выход нитрида ниобия в продукте сгорания смеси НП Al:Nb₂O₅ = 3:1 в мольном соотношении (при массе смесей НП Al:Nb₂O₅ = 2,64:1,36) достигал максимума и составил 47 %.

Продукт горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия представляет собой, спеки относительно гладкой поверхности и включает в себя рыхлые агломераты неправильной формы (рисунок 2). Сами спеки состоят из фрагментов размером менее 100 мкм. При небольшом увеличении видно, что основу продуктов горения составляют крупные агломераты с гладкой поверхностью, где частицы имеют выступы.

Все приготовленные смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала имели температуру окисления выше 400 °С. По мере увеличения содержания нанопорошка алюминия в смесях с пентаоксидом тантала наблюдается увеличение температуры начала окисления с 420 °С до 510 °С (таблица 3).

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

Таблица 3. Параметры активности смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

№ образца	Соотношение НП Al:Me ₂ O ₅ мольное	T _{н.о.} , °C	α, %	V _{max} , мас. %/с	ΔH, кДж/моль
1	2:1	450	88,8	0,037	0,868
2	3:1	420	88,8	0,029	1,466
3	4:1	420	89,1	0,040	1,714
4	5:1	510	88,9	0,038	2,235

Степень окисления по сравнению с чистым образцом нанопорошка алюминия при температуре начала окисления 445 °C меньше, чем в образцах, которые содержат добавку пентаоксида тантала. Установлено, что степень окисления первого и второго образца уменьшается, а для третьего образца степень окисления возрастает до 89,1 %. Тепловой эффект сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала возрастает с увеличением содержания нанопорошка алюминия с 868 до 2235 Дж/г. Согласно РФА (рисунок 3), рефлекс интенсивности 100% в конечном продукте сгорания смеси образца соответствует кристаллической фазе нитрида тантала TaN (международная картотека PDF № 260985). Также в фазовый состав образца № 3 входят такие кристаллические фазы как корунд (α -Al₂O₃), металлический тантал (Ta) и невосстановленный пентаоксид тантала (Ta₂O₅). Выход нитрида тантала максимален при мольном соотношении нанопорошка алюминия к пентаоксиду 2:1 (массовое соотношение НП Al: Ta₂O₅ = 0,43:3,57) и составляет 40,7 %.

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

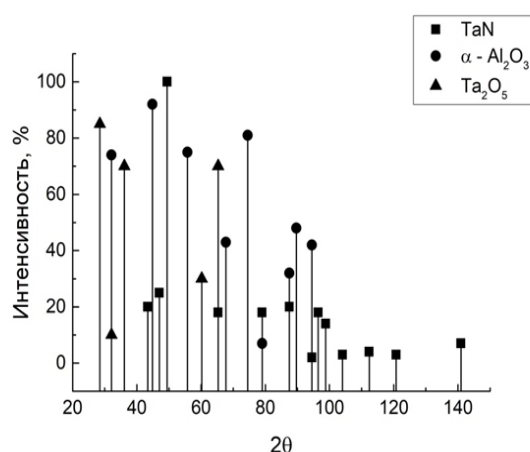


Рисунок 3 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al : Ta₂O₅ = 2:1)

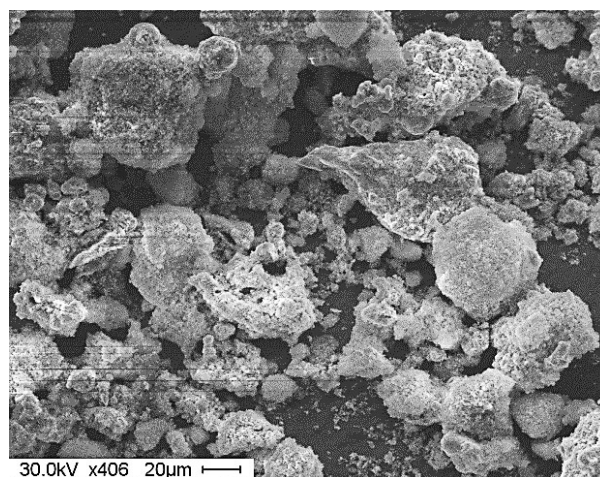


Рисунок 4 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом тантала

В полученном продукте сгорания была идентифицирована кристаллическая фаза нитрида ванадия VN (рисунок 5). При сгорании смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия с мольным соотношением НП Al:V₂O₅ = 4:1 продукт имел состав Al₂O₃, а продукты, которые остались на стальной подложке – нитрид ванадия VN.

