

УДК 544.45

СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ СЖИГАНИЕМ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

Роот Л.О., Ильин А.П., Коновчук Т.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: tolbanova@mail.ru

Исучено влияние добавок молибдата и вольфрамата натрия на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Добавки данных солей (Na_2MoO_4 и Na_2WO_4) повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с нанопорошком алюминия только при малом содержании добавки: 0,1–0,4 мас. %. При этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания возросло на 36–37%, что может быть использовано в технологии производства нитрида алюминия, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с добавками связано с каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия, нитрид алюминия, синтез сжиганием, вольфрамат, молибдат, порошкообразные материалы, параметры химической активности

SYNTHESIS OF ALUMINUM NITRIDE BY BURNING OF ALUMINIUM NANOPOWDER WITH ADDITIVES OF SODIUM MOLYBDATE AND TUNGSTATE IN AIR

Roost L.O., Ilin A.P., Konovchuk T.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: tolbanova@mail.ru

The influence of sodium molybdate and tungstate additives on the content of combustion products of aluminium nanopowder in air. The additives of these salts (Na_2MoO_4 and Na_2WO_4) increase the absolute content of aluminium nitride phase in combustion products of aluminium nanopowder mixtures only with low content of additives: 0,1–0,4 wt. %. Therewith the absolute content of aluminium nitride in the combustion products has increased by 36–37%. This can be used in aluminium nitride production technology, if the additives do not have any significant impact on the electrophysical properties of the final product or do not degrade the mechanical characteristics of the consolidated aluminium nitride. It is established that increase of the aluminum nitride yield in combustion products of mixtures of aluminium nanopowder with additives is associated with the catalytic action and with the decline of residual aluminum content in final products.

Keywords: aluminum nanopowder, aluminum nitride, combustion synthesis, tungstate, molybdate, powdered materials, chemical activity parameters

Для синтеза нитрида алюминия в промышленности наиболее широко используется карботермический метод: восстановление оксида алюминия графитом в потоке азота при 1600–1800°C [4]. Длительное время считалось, что кислород в процессе химического связывания азота – синтеза нитридов – ухудшает их качество и снижает их выход [6].

Другим направлением в науке по химическому связыванию азота было создание восстановительной среды при низких температурах [1]. В работе [5] нитрид алюминия был получен путем сжигания нанопорошка (НП) алюминия в воздухе с использованием в качестве добавок НП молибдена и вольфрама, содержание которых в смеси превышало 16,7 мас. %. Себестоимость НП очень высока, в связи с этим для синтеза нитридов необходимо найти замену дорогостоящим добавкам. В работе предлагается для синтеза нитрида алюминия использовать в качестве добавок соли – молибдат и вольфрамат на-

трия. Выбор добавок в виде солей связан с их составом: при нагревании они не выделяют газообразных продуктов. Таким образом, нагревание исследуемых смесей являлось безопасным и более выгодным с точки зрения технологии получения продуктов сжигания.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок молибдата и вольфрамата натрия на выход нитрида алюминия в конечном продукте сжигания в воздухе нанопорошка алюминия.

Характеристики исходных материалов и методики исследования

Использованный в работе НП алюминия был получен в условиях электрического взрыва проводника в установке УДП-4Г в среде аргона [5].

Взрываема проволока с помощью механизма подачи (3) непрерывно движется во взрывную камеру (9), заполненную аргоном с помощью системы вакуумирования и подачи газа (10). В это время происходит зарядка емкостного накопителя (2) от источника питания (1). При достижении проволокой пробивного зазора до высоковольтного электрода (8)

происходит взрыв отрезка проволоки (4). Образующийся аэрозоль с помощью системы циркуляции газа (8) поступает в накопитель (7), где НП отделяется от

аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулировалось с помощью коммутатора (6). Частота взрывов составляла 1 Гц [5].

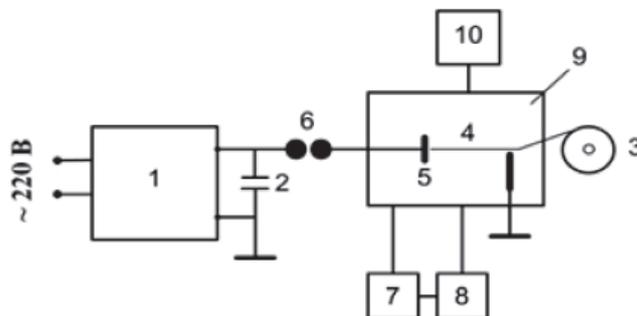


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г

Полученный НП алюминия состоял из частиц диаметром 100 нм, форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) была равна 12 м²/г. По данным рентгенофазового анализа (РФА), НП алюминия состоял из одной фазы – металлического алюминия, а оксидно-гидроксидная оболочка, по-видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексы на рентгенограмме отсутствовали. Смеси НП алюминия с солями получали по методике, описанной в [3].

