

К. т. н. **Л. О. Роот**¹, д. ф.-м. н. **А. П. Ильин**¹, **Т. В. Коновчук**² (✉)

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

² АО «НИИПП», г. Томск, Россия

УДК 666.762.93

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА TiN, ZrN И HfN ПРИ СЖИГАНИИ СМЕСЕЙ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДИОКСИДАМИ TiO₂, ZrO₂ И HfO₂

Технология синтеза нитридов титана, циркония и гафния связана со сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия (НПА) с соответствующими диоксидами, что противоречит термодинамическим расчетам: нитриды в присутствии кислорода должны доокисляться и переходить в оксиды. Синтез нитридов в воздухе является новым направлением в технологии тугоплавких нитридов. В предлагаемой технологии используется азот воздуха, синтез происходит при атмосферном давлении при свободном доступе воздуха. Не требуется сложного оборудования и минимальны энергозатраты: после иницирования синтез протекает самопроизвольно (экзоэффект). При горении в воздухе смесей НПА с диоксидами происходит их восстановление до металлов: титана, циркония и гафния или до субоксидов и последующее азотирование протекает в условиях пониженной химической активности кислорода.

Ключевые слова: синтез сжиганием, нанопорошок алюминия (НПА), нитриды металлов, горение в воздухе, непирофорность, азот воздуха, механизм синтеза, триплетный кислород, синглетный кислород.

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс переработки минерального сырья связан в первую очередь с получением перспективных материалов путем их глубокой переработки [1]. Первичная переработка минерального сырья связана с получением оксидов TiO₂, ZrO₂, HfO₂ [2]. В настоящей работе предложено использовать оксиды для получения нитридосодержащих керамических материалов элементов IV группы побочной подгруппы Периодической системы элементов. Нитриды титана, циркония и гафния являются тугоплавкими (>2500 °С) и по твердости близки к сверхтвердым материалам (24 ГПа) [3]. Вместе с этим нитриды перспективны для микроэлектроники как материалы с высокой электропроводностью. Обычно для получения нитридов используют реакторы, выдерживающие давление сотни атмосфер (самораспространяющийся высокотемпературный синтез — СВС) [4] с особо чистым азотом без примесей кислорода и воды. Другим направлением промышленного производства является карботермический синтез нитридов [5]. Например, для синтеза нитрида алюминия γ-Al₂O₃

смешивают с графитом, нагревают до 1700 °С и над смесью пропускают поток чистого азота. Процесс осуществляется стадийно: на первой стадии выход нитрида алюминия достигает 30–40 %. Образующиеся спеки подвергаются механическому помолу в шаровых мельницах и повторно азотируются. Таким образом, процесс повторяется до достижения выхода нитрида 95–98 %. К настоящему времени сжиганием нанопорошка алюминия (НПА) в магнитном поле в воздухе достигнут выход нитрида алюминия 86 % [6]. Уже первые эксперименты по синтезу тугоплавких нитридов сжиганием НПА с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе позволили получить кристаллические фазы нитридов в качестве основных конечных продуктов [7]. В то же время выход нитридов оказался не столь значительным [8].

Цель настоящей работы — теоретическое и экспериментальное обоснование новой технологии получения тугоплавких нитридов титана, циркония и гафния сжиганием в воздухе смесей НПА с соответствующими диоксидами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза нитридов использовали НПА, полученный в условиях электрического взрыва тонких проводников алюминия (0,3 мм) в среде аргона [9]. Полученный НПА обычно пирофорен, поэтому его пассивировали малыми добавками



Т. В. Коновчук
E-mail: konovchuk2008@mail.ru

воздуха. Порошки диоксидов титана, циркония и гафния представляли собой реактивы квалификации ч. д. а. Сухие порошки НПАІ и диоксидов смешивали растиранием смеси на кальке. Для лучшего перемешивания и равномерного распределения компонентов по объему образца, разрушения агломератов смеси многократно просеивали через сито с размером ячейки 63 мкм. Синтез сжиганием проводили на воздухе в условиях теплового взрыва при естественной циркуляции воздуха. Горение инициировали локальным нагревом нихромовой спирали, через которую пропускали импульс электрического тока.

