

УДК 621.762.2+536.46+621.74

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА Al-AlN НА ОСНОВЕ
НАНОПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ СВС-АЗ*****А.В. Шоломова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.В. Болоцкая***Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Метод азидного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), использующий азид натрия в качестве азотирующего реагента, применен для получения нанопорошка нитрида алюминия из прекурсора – гексафторалюмината натрия. Продукт горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ после водной промывки состоял из микро- и наночастиц AlN (65 %), а также остатков соли Na_3AlF_6 (35 %). Из этого продукта СВС-Аз путем смешивания с порошком меди и прессования была приготовлена нанопорошковая псевдолигатура Cu-4% (AlN + 35 % Na_3AlF_6), которая была успешно введена в расплав алюминия при температуре 850 °С. При этом соль Na_3AlF_6 в продукте горения сыграла роль флюса при вводе в расплав алюминия и в конечный состав композиционного сплава не вошла. Микроструктура полученного литого композиционного алюминиевого сплава расчетного состава Al-1,2%Cu-0,035%AlN показала, что армирующие частицы AlN разного размера, в том числе и наночастицы, распределены в основном по границам зерен алюминиевого сплава.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитрид алюминия, нанопорошок, псевдолигатура, композит.

В настоящее время большим спросом пользуется ультрадисперсный порошок нитрида алюминия, который нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, включая изготовление подложек для микроэлектроники, теплопоглотителей в светодиодной технике и высокомоощной электронике, а также в качестве армирующего материала в легких алюмоматричных композициях Al-AlN, обладающих повышенной жаропрочностью [1, 2]. AlN обладает исключительными механическими, термическими, химическими, оптическими и диэлектрическими свойствами, такими как высокая теплопроводность (319 В/м·К), высокое удельное электросопротивление ($>10^{13}$ Ом), низкий коэффициент теплового расширения ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), низкая диэлектрическая проницаемость, высокая прочность, ширина запрещенной зоны (6,2 эВ) [3–5].

Известные технологии получения нитрида алюминия (печной способ, плазмохимический синтез, электровзрыв алюминиевой проволоки, карботермический синтез и др.) характеризуются большим энергопотреблением, сложным оборудо-

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-08-00826.

Анна Владимировна Шоломова, аспирант.

Юлия Владимировна Титова (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Дмитрий Александрович Майдан (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Анастасия Вадимовна Болоцкая, студент.

ванием и не всегда обеспечивают наноразмерность порошка AlN [6–10]. Основные недостатки известных технологий могут быть устранены с использованием открытого в 1967 г. российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который протекает за счет собственного тепловыделения горения в простом малогабаритном оборудовании и занимает мало времени [11].

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов, карбидов и композиций на их основе при использовании порошка азиды натрия в качестве азотирующего реагента и галоидных солей [12]. Если в процессах СВС использовать не газообразный азот, а твердый азотирующий реагент в виде конденсированного азотсодержащего соединения, то появляется возможность твердофазного смешивания горючего и окислителя (азота) до синтеза. В результате получается смесь исходных реагентов, при горении которой резко повышается концентрация реагирующих веществ в зоне синтеза и исчезают фильтрационные затруднения. Замена металлического алюминия на галоидную соль, содержащую в своем составе азотируемый элемент (Al), приводит к снижению температуры горения, создавая возможность получения наноразмерного продукта горения [13].

Целью данной работы является исследование возможности получения нанопорошка AlN по азидной технологии СВС из смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ для применения в различных отраслях промышленности, в том числе и в качестве армирующей фазы литого алюмоматричного нанокомпозита Al–AlN.

