

## СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541.16:182

О НИТРИДООБРАЗОВАНИИ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ Ti—TiO<sub>2</sub> И Ti—Al В ВОЗДУХЕ В РЕЖИМЕ СВС

Ю. И. Строкова, А. А. Громов, М. Ю. Пономарёва, В. И. Верещагин

Томский политехнический университет, 634050 Томск, a\_a\_gromov@yahoo.com

Исследованы процессы нитридообразования при горении в воздухе в режиме СВС микронного порошка титана и его смесей с добавками. Показано, что выход TiN, полученного при горении порошка Ti в воздухе, выше, чем при горении в азоте в режиме СВС порошков той же дисперсности. Механизм образования TiN определяется, вероятно, реакцией промежуточного продукта TiO с азотом воздуха.

Ключевые слова: СВС, титан, воздух, добавки, нитрид титана, механизм нитридообразования.

## ВВЕДЕНИЕ

При горении в воздухе в режиме СВС нанопорошков Al и В и микронных порошков Al и Zr значительную роль играют процессы связывания азота и образования нитридов [1–4], что позволяет проводить СВС в воздухе с высоким выходом нитридов (50 ÷ 80 %) и отказаться от реакторов высокого давления, наполненных азотом или аммиаком. Керамические материалы состава Al—Ti—O—N (оксинитриды, нитриды и тиалоны) представляют значительный интерес из-за сочетания в них особых физико-химических свойств [5]. В работе [6] показано, что при горении порошка Ti в воздухе невозможно получить TiN, так как TiN доокисляется до TiO<sub>2</sub> через стадию образования оксинитрида. Цель настоящей работы — установить закономерности горения в воздухе (в режиме СВС) микронных порошков Ti и его смесей с «инертным» и горючим разбавителями и экспериментально подтвердить образование TiN.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве реагентов были использованы порошки Ti, TiO<sub>2</sub> и Al (АСД-4, ПАП-2), характеристики которых представлены в табл. 1. Эксперименты проводились с двумя группами свободно насыпанных порошкообразных образцов (массой 10 г каждый), которые сжигались

в воздухе при атмосферном давлении (рис. 1): смесь I — Ti—TiO<sub>2</sub>, где TiO<sub>2</sub> — «инертный» разбавитель; смесь II — Ti—Al (АСД-4, ПАП-2), где Al — горючий разбавитель.

Смеси I, содержащие по массе менее 50 % Ti, не удалось зажечь нагретой вольфрамовой спиралью. Поэтому в них было добавлено 10 % пудры алюминия ПАП-2 (сверх 100 %). По той же причине в смесях II, содержащих менее 50 % Ti, порошок алюминия марки АСД-4 был заменен более высокодисперсным порошком ПАП-2. Массовая скорость горения рассчитывалась по формуле

$$v = \frac{m}{t}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса образца, г;  $t$  — время горения, с.

При горении всех образцов формировалась стационарная волна горения, характерная для СВС-систем Ti—N<sub>2</sub> [7]. Массовая скорость горения смесей I относительно слабо зависит от содержания Ti в исходной смеси (рис. 2), что можно объяснить высокой энтальпией плавления оксида титана (67 кДж/моль, рутил). Кривая массовой скорости горения для смесей II (см. рис. 2) может быть разделена на две части ввиду того, что в данной группе образцов использовался Al различной дисперсности: значения  $v$  слабо зависят от содержания Ti в исходных образцах при [Ti] < 60 %, но значительно увеличиваются при замене порошка алюминия АСД-4 более высокодисперсным порошком ПАП-2.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-777.2007.2, фонда «Глобальная энергия» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-12013).