Выход данного нитрида, согласно рентгенофазовому анализу (рисунок 5), достигает VN = 61,0 %. Продукт горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия представляет собой, рыхлые агломераты неправильной формы (рисунок 6). Агломераты состоят из фрагментов размером менее 5 мкм.

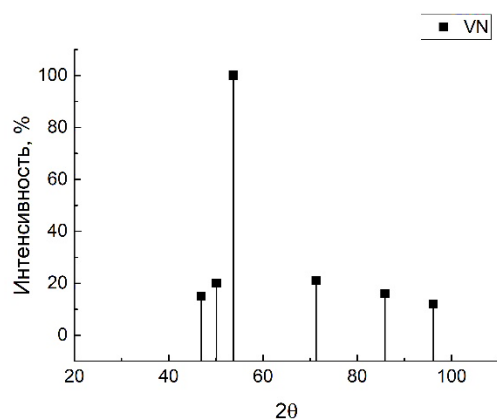


Рисунок 5 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия (мольное соотношение НП Al:V₂O₅ = 4:1)

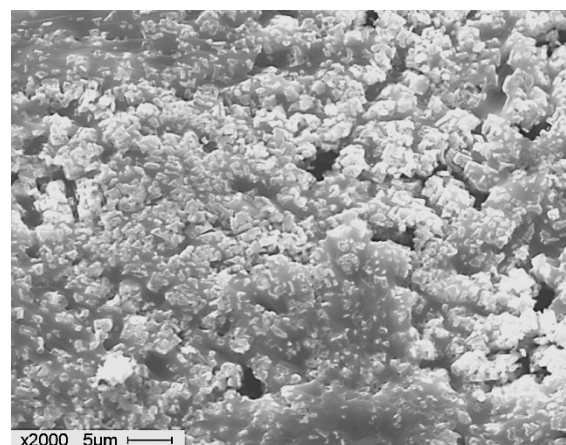


Рисунок 6 – Микрофотография продукта сгорания смеси нанопорошка с пентаоксидом ванадия

Прессованный образец смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия с массовым соотношением НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2,06:1,94$ зажигали в воздухе и затем сбрасывали в сосуд с жидким азотом (рисунок 7).

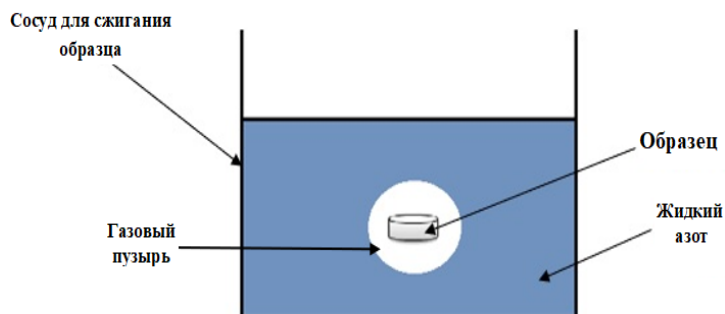


Рисунок 7 – Схема сжигания прессованного образца в жидком азоте

Рентгенофазовый анализ показал, что основным конечным продуктом в прессованной таблетке после синтеза в среде жидкого азота является кристаллическая фаза нитрида ниобия (рисунок 8).

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

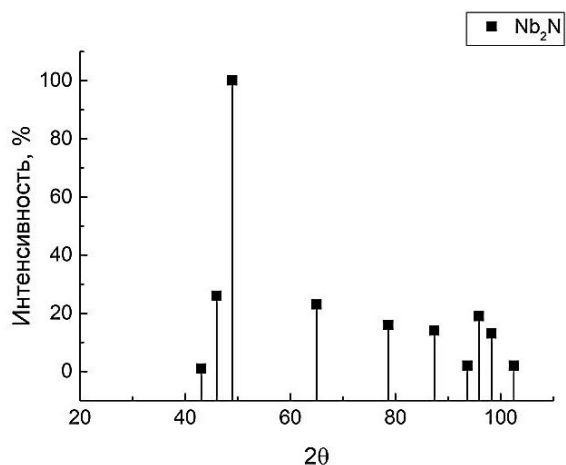


Рисунок 8 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в жидком азоте прессованного образца смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия (с мольным соотношением НП $\text{Al}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 3:1$)