В работе для получения нитрида алюминия изучалась реакция

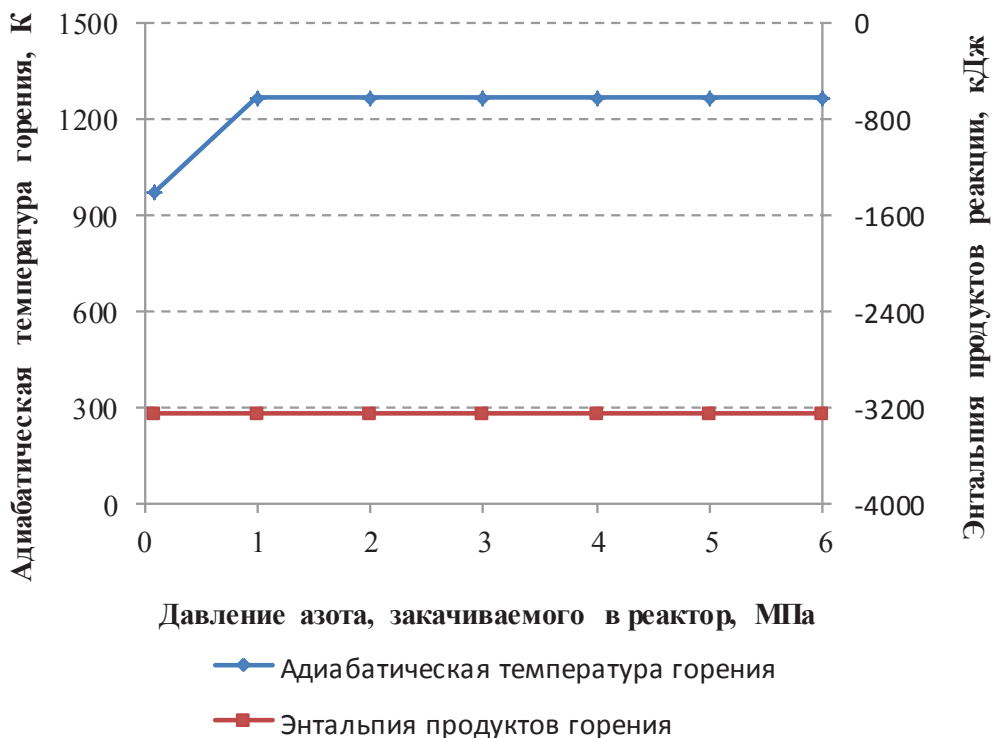
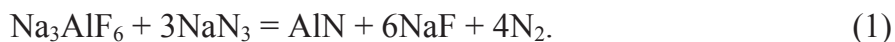


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов

Для оценки возможности образования нитрида алюминия при горении реакции (1) проводился термодинамический анализ с помощью компьютерной программы Thermo, разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). Расчет адиабатической температуры реакции проводился в предположении отсутствия потерь тепла из зоны химической реакции и с учетом полного превращения реагентов в системах. Графическая зависимость адиабатической температуры горения и энтальпии продуктов реакции от давления азота, закачиваемого в реактор, представлена на рис. 1.

Увеличение адиабатической температуры горения при давлениях от 0 до 6 МПа составляет 269 К. Энтальпия реакции не зависит от давления азота, закачиваемого в реактор, ее значение составляет 3259 кДж в интервале давлений от 0 до 6 МПа.

Изучение процесса синтеза AlN по азидной технологии СВС, измерение линейных скоростей и температур горения проводились на лабораторной установке СВС-Аз, основным элементом которой являлся лабораторный реактор СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 л. Температура и скорость горения определялись термопарным методом с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР 5/20. Регистрация температуры и скорости горения осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя, подсоединенного к компьютеру. Устройство реактора и методика работы на нем описаны в [12].

Зависимость температуры и скорости горения от давления азота, закачиваемого в реактор, исследовалась на образцах смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ диаметром 30 мм при насыпной плотности исходной смеси ($\delta = 0,34$) (рис. 2).

