

УДК 544.45+452.2

## ИЗУЧЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ПРЕССОВАННОГО НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. П. Ильин, А. В. Мостовщиков, Н. А. Тимченко

Томский политехнический университет, 634050 Томск, pasembellum@mail.ru

Изучены промежуточные и конечные продукты горения прессованного нанопорошка алюминия. Установлено, что основным продуктом сгорания является нитрид алюминия. На промежуточных стадиях горения на поверхности образца сначала образуются оксид ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и оксинитрид ( $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ) алюминия, а затем формируется нитрид алюминия. Использование скользящего (падающего под малым углом к поверхности) синхротронного излучения позволило зафиксировать с высокой точностью (по времени) последовательность стадий формирования кристаллических продуктов при горении нанопорошка алюминия.

Ключевые слова: нанопорошок, алюминий, синхротронное излучение, горение, продукты горения, стадийность, фильтрационное горение.

### ВВЕДЕНИЕ

Научный и практический интерес к нанопорошкам алюминия связан в первую очередь с перспективами их использования в ракетных топливах, в водородной энергетике, порошковой металлургии. В то же время примером конкретного применения нанопорошка Al является получение нитрида алюминия при горении в воздухе [1].

Современная электронная промышленность широко использует подложки из нитрида алюминия: он хорошо отводит тепло (теплопроводность  $\lambda > 180 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ) и является диэлектриком (ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 6 \text{ эВ}$ ), поэтому исследование механизма образования нитрида алюминия и совершенствование технологии его получения являются актуальными проблемами [2].

Нитрид алюминия при атмосферном давлении не образует жидкой фазы, его рост возможен только из газовой фазы. В классическом представлении этот процесс предполагает наличие низких градиентов температур, незначительное пересыщение паров и должен протекать при малых скоростях в течение относительно длительного времени [3]. В условиях

больших градиентов температур или больших пересыщений, т. е. в неравновесных условиях, формируются нитевидные кристаллы нитрида алюминия [4]. В то же время при воздействии постоянного магнитного поля на горящий нанопорошок алюминия образуются микрочастицы нитрида алюминия гексагональной формы [2].

В условиях горения порошков алюминия при свободном доступе воздуха основным конечным продуктом является нитрид алюминия в виде самостоятельной кристаллической фазы. При этом массовое содержание нитрида алюминия составляет  $30 \div 90 \%$  [5]. Горение навески нанопорошка Al в виде свободно насыпанного конуса или компактированного цилиндра протекает в две стадии: первая характеризуется невысокими температурами, обусловленными выгоранием абсорбированного наночастицами алюминия водорода, вторая стадия соответствует окислению алюминия кислородом и азотом в режиме теплового взрыва. Тепловой взрыв характеризуется резким повышением температуры образца от  $800$  до  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  за  $5 \div 10 \text{ с}$ , причем он не сопровождается разлетом горящего образца (продуктов горения) и формированием высокоинтенсивного газового потока. В течение второй стадии горения происходит формирование нитрида алюминия в виде нитевидных кристаллов [5]. Несмотря на выполненные исследования, стадийность процессов фазообразования при горении нанопорошков Al изучена недостаточно подробно.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ, при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 3.3055.2011), а также при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-11-98077).

© Ильин А. П., Мостовщиков А. В., Тимченко Н. А., 2013.

Цель настоящей работы — установить последовательность образования кристаллических фаз продуктов при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовали порошок Al, полученный путем электрического взрыва проводников в среде аргона [6]. Для наработки нанопорошка использовали установку УДП-4Г, разработанную в Томском политехническом университете, производительностью 50 г/ч по алюминию. Распределение частиц полученного порошка по диаметру близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм и асимметрией распределения в области крупных частиц. Содержание металлических примесей не превышало 0.2 %. Нанопорошок пассивировали малыми добавками воздуха, после чего он сохранял устойчивость в воздухе при нагревании до 400 °С.

Сжигание нанопорошка алюминия в свободном состоянии при неограниченном доступе воздуха приводит к формированию игольчатых кристаллов (рис. 1). Полученные в режиме теплового взрыва продукты анализировали с помощью оже-спектроскопии (ЭСО-5УМ). Установлено, что в состав поверхности входили следующие элементы: алюминий (42 %), азот (28 %), кислород (30 %), что соответствует составу окисленной поверхности нитрида алюминия.