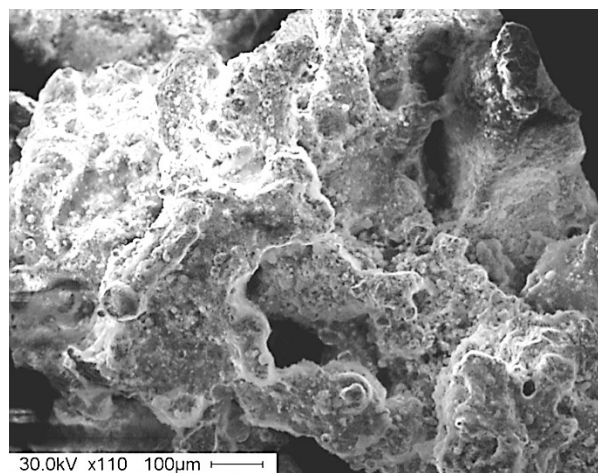


Рисунок 9 – Микрофотография продукта сгорания в среде жидкого азота нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия

Исходя из данных исследования синтеза сжигания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия и синтеза компактированного

образца в среде жидкого азота установлено, что выход конечных продуктов нитрида ниобия выше при синтезе сжигания в среде жидкого азота, а образец не содержит примесных фаз. По микрофотографии видно, что продукт при увеличении не имеет рыхлости. Продукт горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия представляет собой спек, относительно гладкой поверхности, также видны границы неправильной формы, выступы (рисунок 9).

Фазовый состав полученного продукта сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала в среде жидкого азота приведен на рисунке 9. Согласно штрих-рентгенограмме, международной картотеки ASIM PDF № 260985, в полученном продукте сгорания были обнаружены α - и β -фазы тантала (рисунок 10), но нитрид тантала в конечном продукте отсутствовал. Из-за недостаточной температуры горения, при сжигании смеси НП Al с пентаоксидом тантала в жидком азоте, нитрид тантала не образовался.

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

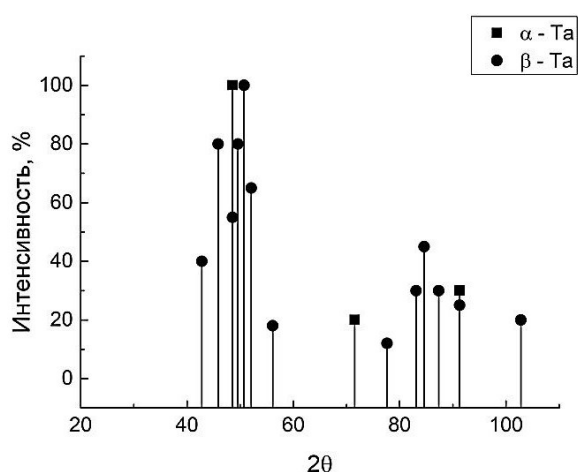


Рисунок 10 – Штрих-рентгенограмма продуктов сгорания в среде жидкого азота смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала (мольное соотношение НП Al:Ta₂O₅ = 4:1)

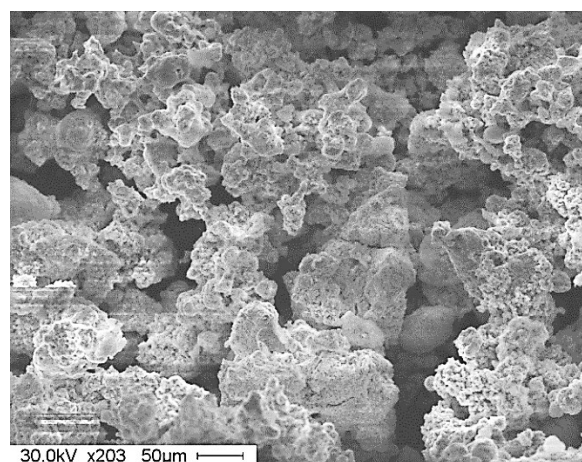


Рисунок 11 – Микрофотография продукта сгорания в среде жидкого азота нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. **Чудинова А.О.** Синтез нитрида ниобия в условиях теплового взрыва смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом ниобия / **А.О. Чудинова**, А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков, Е.А. Беспалова, Атулиа Манурадж // Из-

вестия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329, № 11. – С. 97-102.

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

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

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

Другие публикации:

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

6. **Чудинова А.О.** Особенности фазового состава продуктов сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала /**А.О. Чудинова**/ Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, г. Томск, 21-24 мая 2018 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – С. 159-160.

7. **Чудинова А.О.** Инновационные технологии тугоплавких нитридов элементов V группы Периодической системы /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Лучшая научно-исследовательская работа 2018: сборник статей XVII Междуна-

родного научно-исследовательского конкурса / Под общ. ред. Г.Ю. Гуляева – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2018.

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

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

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

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

12. **Чудинова А.О.** Получение нитридосодержащих материалов путем синтеза сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидами элементов V группы /**А.О. Чудинова**, А.П. Ильин/ Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 10-й междуна-

родной научно-технической конференции г. Омск, 26–29 февраля 2020 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 196.

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