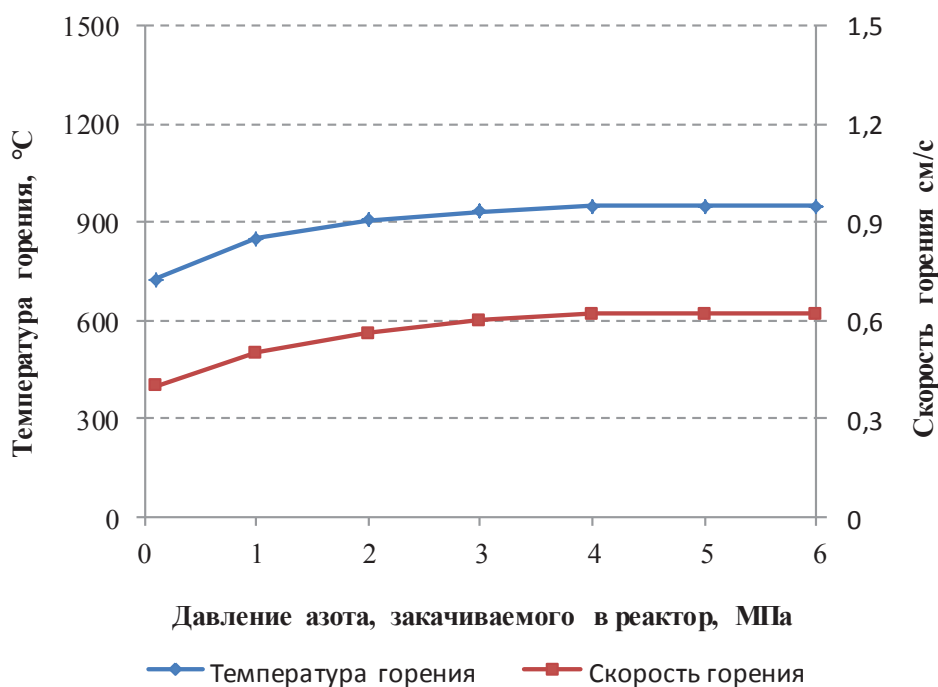


Рис. 2. Результаты экспериментального исследования параметров горения

Полученные экспериментальные зависимости температуры (T_r) и скорости горения (U_r) смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ от давления азота (P), закачиваемого в реактор, аппроксимируются функциями следующего вида:

$$T_f(P) = -11,611P^2 + 103,55P + 733,83 \quad \text{при } R^2 = 0,9603;$$

$$U_f(P) = -0,0105P^2 + 0,0983P + 0,4002 \quad \text{при } R^2 = 0,9892.$$

Установлено, что с повышением давления азота в реакторе увеличение температуры и скорости горения наблюдаются до 4 МПа. Максимальная температура горения составляет 950 °С, максимальная скорость горения – 0,62 см/с. Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что исходя из температуры и скорости горения оптимальным давлением является значение 4 МПа.

Методы исследования продуктов синтеза включали рентгенофазовый (дифрактометр ARL X'trA-138, программы PDXL 1.8.1.0 с использованием открытой кристаллографической базы данных COD) и микроскопический (растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200) анализы.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ при давлении $P = 4$ МПа после операции промывки в дистиллированной воде.

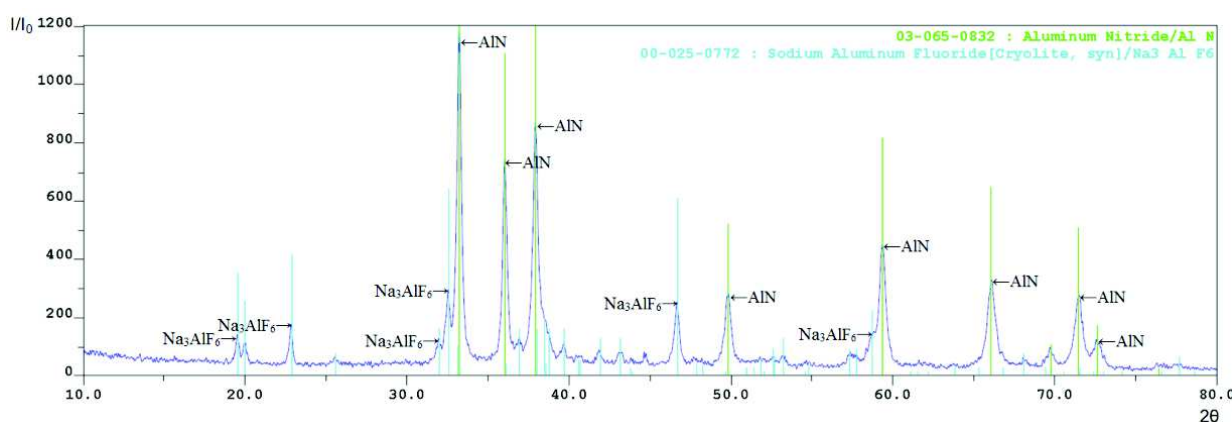


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов горения смеси $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$

Видно, что наряду с целевым продуктом реакции – нитридом алюминия – в продуктах реакции присутствует побочный продукт – гексафторалюминат натрия. Na_3AlF_6 представляет собой типичный флюс для рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов и применяется для улучшения смачивания армирующих керамических частиц при жидкофазном изготовлении алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ) [15]. Поэтому при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, что было показано на примере модифицирования алюминиевых сплавов с использованием нанопорошковой композиции $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ [15].

На рис. 4 представлены микрофотографии порошка, синтезированного из смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » при давлении азота, закачиваемого в реактор, 4 МПа.

Видно, что продукты горения смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » представляют собой равноосные частицы неправильной формы нитрида алюминия и гексафторалюмината натрия. AlN представлен смесью частиц микронного размера (до нескольких мкм) и большого числа наночастиц с размером от 50 до 100 нм.