В условиях теплового взрыва ( $\approx 2200 \div 2400$  °С) [1] нитрид алюминия образуется в газовой фазе в течение второй стадии горения и стабилизируется за счет эндотермическо-

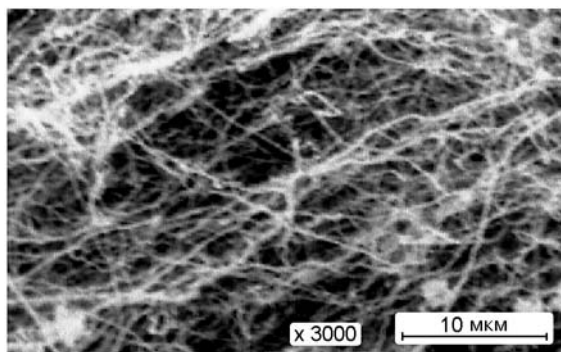


Рис. 1. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в свободном состоянии

го процесса с последующей кристаллизацией в твердую фазу (экзотермический процесс). Рост кристаллов при горении в воздухе нанопорошка алюминия проходит по направлению теплового потока, что вполне согласуется с классическими представлениями о росте кристаллов [3]. Время горения нанопорошка алюминия и последующей кристаллизации продуктов составляло  $1 \div 2$  мин.

Образцы изготавливали путем компактирования нанопорошка алюминия в стальной пресс-форме при давлении 7.5 МПа. Диаметр полученных цилиндров 10 мм, высота 7 мм, масса 0.4 г. При прессовании не происходило разрушения оксидно-гидрооксидных слоев на поверхности наночастиц (дополнительного окисления и спекания), что контролировали путем измерения электрического сопротивления: образцы после прессования не проводили электрический ток, что свидетельствует о сохранении прочного защитного оксидно-гидрооксидного слоя на частицах. Таким образом, прессованные образцы являлись неэлектропроводными [7].

Эксперименты выполняли в ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск) с помощью станции «Прецизионная дифрактометрия II» (канал СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3) [8–10], длина волны падающего излучения 1.0731 Å. Подробные сведения об используемом оборудовании и его параметрах, фотография дифрактометра с однокоординатным детектором ОД-3М доступны в сети Internet [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образец помещали на рабочий стол дифрактометра, синхротронное излучение фокусировали на поверхности образца, инициировали горение и проводили запись дифрактограмм, полученных от поверхности горящего компактированного нанопорошка алюминия [12]. На рис. 2 представлена временная развертка дифрактограмм конденсированных продуктов в процессе горения. По оси абсцисс отложен дифракционный угол ( $2\Theta$ ), а по оси ординат — время горения, каждой дифрактограмме соответствует свое время съемки начиная от момента зажигания. В течение 8 с интенсивность первоначально зафиксированного 100%-го рефлекса алюминия уменьшалась ниже предела чувствительности детектора. Затем в течение 7 с на поверхности образца не регистрировались вещества в твердой фазе. После этого

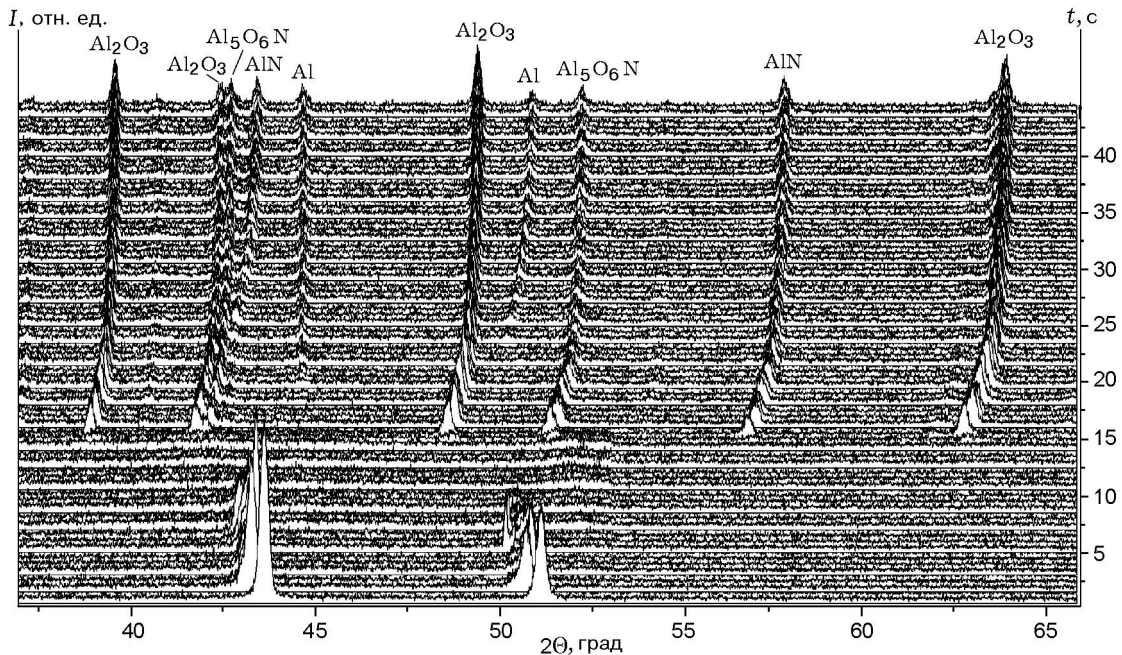


Рис. 2. Временная развертка дифрактограмм поверхности горящего образца нанопорошка алюминия