Микроструктуру НПАІ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы JEOL, Япония. Исходный НПАІ и его смеси с диоксидами были проверены на пиррофорность: определена температура начала окисления в воздухе при нагревании [10]. Для этого использовали данные дифференциально-термического анализа (ДТА) на термоанализаторе SDT Q600, США (рис. 1).

Образцы нагревали с постоянной скоростью (10 град/мин) в атмосфере воздуха в интервале 20–1250 °С. Реакционную способность нанопорошков оценивали по следующим параметрам химической активности [11]: температуре начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), максимальной скорости окисления металла (максимальному росту массы образца $V_{ок.}$, мас. %/мин), степени окисленности (отношению массы окисленного металла к массе исходного металла в образце α , %) и тепловому эффекту (ΔH , Дж/г) [11, 12]. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава исходных порошков и продуктов их окисления проводили с применением дифрактометра «Дифрей-401» (Fe K_{α} -излучение). Для идентификации кристал-

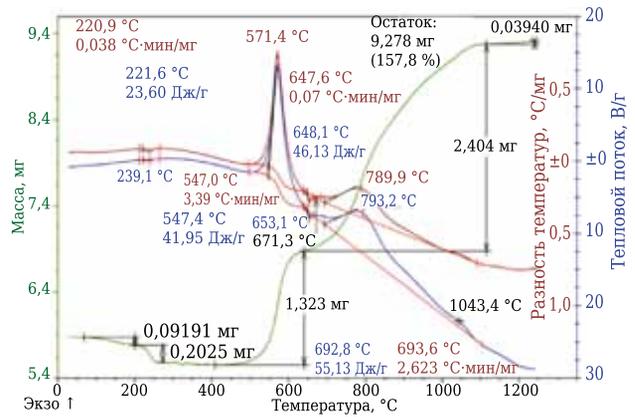


Рис. 1. Термограмма нанопорошка алюминия (скорость нагрева 10 град/мин, атмосфера — воздух)

лических фаз, входящих в состав нанопорошков и продуктов их сгорания, использовали картотеку JCPDS ICDD. Обозначения образцов и массы порошков смесей НПАІ и диоксидов металлов (MeO_2) представлены в табл. 1. Смесей НПАІ и диоксидов изготавливали с постоянной массой MeO_2 , равной 3,2 г, в то время как масса НПАІ в смесях постоянно возрастала. Масса смесей увеличивалась от 3,6 до 9,6 г для каждого типа смеси (см. табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки полученных смесей на непиррофорность их нагревали в воздухе со скоростью 10 град/мин в тигле термоанализатора. Результаты обработки термограмм смесей НПАІ с TiO_2 приведены в табл. 2. Температура начала окисления нанопорошка и его смесей превышала 400 °С, т. е. образцы непиррофорны. С ростом со-

Таблица 1. Соотношение компонентов в смесях НПАІ и диоксидов*

Образец	Масса НПАІ в образце, г	Содержание НПАІ в образце, мас. %	Соотношение, молярная доля		
			НПАІ : TiO_2	НПАІ : ZrO_2	НПАІ : HfO_2
Me-1	0,4	11,1	0,25 : 0,75	0,40 : 0,60	0,50 : 0,50
Me-2	0,8	20,0	0,40 : 0,60	0,50 : 0,50	0,60 : 0,40
Me-3	1,6	33,3	0,60 : 0,40	0,70 : 0,30	0,75 : 0,25
Me-4	2,4	42,9	0,70 : 0,30	0,80 : 0,20	0,80 : 0,20
Me-5	3,2	50,0	0,75 : 0,25	0,80 : 0,20	0,85 : 0,25
Me-6	4,0	55,6	0,80 : 0,20	0,85 : 0,15	0,90 : 0,10
Me-7	6,4	66,7	0,90 : 0,10	0,90 : 0,10	0,95 : 0,05

* Масса порошка MeO_2 в образце 3,2 г (Me — Ti, Zr или Hf).