Для определения перспективности применения синтезированного нанопорошка AlN для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов изготавливали нанопорошковую псевдолигатуру – механическую смесь нанопорошка AlN с пластичным порошком-носителем (Cu), которая подвергалась механоактивации и прессовалась в брикеты [14, 15]. Псевдолигатура состава $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$ в виде брикета цилиндрической формы массой 2,5 г, диа-

метром 18,1 мм и высотой 1,5 мм вводилась в расплав первичного алюминия технической чистоты А7 (99,70 %) при температуре 850 °С. Применение нанопорошковой псевдолигатуры позволило ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав, подтверждением чему может служить рентгенограмма образца после кристаллизации (рис. 5).

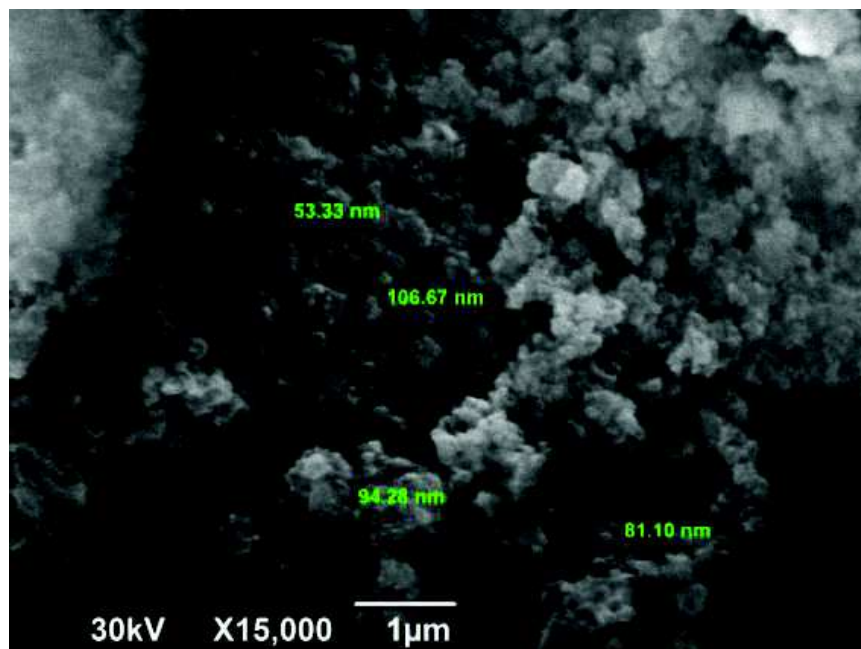


Рис. 4. Морфология частиц продуктов горения смеси « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ »

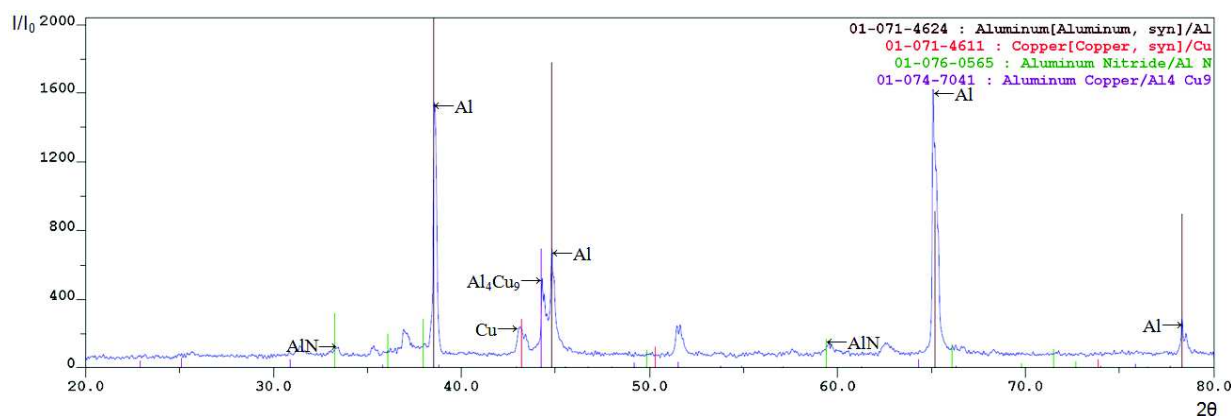


Рис. 5. Рентгенограмма литого композиционного алюминиевого сплава

Рентгенофазовый анализ литого образца показывает наличие алюминия (основа сплава), алюминида меди Al_4Cu_9 , меди и нитрида алюминия, что свидетельствует об усвоении расплавом алюминия порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз в составе нанопорошковой псевдолигатуры $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$. Рис. 5 также показывает отсутствие линий галоидной соли Na_3AlF_6 , то есть эта соль сыграла роль флюса в расплаве алюминия, но в состав затвердевшего сплава не вошла. Полученный литой композиционный сплав имеет расчетный состав $\text{Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN}$.