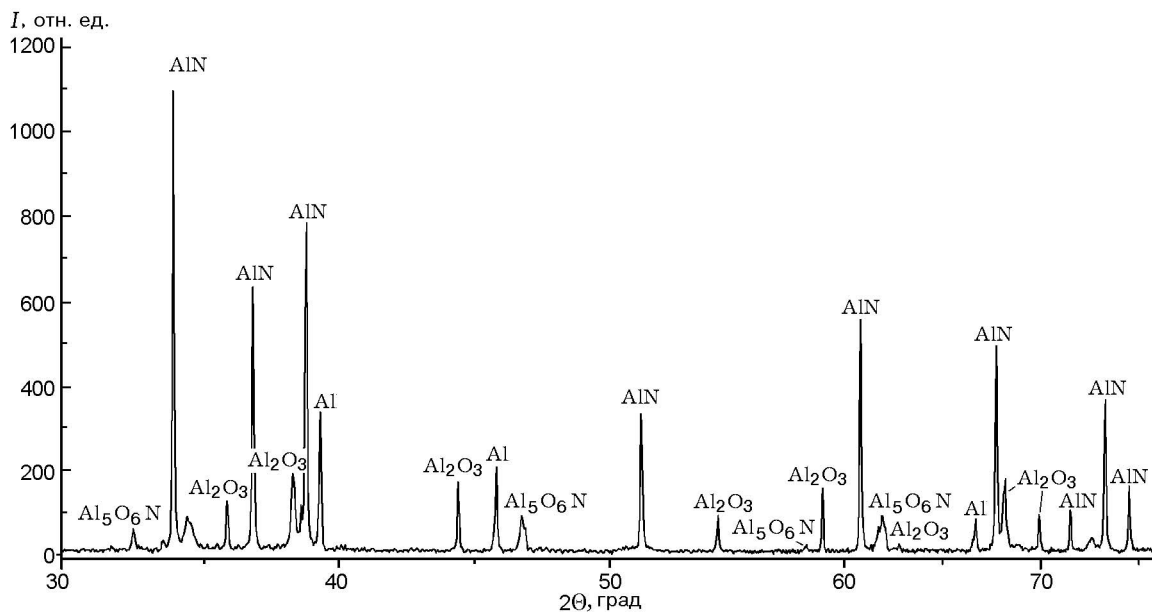


Рис. 3. Дифрактограмма конечных продуктов горения прессованного нанопорошка алюминия

практически одновременно (с разбросом  $\pm 2$  с) были зафиксированы фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3 рефлекса),  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ . Твердая фаза алюминия в продуктах сгорания нанопорошка зарегистрирована спустя 5 с ( $2\theta \approx 45^\circ$ ) и 10 с ( $2\theta \approx 50^\circ$ ). Вероятно, это связано с высокой температурой горения алюминия, когда он находился в жидкой фазе. Более тугоплавкие вещества (нитрид,

оксид, оксинитрид) кристаллизовались при более высоких температурах, т. е. раньше, чем алюминий. Возможно, что при горении нанопорошка алюминия газообразные продукты, образующиеся в тонком слое в газообразном состоянии, экранировали поверхность образца от синхротронного излучения. Анализ временной развертки дифрактограмм показал, что содер-

жание фазы AlN в поверхностном слое образца в течение всего процесса горения оставалось меньше по сравнению с содержанием фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сравнение интенсивностей 100%-х рефлексов фаз AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Таким образом, согласно полученным результатам алюминий первоначально взаимодействует с кислородом воздуха, что обеспечивает разогрев образца. В интервале 8 ÷ 15 с от начала горения продукты горения находятся в газовой фазе и с помощью синхротронного излучения не фиксируются. Формирование кристаллических фаз продуктов на поверхности образца начинается на 15-й секунде от инициирования горения. Исходя из соотношения интенсивностей рефлексов основным продуктом сгорания алюминия на поверхности образца является Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в объеме — AlN. Повышенное содержание нитрида в объеме сгоревшего образца (рис. 3), вероятно, связано с диффузионным механизмом процесса горения и объясняется более высоким содержанием азота в воздухе, чем кислорода.