Таблица 2. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с TiO_2

Номер образца	$T_{н.о.}$, °С	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
1 Ti	535	59,5	0,06	9020
2 Ti	500	60,9	0,12	9030
3 Ti	455	64,7	0,17	8920
4 Ti	463	64,8	0,19	9360
5 Ti	460	64,8	0,25	8890
6 Ti	413	63,6	0,29	8885
7 Ti	460	53,4	0,85	6940

держания порошка TiO_2 наблюдалось снижение температуры начала окисления ($T_{н.о.}$) смесей от 535 до 460 °С (см. табл. 2). При этом с ростом содержания добавки порошка TiO_2 происходило увеличение степени окисленности от 59,5 до 63,6 и максимальной скорости окисления смесей от 0,063 до 0,850 мас. %/с. При анализе полученных данных было установлено также закономерное уменьшение удельного теплового эффекта смесей от 9016 до 6937 Дж/г.

У смесей НПАІ с ZrO_2 также снижалась $T_{н.о}$ смесей от 535 до 440 °С с увеличением содержания ZrO_2 (табл. 3). Значения удельного теплового эффекта смесей увеличивались от 8045 до 9001 Дж/г по мере роста содержания добавки ZrO_2 в смесях. В таких же условиях наблюдалось увеличение степени окисленности смесей от 51,62 до 59,45 % и максимальной скорости окисления смесей от 0,08 до 0,34 мас. %/с (примерно в 4 раза).

Согласно ДТА смесей НПАІ с HfO_2 были также рассчитаны параметры химической активности (табл. 4). Количественный рост массы добавки HfO_2 (см. табл. 1) в смесях данного порошка с НПАІ практически не влиял на $T_{н.о}$ (см. табл. 4); исключение составляли только образцы 5Нf и 6Нf, у которых температура начала окисления незначительно снижалась и повышалась в обоих случаях на 6 °С. Максимальная скорость окисления и степень окисленности смесей возрастали при увеличении в исследуемых смесях содержания HfO_2 от 0,01 до 0,03 мас. %/с и от 53,06 до 57,27 % соответственно. Удельный тепловой эффект для смесей также уменьшался от 23279 до 12816 Дж/г. При этом α и ΔH были

пересчитаны на массу НПАІ, содержащуюся в смесях.

Процессы горения смесей НПАІ с диоксидами в атмосфере воздуха исследовали в одинаковых экспериментальных условиях, которые для данной работы были приняты стандартными. После инициирования в одной точке по поверхности образца распространялись тепловые волны, перекрывавшие друг друга [13, 14]. При этом температура не превышала 900 °С (первая стадия, «красное свечение»). Затем из центра образца возникало яркое белое свечение, которое постепенно охватывало весь образец (стадия 2). Во время протекания стадии 2 температура образца достигала 2400 °С, после чего происходило медленное его остывание.

Для исследования на электронном микроскопе от исходного спеченного образца отделяли определенный фрагмент размером около 1 мм³ (рис. 2). Характерной особенностью продуктов сгорания смесей НПАІ с TiO_2 с содержанием НПАІ 50 мас. % в исходной смеси (см. рис. 2, а) являлось формирование нитевидных кристаллов нитрида алюминия длиной до 20–30 и толщиной 0,1–0,3 мкм. Продукты сгорания

Таблица 3. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с ZrO_2

Номер образца	$T_{н.о}$, °С	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
1 Zr	545	51,6	0,08	8045
2 Zr	455	59,2	0,08	8515
3 Zr	455	59,7	0,16	9710
4 Zr	413	60,8	0,25	9140
5 Zr	455	61,9	0,26	9360
6 Zr	413	61,7	0,25	8570
7 Zr	440	59,35	0,34	9010

Таблица 4. Параметры реакционной способности исследуемых образцов НПАІ с HfO_2

Номер образца	$T_{н.о}$, °С	α , %	V_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
1 Hf	574	53,1	0,01	23280
2 Hf	575	64,8	0,01	13675
3 Hf	573	45,4	0,01	12135
4 Hf	577	58,3	0,02	11030
5 Hf	568	67,3	0,02	11720
6 Hf	580	55,7	0,03	10860
7 Hf	575	57,3	0,03	12820