Таблица 1

## Характеристики порошкообразных реагентов

Порошок	Среднеповерхностный размер частиц* $a$ , мкм	Насыпная плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность (БЭТ) $S$ , м <sup>2</sup> /г	Форма частиц
Ti	630	1.19	0.0023	Неправильная (шероховатая поверхность)
TiO <sub>2</sub>	<80	0.54	0.0240	Сферическая
Al (АСД-4)	110	1.17	0.0200	Сферическая
Al (ПАП-2)	40	0.44	5.4000	Чешуйчатая

Примечание. \*Рассчитано методом БЭТ для сферических частиц ( $aS\rho = 6$ ).

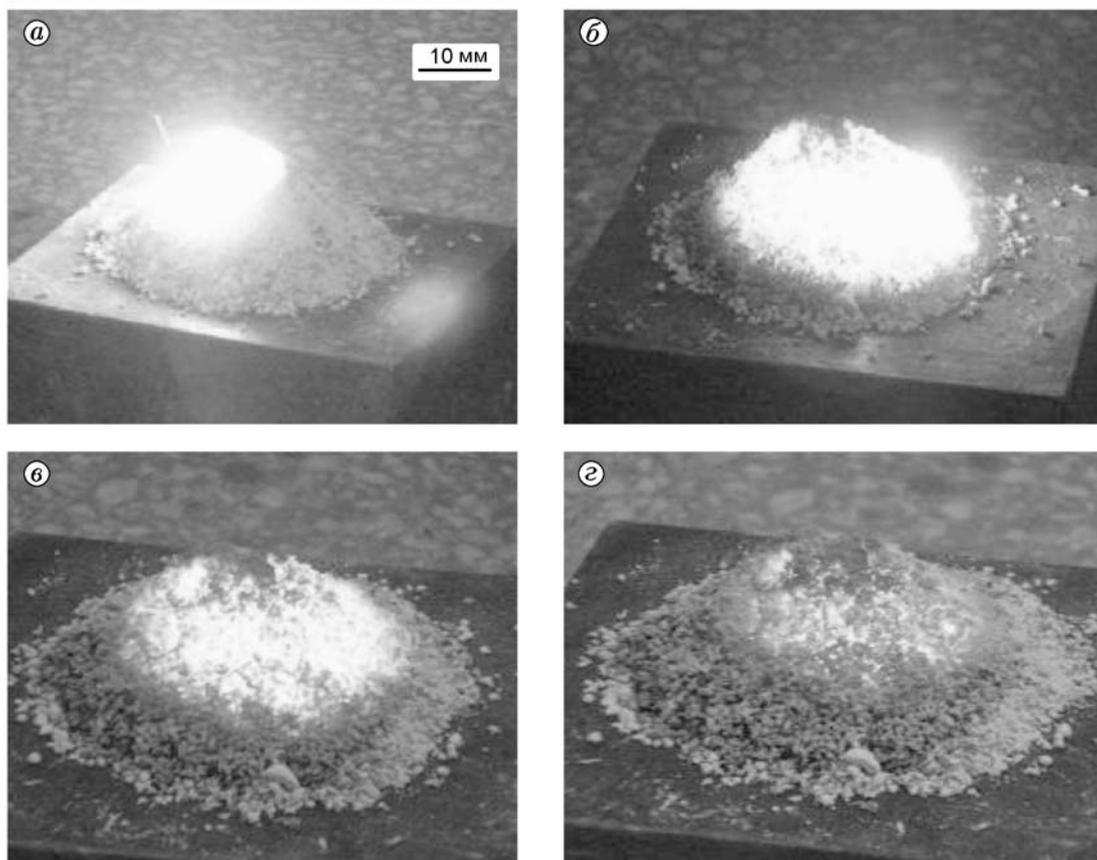


Рис. 1. Горение порошкообразной смеси 80 % Ti — 20 % TiO<sub>2</sub> (по массе) в воздухе в различные моменты времени от начала воспламенения:

$a$  — 5 с;  $б$  — 15 с;  $в$  — 20 с;  $г$  — 50 с

Спеки конечных продуктов горения всех образцов имели золотистый цвет, указывающий на присутствие в них TiN, за исключением образца, состоящего из порошка алюминия. Результаты рентгенофазового анализа (дифрак-