Для изучения термической устойчивости изучаемых смесей был выполнен дифференциально-термический анализ (ДТА): неизотермический режим нагрева, атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 град./мин. По результатам ДТА были рассчитаны параметры химической активности исходного НП алюминия и исследуемых смесей [2]: температура начала окисления ($T_{н.о.}$, °С), степень окисленности при нагревании до 660 °С (α_{660} , %), степень окисленности при нагревании до 1500 °С (α_{1500} , %), максимальная скорость окисления (V_{max} , мг/с) и тепловой эффект (ΔH , Дж/г).

Продукты сгорания смесей для исследования получали по методике, описанной в [7]. Состав конечных продуктов сгорания исследуемых смесей в воздухе и выход нитрида алюминия были определены с помощью РФА (ДРОН-3, диапазон углов 10–90°). Отнесение рефлексов на рентгенограммах проведено в соответствии с карточкой JCPDS ICDD.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Параметры химической активности исследуемых смесей. При увеличении содержания добавки молибдата натрия происходило повышение температуры начала окисления (на 30 °С) (табл. 1). Наибольшая степень окисленности α_{660} наблюдалась в смеси с 0,2 и 0,4 мольн.% молибдата. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению степени окисленности. При содержании добавки 1,6 мольн.% значение степени окисленности α_{660} становилось меньше данного значения для НП алюминия без добавок. Наличие добавки 0,2 мольн.% приводило к повышению скорости окисления до 2,0 мг/с, а дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению данного параметра до 0,3 мг/с, что в 5 раз ниже скорости окисления НП алюминия без добавок. Необходимо отметить, что в смеси с 0,2 мольн.% молибдата натрия наблюдалось максимальное выделение тепла (9388 Дж/г).

Таблица 1

Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с молибдатом натрия

№ п/п	Содержание Na ₂ MoO ₄ , мольн. %	$T_{н.о.}$, °С	α_{660} , %	α_{1500} , %	V_{max} , мг/с	Q_{max1} , Дж/г
1	0,0	350	31,3	66,4	1,5	5360
2	0,1	350	32,5	73,4	0,3	4575
3	0,2	350	48,6	48,6	2,0	9388
4	0,4	375	49,1	68,6	0,3	9084
5	0,8	350	32,0	73,0	0,3	4431
6	1,6	380	30,4	70,4	0,3	4550

Максимальный тепловой эффект при нагревании смесей с вольфраматом натрия наблюдался для образца, содержавшего 0,4 мольн.% добавки (9543 Дж/г) (табл. 2). Для данного образца на первой стадии

окислялось 50,7% НП алюминия, что являлось максимальным значением в сравнении с остальными образцами. Добавление 0,1 мольн.% вольфрамата натрия приводило к снижению скорости окисления с 1,5

до 0,9 мг/с, но с увеличением добавки до 0,8 мольн.% скорость окисления увеличивалась до 2,0 мг/с, тогда как наибольшая из ис-

следуемых добавка (1,6 мольн.%) снижала скорость окисления до минимального для данной серии образцов значения, равного 0,3 мг/с.

Таблица 2

Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с вольфраматом натрия.

№ п/п	Содержание Na_2WO_4 , мольн. %	$T_{\text{н.о.}}$, °C	V_{max} , мг/с	α_{660} , %	α_{1500} , %	Q_{max} , Дж/г
1	0,0	350	1,5	31,3	66,4	5360
2	0,1	400	0,9	32,1	65,7	5539
3	0,2	300	1,8	35,7	69,6	5819
4	0,4	350	1,8	50,7	68,7	9543
5	0,8	375	2,0	34,4	66,6	5823
6	1,6	370	0,3	31,1	64,3	5133

Продукты сгорания исследуемых смесей преимущественно состояли из следующих кристаллических фаз: нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, оксид

алюминия и остаточный несгоревший алюминий. Основные по интенсивности рефлексы и 100%-ный рефлекс соответствовали фазе нитрида алюминия (рис. 2).