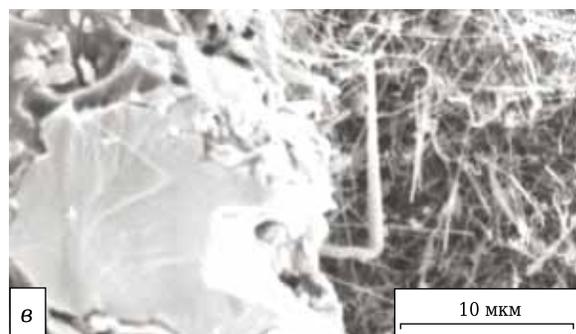


Рис. 2. Микрофотографии конечных продуктов сгорания НПАІ с диоксидами: а — НПАІ: TiO_2 = 50:50; б — НПАІ: ZrO_2 = 20:80; в — НПАІ: HfO_2 = 55:45

смесей НПАІ с ZrO_2 при содержании НПАІ до 20,0 мас. % в смесях представляли собой крупные спеченные агломераты с высокой пористостью (см. рис. 2, б). В продуктах сгорания смесей НПАІ с HfO_2 при содержании НПАІ 55,6 мас. % в смесях наряду с нитевидными кристаллами появлялись крупные частицы (10–15 мкм) с признаками начала кристаллизации (см. рис. 2, в).

При увеличении содержания НПАІ в смеси с TiO_2 происходило повышение содержания TiN в продуктах сгорания (рис. 3, а), достигая максимума 43 % при 45 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ (>60 мас. %) выход TiN уменьшался.

ZrN был обнаружен в продуктах сгорания образцов с содержанием НПАІ 20 мас. % и более. Количество ZrN достигало максимального значения (67 %) при 30 мас. % НПАІ (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение количества введенного в исходную смесь НПАІ практически не влияло на содержание ZrN .

По данным рентгенофазового анализа (РФА), при содержании НПАІ в диапазоне 10–55 мас. % в смеси с HfO_2 выход HfN в продуктах сгорания оставался неизменным (рис. 3, в), достигая максимума 11 % уже при 60 мас. % НПАІ. При дальнейшем увеличении содержания НПАІ выход HfN уменьшался. В результате обработки данных РФА в продуктах сгорания образцов смесей НПАІ с MeO_2 были обнаружены следующие соединения: MeN , AlN , Al_2O_3 и остаточные НПАІ и MeO_2 (см. рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изготовлены смеси НПАІ с диоксидами титана, циркония и гафния; для них были определены параметры химической активности при нагревании в воздухе. Согласно термограммам смеси были непирофорны и устойчивы до 400 °С. При увеличении содержания НПАІ тепловой эффект сгорания возрастал, как и максималь-