тометр Rigaku Max B, излучение  $CuK\alpha$ ) продуктов горения смесей I свидетельствуют, что TiN присутствует в качестве основной фазы (рис. 3,  $a$ ). Для смеси состава 60 % Ti — 40 % TiO<sub>2</sub> рентгенограмма продуктов показ-

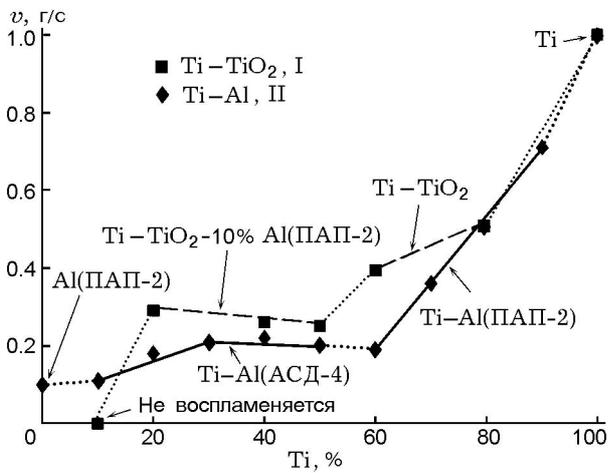


Рис. 2. Массовая скорость горения в зависимости от содержания Тi в исходных образцах систем Тi—TiO<sub>2</sub> (I) и Тi—Al (II)

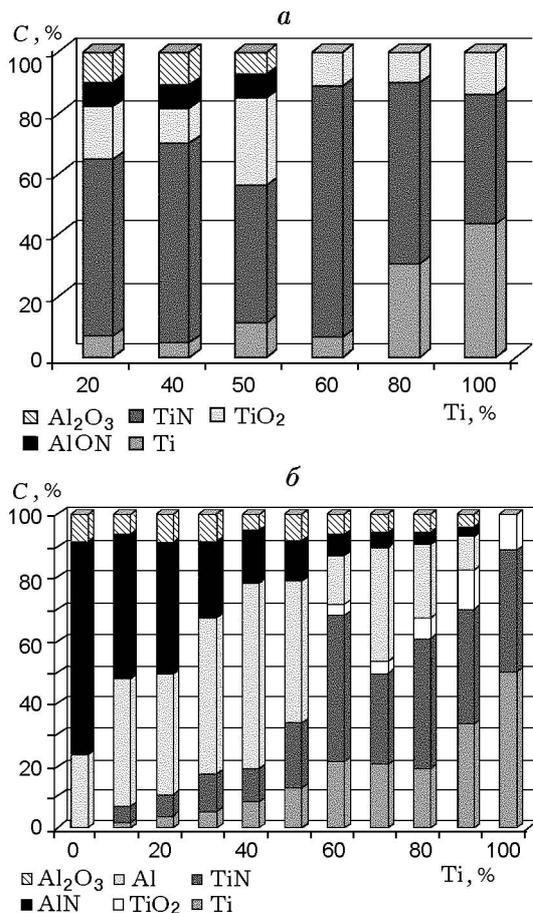


Рис. 3. Относительное содержание фаз (C) в конечных продуктах горения порошкообразных смесей состава Тi—TiO<sub>2</sub> (a) и Тi—Al (б) в зависимости от содержания Тi в исходных смесях

Таблица 2  
Результаты элементного анализа конечных продуктов горения порошкообразных смесей в воздухе

Группа образцов	Массовое содержание, %				
	Тi в исходной смеси	анализируемого элемента			
		Al	Ti	O	N
I (Ti—TiO <sub>2</sub> )	20	5	68	13	14
	60	—	74	8	18
	100*	—	81	7	12
II (Ti—Al)	0	71	—	8	21
	20	54	18	15	13
	60	11	35	43	11

Примечание. \*Образец присутствует в обеих сериях.