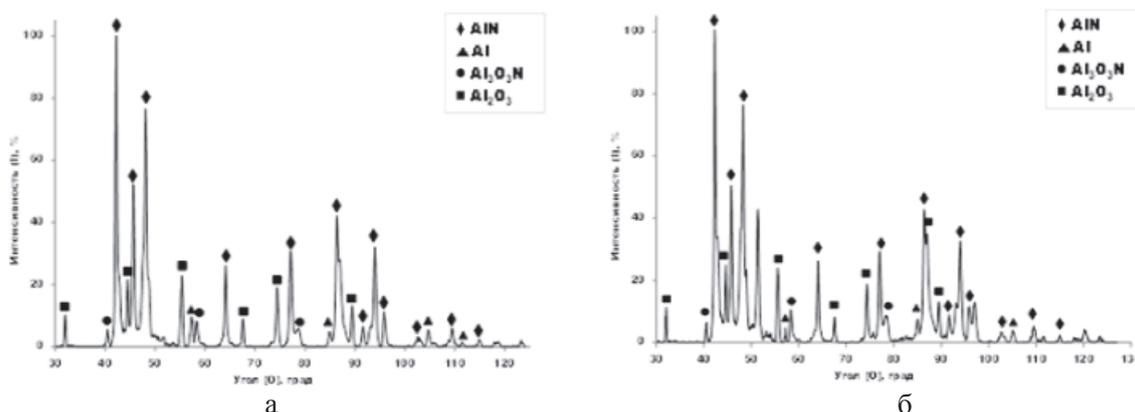


Рис. 2. Типичные рентгенограммы продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с молибдатом натрия (а) и вольфраматом натрия (б)

При введении добавки молибдата натрия существенно повышалась интенсивность 100%-го рефлекса: для 0,1 мольн.% – на 28%, для 0,2 мольн.% – на 25% и для 0,4 мольн.% – на 37% (табл. 3). Одновременно, более чем в 4 раза сократился выход оксинитрида алюминия. В то же время содержание оксида алюминия практически не изменилось. Для образцов с добавкой 0,8 и 1,6 мольн.% Na_2MoO_4 наблюдалось снижение интенсивности 100%-х рефлексов нитрида алюминия, оксинитрида алюминия и оксида алюминия.

При сравнении абсолютных интенсивностей продуктов сгорания различных смесей НП алюминия с вольфраматом натрия (табл. 3) было обнаружено, что интенсивность максимального рефлекса, соответствовавшего нитриду алюминия, увеличивалась только в случае малых добавок: для

0,1 мольн.% – на 23%, а для 0,2 мольн.% – на 36%. Дальнейшее повышение содержания добавки (более 0,4 мольн.%) приводило к снижению абсолютной интенсивности 100%-го рефлекса нитрида алюминия. При введении добавки с ростом ее содержания монотонно снижалась интенсивность 100%-го рефлекса оксинитрида алюминия. В то же время возрастала интенсивность 100%-го рефлекса фазы оксида алюминия.

Для всех продуктов сгорания смесей с молибдатом натрия фаза нитрида алюминия была представлена 100%-ным рефлексом. При введении добавки молибдата натрия относительное содержание оксинитрида снижалось в несколько раз (табл. 4). Также снижалось в 2 и более раз относительное содержание несгоревшего алюминия. Соотношение фаз $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии добавки повышалось с 4,0

до 5,5 максимально. Также увеличивалась доля остаточного алюминия, перешедшего в нитрид: соотношение AlN/Al^0 возрастало с 1,3 для НП алюминия без добавок до 14,3 максимально для образца, содержавшего 0,4 мольн. % Na_2MoO_4 .

Таблица 3

Состав основных продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с молибдатом и вольфрамом натрия

№ п/п	Соль	Содержание добавки, мольн. %	Интенсивность рефлекса AlN, абс. ед.*	Интенсивность рефлекса Al_3O_3N , абс. ед.*	Интенсивность рефлекса Al_2O_3 , абс. ед.*
1	–	0,0	1141	492	248
2	Na_2MoO_4	0,1	1463	140	292
3		0,2	1425	110	322
4		0,4	1564	134	239
5		0,8	1088	178	181
6		1,6	936	118	173
8	Na_2WO_4	0,1	1406	138	283
9		0,2	1556	160	450
10		0,4	1389	144	440
11		0,8	1324	124	465
12		1,6	1035	98	169

Примечание. * – 100%-й рефлекс.