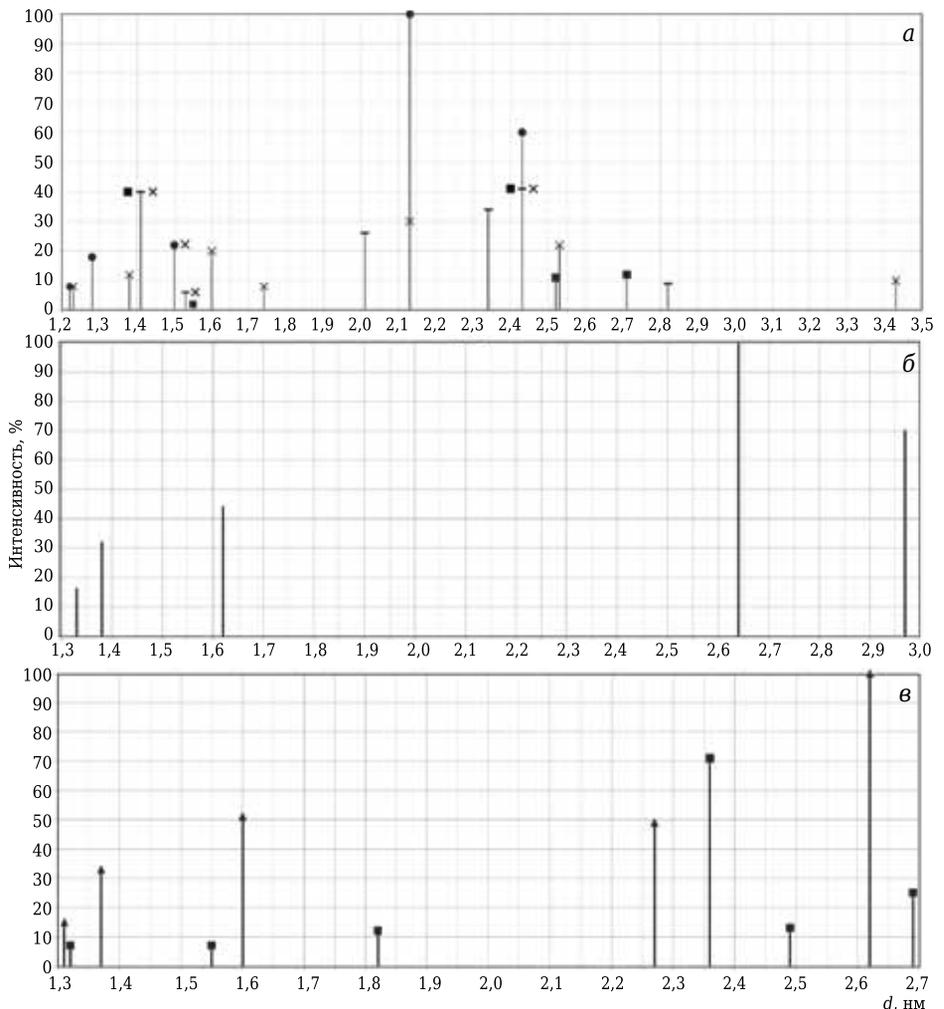


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы продуктов сгорания смесей НПАІ и MeO_2 : а — Ti-5; б — Zr-2; в — Hf-6 (см. табл. 1): ● — TiN ; × — $\alpha-Al_2O_3$; ■ — AlN ; ▣ — Al_2O_3N ; ▲ — HfN

ная скорость окисления. Эти данные позволяют сделать заключение о параметрах синтеза сжиганием смесей НПАІ с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе, т. е. в присутствии кислорода.

При сгорании в воздухе смесей НПАІ с диоксидами металлов (масса смесей 3,6–9,6 г) согласно РФА образовывались нитриды титана, циркония и гафния, выход которых зависел от соотношения компонентов в исходной смеси. Для смеси с диоксидом титана нитрид титана являлся основной кристаллической фазой при содержании НПАІ 35–55 мас. %. Максимальный выход нитрида циркония соответствовал другому соотношению компонентов: содержанию в смесях НПАІ от 20 до 60 мас. %. Нитрид гафния был также синтезирован при горении смесей НПАІ с его диоксидом. При этом максимальный выход наблюдался при содержании НПАІ в смеси от 10 до 55 мас. %. Относительный выход нитридов титана, циркония и гафния составил 43, 67 и 11 отн. % соответственно. Во всех образцах присутствовал нитрид алюминия.

С точки зрения термодинамики окисление металлов в воздухе, т. е. в присутствии кислорода, разрешено только с образованием оксидов ($\Delta G_0 < 0$) [15]. Нитриды, согласно расчетам [16], могут образовываться, но только в качестве промежуточных продуктов. Механизм синтеза нитридов титана, циркония, гафния и других металлов в случае применения смесей НПАИ и соответствующих оксидов сложнее [17], чем при горении НПАИ в воздухе: на первой стадии теплового взрыва алюминий восстанавливает титан (IV) до валентности (II) или (0) [18] и уже восстановленный титан (субоксид) взаимодействует с азотом воздуха. В это время активный триплетный кислород при действии излучения горячей смеси переходит в синглетный неак-

тивный кислород [19, 20], а реакционная способность азота повышается и соответствует температуре в зоне реакции (2200–2400 °C) [21, 22]. Аналогичны процессы и при синтезе нитридов циркония и гафния.

Таким образом, синтезом при сжигании в воздухе были получены тугоплавкие нитриды, содержащие нитриды титана, циркония и гафния, которые могут использоваться в качестве прекурсоров и компонентов для изготовления нитридсодержащих керамических изделий [6].

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект № 11.1928.2017/4.6, грант РФФИ № 19-03-00160_a2019.