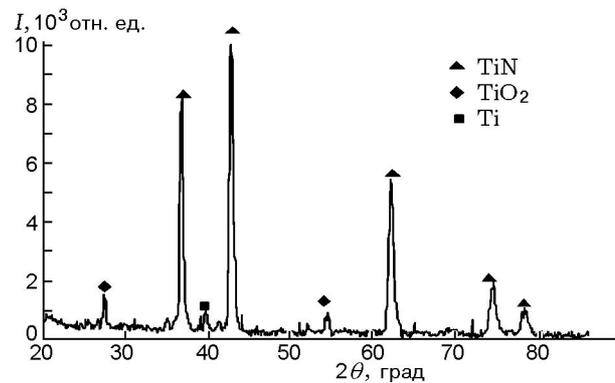


Рис. 4. Относительный фазовый состав конечных продуктов горения в воздухе смеси состава 60 % Тi — 40 % TiO<sub>2</sub>

ла наличие TiN в количестве 85 % (рис. 4). По данным элементного анализа (приставка Link к электронному микроскопу JEOL JSM 740) в продуктах горения всех исследованных образцов содержится связанный азот воздуха (табл. 2), который входит в состав нитридов, обнаруженных методом рентгенофазового анализа. Механизм образования TiN в воздухе предложен на основе анализа фазового, элементного состава и снимков, полученных со сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 740) (рис. 3,а и рис. 5).

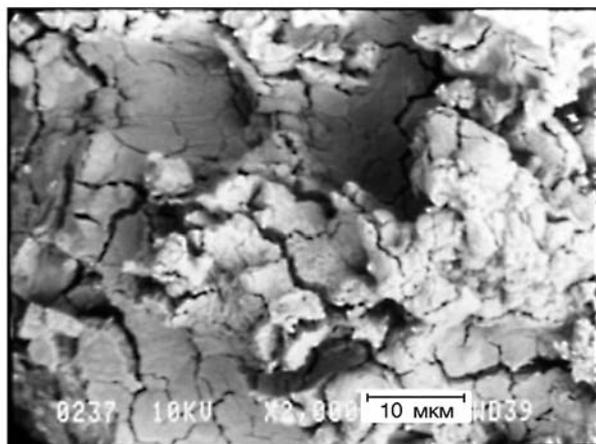
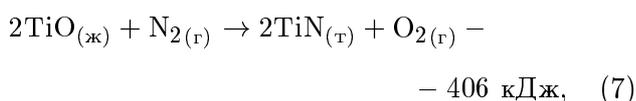
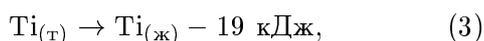
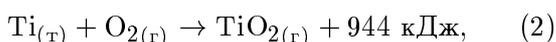


Рис. 5. Микроснимок спека конечных продуктов горения смеси состава 60 % Ti — 40 % TiO<sub>2</sub>

### ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ Ti—TiO<sub>2</sub>

Если не принимать во внимание недогоревшие металлы, то состав продуктов горения определялся процессом нитридообразования. Образование фазы TiN проходило через ряд последовательных реакций в волне горения



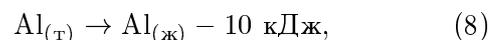
аналогично описанным ранее процессам образования AlN при горении в воздухе порошковых смесей состава Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. После воспламенения титан начинает взаимодействовать с кислородом воздуха с выделением большого количества тепла (2). При более высоких температурах титан плавится (3) и реагирует с азотом воздуха (4). Другой возможный механизм образования TiN — взаимодействие монооксида титана TiO, который образован по реакциям

(5), (6) и является нестабильным соединением и сильным восстановительным агентом [8], с азотом воздуха (7).