В заключении отметим, что использование системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ » в процессе СВС-Аз позволило получить смесь частиц микронного размера (до

нескольких мкм) и большого числа наночастиц с размером от 50 до 100 нм. Исследование зависимостей температуры и скорости горения от давления азота, закачиваемого в реактор, позволило установить оптимальное значение этого параметра – 4 МПа. Показано, что продукт горения в составе прессованной нанопорошковой псевдолигатуры $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$ удалось ввести в расплав алюминия и получить литой композиционный алюминиевый сплав расчетного состава $\text{Al-1,2\%Cu-0,035\%AlN}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Непочатов Ю., Земницкая А., Муть П.* Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Современная электроника. – 2011. – № 9. – С. 14–16.
2. *Крушенко Г.Г.* Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С. 20–24.
3. *Иваненко Е.М.* Прогноз отраслевой структуры потребления российского рынка нанопорошков // Вестник КРАУНЦ. Сер. Физ.-мат. науки. – 2013. – № 1(6). – С. 67.
4. *Хабас Т.А.* Нанопорошки металлов в технологии керамики: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 230 с.
5. *Jia L., Kondoh K., Imai H., Onishi M., Chen B., Li S.* Nano-scale AlN powders and AlN/Al composites by full and partial direct nitridation of aluminum in solid-state // J. Alloys Comp. – 2015. – Vol. 629. – P. 184–187.
6. *Kim K.* Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge // J. Crystal Growth. – 2005. – Vol. 283. – P. 540–546.
7. *Shinji H., Tetsuya M., Tsutomu I.* The formation of AlN during carbothermic reduction of Al_2O_3 in a stream of nitrogen // J. Jap. Inst. Metals. – 1989. – Vol. 30. – No. 10. – P. 1035–1040.
8. *Wu N., Tsai M., Wang M., Liu H.* The morphology and formation mechanism of aluminum nitride nanocrystals synthesized by chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. – 2000. – Vol. 208. – P. 189–196.
9. *Бекетов И.В., Котов Ю.А., Азаркевич Е.И.* Получение нанопорошка нитрида алюминия методом электрического взрыва проволоки // НАНО 2007: Вторая всероссийская конференция по наноматериалам, 13–16 марта 2007, Новосибирск. – С. 109.
10. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
11. *Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В.* Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси Al+AlN // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1340–1350.
12. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
13. *Титова Ю.В., Шиганова Л.А., Майдан Д.А., Бичуров Г.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида алюминия с использованием фторида алюминия и азид натрия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2012. – № 3. – С. 25–29.
14. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.
15. *Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю.* О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2015. – № 1. – С. 68–74.

Статья поступила в редакцию 20 августа 2016 г.

OBTAINING OF AL-ALN NANOCOMPOSITE BASED ON SHS-AZ ALUMINUM NITRIDE NANOPOWDER

A.V. Sholomova, Y.V. Titova, D.A. Maydan, A.V. Bolotskaya

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation

Method of azide self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az), using sodium azide as a nitriding reagent, was used for obtaining the nanopowder of aluminum nitride from precursor – sodium hexafluoroaluminate. The product of burning the mixture of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ after water rinsing consisted of micro - and nanoparticles of AlN (65%), as well as any salt Na_3AlF_6 (35%). This product of SHS-Az was mixed with copper powder and pressed into a briquette of nanopowder master alloy Cu-4%(AlN+35% Na_3AlF_6), which was successfully introduced into aluminium melt at a temperature 850°C. The salt Na_3AlF_6 in the product of combustion played a role of flux during introducing into the aluminum melt and was not included in the final composition of the composite alloy. The microstructure of the obtained cast composite aluminum alloy with the calculated composition of Al-1.2%Cu-0.035%AlN showed that the reinforcing particles of AlN of different sizes, including nanoparticles, are distributed mainly along the grain boundaries of the aluminum alloy.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, aluminum nitride, nanopowder, master alloy, composite.*

Anna V. Sholomova, Postgraduate Student.

Yulia V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Dmitry A. Maydan (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Anastasyia V. Bolotskaya, Student.