Фазовый состав измельченных конечных продуктов сгорания нанопорошка алюминия представлен на дифрактограмме (см. рис. 3). Видно, что основным продуктом реакции является нитрид алюминия AlN в виде кристаллической фазы, в небольшом количестве присутствует несгоревший алюминий. Другие менее интенсивные рефлексы на дифрактограмме относятся к кристаллическим фазам  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксинитрида алюминия Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N.

Согласно дифрактограммам поверхности горящего образца, полученным с помощью синхротронного излучения (см. рис. 2), образование кристаллических фаз проходит следующие стадии.

1. После инициирования горения и нагрева нанопорошка алюминия уменьшалась интенсивность дифракционных максимумов металлического алюминия: на дифрактограмме наблюдается первая стадия процесса двухстадийного горения, в это время при температуре 660 °С происходило плавление алюминия внутри наночастиц порошка.

2. При протекании реакции нитридообразования, что соответствует второй стадии горения, на дифрактограмме отсутствовали рефлексы металлического алюминия, температура образца резко возрастала.

3. Примерно через 15 с после инициирования горения начиналось формирование кристаллических фаз оксида и оксинитрида алю-

миния (Al<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N).

4. Образование кристаллической фазы нитрида алюминия и металлического алюминия наблюдалось примерно через 22 с от начала горения.

Итак, согласно проведенным исследованиям механизм образования нитрида алюминия может быть представлен в виде схемы:  $\text{nanoAl} + \text{O}_2 (\text{N}_2) \rightarrow \text{Al}_5\text{O}_6\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{AlN}$ .

## ВЫВОДЫ

1. В продуктах полного сгорания пресованных образцов нанопорошка алюминия основной фазой (100%-й рефлекс) является нитрид алюминия, содержание остальных кристаллических фазы не превышает 27 %.

2. При горении нанопорошка алюминия первым образуется  $\gamma$ -оксид алюминия.

3. Процесс формирования нитрида соответствует последовательности формирования кристаллических фаз продуктов горения нанопорошка алюминия, вероятно, за счет последовательного вытеснения кислорода азотом из оксида алюминия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 71–72.
2. Ильин А. П., Мостовщиков А. В., Роот Л. О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ. — 2011. — Т. 37, вып. 20. — С. 49–53.
3. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. — М.: Мир, 1974.
4. Ильин А. П., Толбанова Л. О., Мостовщиков А. В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Изв. ТПУ. — 2008. — Т. 313, № 3. — С. 19–24.
5. Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др. Горение нанопорошков металлов / под ред. А. А. Громова. — Томск: Дельтаплац, 2008.
6. Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005.
7. Ильин А. П., Мостовщиков А. В., Толбанова Л. О. Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди // Перспективные материалы. — 2010. — № 6. — С. 59–62.
8. Шмаков А. Н., Толочко Б. П., Жогин И. Л., Гаврилов Н. Г., Шеромов М. А. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ № 6 накопителя электронов

- ВЭПП-3 // VII нац. конф. «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии». РСНЭ — НБИК 2009: продолжение Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей для исследования материалов, 16–21 ноября 2009 г.: тез. докл. — М.: ИК РАН — РНЦ КИ, 2009. — С. 559.
9. **Шмаков А. Н., Иванов М. Г., Толочко Б. П., Шарафутдинов М. Р., Анчаров А. И., Жогин И. Л., Шеромов М. А.** Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения, СИ-2010 (Новосибирск, 19–22 июля 2010): книга тез. / Ин-т ядер. физики им. Г. И. Будкера СО РАН; Сиб. центр синхротрон. и терагерц. излучения. — Новосибирск: ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 2010. — С. 68.
10. **Аульченко В. М.** Однокоординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов «Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние» 19–23 октября 2009 г., Новосибирск: программа и сборник лекций / под ред. М. В. Кузина. — Новосибирск: ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 2009. — С. 6–9.
11. **Сибирский** центр синхротронного излучения [Электронный ресурс] / Ин-т ядер. физики им. Г. И. Будкера СО РАН. — <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/>.
12. **Ильин А. П., Тимченко Н. А., Мостовщиков А. В., Роот Л. О., Звягинцева Е. С., Галимов Р. М.** Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Изв. вузов. Физика. — 2011. — № 11/3. — С. 307–312.

*Поступила в редакцию 16/III 2012 г.,  
в окончательном варианте — 24/VII 2012 г.*

---