Таблица 4

Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с молибдатом натрия

№ п/п	Содержание Na_2MoO_4 , мольн. %	Относительная интенсивность 100%-ных рефлексов фаз, %				Соотношение 100%-х рефлексов		
		AlN	Al_3O_3N	Al_2O_3	Al^0	AlN/Al_2O_3	Al_3O_3N/Al_2O_3	AlN/Al^0
1	0,0	100	45	25	75	4,0	1,8	1,3
2	0,1	100	10	20	35	5,0	0,5	2,9
3	0,2	100	9	22	10	4,5	0,4	10,0
4	0,4	100	10	18	7	5,5	0,6	14,3
5	0,8	100	18	18	38	5,5	1,0	2,6
6	1,6	100	12	19	24	5,3	0,6	4,2

Таблица 5

Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с вольфрамом натрия

№ п/п	Содержание Na_2WO_4 , мольн. %	Относительная интенсивность 100%-х рефлексов фаз, %				Соотношение 100%-х рефлексов		
		AlN	Al_3O_3N	Al_2O_3	Al^0	AlN/Al_2O_3	Al_3O_3N/Al_2O_3	AlN/Al^0
1	KS-0	100	45	25	75	4,0	1,8	1,3
2	KS-1	100	10	22	33	4,5	0,5	3,0
3	KS-2	100	11	28	25	3,6	0,4	4,0
4	KS-3	100	11	32	35	3,1	0,3	2,9
5	KS-4	100	10	35	7	2,9	0,3	14,3
6	KS-5	100	10	18	11	5,5	0,5	9,1

Для серии образцов продуктов сгорания смесей с вольфрамом натрия также было характерно, что основной кристаллической фазой являлся нитрид алюминия: в продуктах сгорания ему соответствовал 100%-й рефлекс. Относительная интенсивность

рефлексов других фаз изменялась в зависимости от содержания в смеси добавки вольфрамата натрия. С введением добавки 0,1 мольн. % резко уменьшалось содержание оксинитрида алюминия (с 45 до 10%), но дальнейшее увеличение содержания добавки практически не влияло на содержание оксинитрида алюминия. Добавка не оказывала существенного влияния на относительное содержание оксида алюминия. В то же время с введением добавки (0,1 мольн. %), также как и в случае с оксинитридом алюминия, резко снижалось содержание несгоревшего алюминия (с 75 до 33%). С ростом содержания добавки соотношение AlN/Al_2O_3 снижалось за исключением образца с содержанием 1,6 мольн. % вольфрамата натрия, для которого это соотношение возросло до 5,5, тогда как для НП алюминия без добавок оно составляло 4,0. Также как в образцах с молибдатом натрия, в данной серии интерес представляло повышение соотношения AlN/Al^0 с 1,3 до 14,3.

Выводы

1. Согласно результатам рентгенофазового анализа, изученные добавки солей повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с нанопорошком алюминия только при малом содержании добавки (0,1–0,4 мас. %). При этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания с добавками Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 возросло на 37 и 36% соответственно.

2. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с добавками связано с каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.

3. Изученные добавки не оказывают существенного влияния на температуру начала окисления нанопорошка алюминия в воздухе. Таким образом, каталитическое действие добавок происходит на первой стадии окисления при повышенной температуре.

4. Изученные добавки солей могут быть использованы в технологии производства нитрида алюминия для повышения его выхода до 36–37%, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия.

Список литературы

1. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37, № 4. – С. 528–533.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Яблунковский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 58–62.
3. Ильин А.П., Толбанова Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 80–85.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
5. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия ТПУ. – 2007. – № 2. – С. 74–77.
6. Чухломнина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридосодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
7. Il'in A.P., Tolbanova L.O. Products of Combustion of Mixtures of Aluminium and Tungsten Nanopowders in Air // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2007. – Vol. 43, no. 4. – P. 423–428.

References

1. Denisov N.T., Kobeleva S.I., Shestakov A.F. Kinetics and catalysis [Kinetics and catalysis], 1996, vol. 37, no. 4, pp. 528–533.
2. Ilyin A.P., Gromov A.A., Jablunovskiy G.V. Fizika goreniya i vzryva [Physics of burning and explosion], 2001, vol. 37, no. 4, pp. 58–62.
3. Ilyin A.P., Tolbanova L.O. Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and chemistry of materials processing], 2007, no. 2, pp. 80–85.
4. Samsonov G.V. Nitridy [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka, 1978. 356 p.
5. Tolbanova L.O., Ilyin A.P. Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta [Bulletin of Tomsk Polytechnic University], 2007, no. 2, pp. 74–77.
6. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Vereschagin V.I. Samorasprostranyayuschiysya vysokotemperaturnyy sintez kompozitsionnykh nitridosoderzhaschikh keramicheskikh materialov [Self-propagating high-temperature synthesis of composite nitride-containing ceramic materials]. Novosibirsk, Nauka, 2012. 260 p.
7. Il'in A.P., Tolbanova L.O. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2007, vol. 43, no. 4, pp. 423–428.

Рецензенты:

Верещагин В.И., д.т.н., профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Хабас Т.А., д.т.н., профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.