Высокое содержание TiN, вероятно, обусловлено реакциями (4) и (7). По данным электронной микроскопии (см. рис. 5) продукты горения титана образовались через жидкую фазу. Таким образом, инертный разбавитель TiO<sub>2</sub> увеличивает выход TiN в продуктах горения.

### ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ Ti—Al

Фазовый состав продуктов (см. рис. 3,б) указывает на меньшее влияние реакции (4) при образовании TiN. Вероятно, частицы Ti и Al сгорают отдельно друг от друга, потому что скорость горения Ti в воздухе намного больше, чем Al (см. рис. 2). Фактически уже горящие частицы Ti воспламеняют частицы Al и суммарное количество тепла, выделяющегося в ходе горения, уменьшается, потому что часть его расходуется на плавление алюминия (8):



что приводит к менее активному взаимодействию обоих металлов с азотом воздуха, чем в случае смесей Ti—TiO<sub>2</sub>. Присутствие активного разбавителя (Al) в образовании TiN при горении Ti в воздухе отрицательно сказывается на выходе как TiN, так и AlN. Механизм образования нитрида алюминия в воздухе приведен в [9] и предполагает образование жидкой фазы. Этот механизм характерен и для образования LaN [10], GaN [11] и BN [3] при горении соответствующих металлов в воздухе.

### ВЫВОДЫ

В данной работе показана возможность образования TiN при горении порошка Ti и его смесей в воздухе. Выход TiN, полученного при горении порошка Ti в воздухе, выше, чем при горении порошков той же дисперсности в чистом азоте в режиме СВС [12]. Методика СВС, применяемая в данной работе для получения TiN, гораздо проще: использовались образцы свободно насыпанного порошка, в качестве источника азота использовался воздух. Механизм образования TiN определяется, вероятно, участием промежуточного соединения TiO, обладающего высокой восстановительной способностью.

На примере Ti экспериментально подтвержден новый класс химических реакций образования неравновесных продуктов (нитридов) при горении высокоэкзотермичных металлов III–IV групп в воздухе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов А. А., Попенко Е. М., Сергиенко А. В., Ильин А. П., Верещагин В. И. Закономерности нитридообразования при горении сверхтонких порошков алюминия в воздухе. I. Влияние добавок // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 74–85.
2. Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А., Попенко Е. М., Бычин Н. В. Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 61–64.
3. Xing X., Shufen L. Generation of BN in the combustion residue of boron-containing propellant // Energetic Materials. 2003. V. 21. P. 63–72.
4. Ильин А. П., Ан В. В., Верещагин В. И., Яблуновский Г. В. Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 56–59.
5. Дитц А. А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: Дис. ... канд. техн. наук / ТПУ. Томск, 2006.
6. Khomenko I. O., Mukasyan A. S., Ponomarev V. I., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Dynamics of phase forming processes in the combustion of metal-gas systems // Combust. Flame. 1993. V. 92, N 3. P. 201–208.
7. Боровинская И. П., Лорян В. Э. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана при высоких давлениях азота // Порошковая металлургия. 1978. № 11. С. 42–45.
8. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. С. 240.
9. Kwon Y.-S., Gromov A. A., Pyin A. P., Popenko E. M., Rim G.-H. The mechanism of combustion of superfine aluminum powders // Combust. Flame. 2003. V. 133. P. 385–391.
10. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Луккин И. В., Латош И. Н., Чупова И. А. Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 85–88.
11. Strokovaya Yu. I., Gromov A. A., Teipel U. GaN synthesis by Ga-contained powders combustion in air // Abstracts of the Intern. Conf. Chemistry, Chemical Technology and Biotechnology on the Millenium. Tomsk, Polytechnic University. Tomsk, 2006. P. 137.
12. Borovinskaya I. P., Vadchenko S. G., Hahn Y. D., Song I. H. Titanium saturation with nitrogen at self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synt. 1996. V. 5. P. 27–32.

*Поступила в редакцию 8/II 2008 г.*