Библиографический список

1. **Хабас, Т. А.** Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения / Т. А. Хабас, А. Г. Мельников, А. П. Ильин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 14–19.
2. **Самсонов, Г. В.** Физико-химические свойства оксидов / Г. В. Самсонов [и др.]. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.
3. **Самсонов, Г. В.** Нитриды / Г. В. Самсонов. — Киев: Наукова думка, 1978. — 356 с.
4. **Мержанов, А. Г.** Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / А. Г. Мержанов; под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1983. — С. 6.
5. **Zheng, Jie.** Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters / Jie Zheng, Bertil Forslund // J. Eur. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 1087–1100.
6. **Ильин, А. П.** Кристаллические продукты сгорания в воздухе нанопорошка алюминия при действии магнитного поля / А. П. Ильин, А. В. Мостовщиков // Изв. Томского политехн. ун-та. Физика. — 2013. — Т. 232, № 2. — С. 101–104.
7. **DeSenta, Jonathan T.** Evaluation of stored energy in ultrafine aluminum powder produced by plasma explosion / Jonathan T. DeSenta, Kenneth K. Kuo // J. Propul. Power. — 1999. — Vol. 15, № 6. — P. 794–800.
8. **Lin, Liangliang.** An atmospheric pressure microplasma process for continuous synthesis of titanium nitride nanoparticles / Liangliang Lin, S. A. Starostin, Qi Wang [et al.] // Chem. Eng. J. — 2017. — № 321. — P. 447–457.
9. **Тихонов, Д. В.** Электрический взрыв проводников / Д. В. Тихонов, О. Б. Назаренко, А. П. Ильин. — LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.
10. **Похил, П. Ф.** Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов [и др.]. — М.: Наука, 1972. — 294 с.
11. **Луין, А. Р.** About activity of aluminium nanopowders / А. Р. Луин, А. А. Громов, G. V. Yablunovskiy // Combustion, Explosion and Shock Waves. — 2001. — Vol. 37, № 4. — P. 58–62.
12. **Уэндландт, У.** Термические методы анализа / У. Уэндландт; пер. с англ.; под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М.: Мир, 1987. — 526 с.
13. **Ильин, А. П.** Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А. П. Ильин, Л. Т. Проскуровская // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 32–35.
14. **Ильин, А. П.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А. П. Ильин, А. А. Громов. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002. — 154 с.
15. **Громов, А. А.** Горение нанопорошков металлов / А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин [и др.]. — Томск: Дельтаплан, 2008. — 382 с.
16. **Боборыкин, М. В.** О влиянии азота на горение алюминия / М. В. Боборыкин, В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов [и др.] // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 3. — С. 22–29.
17. **Amel'kovich, Yu. A.** Synthesis of titanium and zirconium nitrides by burning mixtures of their oxides with aluminum nanopowder in air / Yu. A. Amel'kovich, A. P. Astankova, L. O. Tolbanova, A. P. Il'in // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 425–428.
18. **Амелькович, Ю. А.** Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия / Ю. А. Амелькович, А. П. Астанкова, Л. О. Толбанова, А. П. Ильин // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 64–67.
19. **Гармата, В. А.** Титан / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий [и др.]. — М.: Металлургия, 1983. — 559 с.
20. **Адаменков, А. А.** Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком / А. А. Адаменков, Б. А. Выскубенко, С. П. Ильин [и др.] // Квантовая электроника. — 2002. — Т. 32, № 6. — С. 490–494.
21. **Schwelter, C.** Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schwelter, R. Schmidt // Chemical Review. — 2003. — Vol. 103, № 5. — P. 1685–1758.
22. **Ильин, А. П.** Дифракционные исследования процесса горения нанопорошка алюминия / А. П. Ильин, Н. А. Тимченко, А. В. Мостовщиков [и др.] // Изв. вузов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 11 (тематический выпуск). — С. 389–393.
23. **Ильин, А. П.** Высокотемпературное химическое связывание азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Рот // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2012. — Т. 321, № 3. — С. 6–11. ■

Получено 20.02.19
© Л. О. Рот, А. П. Ильин,
Т. В. Коновчук, 2019 г.