

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА»

А.П. АМОСОВ, И.П. БОРОВИНСКАЯ, А.Г. МЕРЖАНОВ

ТЕХНОЛОГИЯ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

САМАРА
Издательство СГАУ
2006

УДК 546:541.126+669:541.115
ББК 35.20
А 623



**Инновационная образовательная программа
"Развитие центра компетенции и подготовка
специалистов мирового уровня в области аэро-
космических и геоинформационных технологий"**

Рецензент д-р техн. наук, проф. СГТУ Г. В. Б и ч у р о в

Амосов А.П.

А 623 **Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков:** учеб. пособие / *А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов.* – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2006. – 39 с.: ил.

ISBN 5-7883-0376-1

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Продуктом горения чаще всего являются порошки тугоплавких неорганических соединений (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т.п.) и материалы на их основе.

Технология СВС открывает большие перспективы для получения наноразмерных порошков различных соединений и элементов.

В настоящем учебном пособии представлены приемы, которые позволяют регулировать дисперсную структуру СВС-порошков (размер частиц, их форму и структуру, распределение частиц по размерам) и производить субмикронные и наноразмерные монокристалльные порошки. Кратко описывается процесс зарождения и роста кристаллов продукта в волне горения. Формулируются общие принципы уменьшения размера зерен продукта СВС. Эти принципы применяются для объяснения и классификации методов получения СВС-нанопорошков.

Учебное пособие написано по перспективному научному направлению "Индустрия наносистем и материалов" и предназначено для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов.

УДК 546:541.126+669:541.115
ББК 35.20

ISBN 5-7883-0376-1

© Амосов А.П., Боровинская И.П.,
Мержанов А.Г., 2006
© Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2006

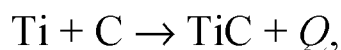
ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ В СВС.....	4
2. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОПОРОШКИ.....	9
3. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПРОДУКТА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ.....	11
4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ УМЕНЬШЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ СВС.....	13
5. ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВС-НАНО- ПОРОШКОВ.....	14
5.1. Применение субмикронных и наноразмерных реагентов...	14
5.2. Добавка инертных нанопорошков в исходную смесь реа- гентов.....	16
5.3. Разбавление шихты.....	16
5.4. Применение ферросплавов.....	18
5.5. Применение оксидов.....	18
5.6. Применение газифицирующихся добавок.....	20
5.7. Гранулирование шихты.....	21
5.8. Применение азидов в качестве азотирующих реагентов....	22
5.9. Применение редокс-соединений и редокс-смесей.....	23
5.10. Применение жидких растворов.....	24
5.11. Применение промежуточного синтеза.....	24
5.12. Химическое диспергирование.....	26
5.13. Механическая активация (МА).....	26
5.14. Ударно-волновая активация.....	27
5.15. Гравитационное воздействие.....	28
5.16. Подогрев шихты.....	29
5.17. Закалка горящего образца.....	29
5.18. Наложение электрического и магнитного полей.....	29
5.19. СВС в газовзвесьях.....	31
5.20. Газофазный СВС.....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	33
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	35

1. ВВЕДЕНИЕ В СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Проще говоря, СВС – синтез материалов горением. Для организации такого процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков. Однако здесь горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих газообразных оксидов, а сильноэкзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой или порошкообразных реагентов с жидкими или газообразными реагентами, например сжиженным или газообразным азотом, с образованием твердых химических соединений. Чаще всего это тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и т.п.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе.

Типичной реакцией СВС является реакция синтеза карбида титана:



$$Q = 3480 \text{ кДж/кг}, T_{\text{ад}} = 3290\text{К при } T_0 = 300\text{К}, (T_{\text{ад}} = T_0 + Q/c),$$

где Q – тепловой эффект реакции, $T_{\text{ад}}$ – температура продукта реакции в адиабатических условиях, T_0 – начальная температура реагентов, c – теплоемкость продукта.

Для осуществления этой реакции готовят смесь порошков титана и углерода (сажи), которую зажигают (инициируют) раскаленной вольфрамовой спиралью. В месте зажигания под действием высокой температуры спирали начинается (инициируется) реакция взаимодействия между порошком титана и сажой с образованием карбида титана. При этом выделяется большое количество тепла (3480 кДж/кг), которое дает высокую температуру продукта (3290К). Раскаленный продукт прогревает и зажигает соседний слой смеси порошка, в котором в свою очередь проходит реакция синтеза карбида титана с выделением большого количества тепла. Этот разогретый слой зажигает следующий слой и т.д. Теперь уже раскаленная спираль не нужна. По исходной смеси порошков начинает самораспространяться реакция синтеза карбида титана в виде ярко светящейся

волны горения. За волной (фронтом) горения остается раскаленный продукт TiC , который постепенно остывает. После остывания мы получаем спеченную массу карбида титана. Схема процесса представлена на рис. 1.

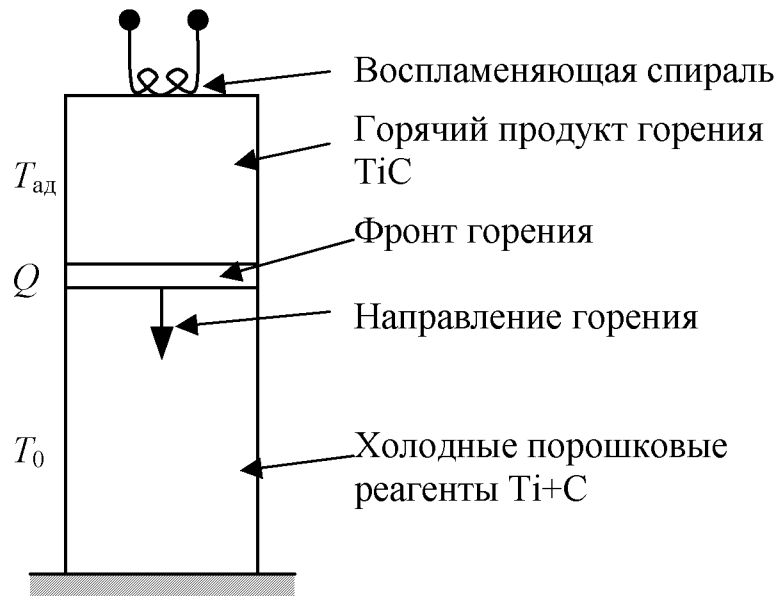
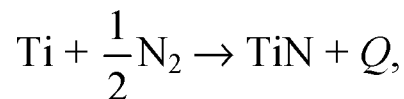


Рис. 1. Схема процесса СВС карбида титана

Другой типичной реакцией СВС, но уже с участием газообразного реагента, является реакция синтеза нитрида титана при сжигании порошка титана в атмосфере газообразного азота:



$$Q = 5218 \text{ кДж/кг}, \quad T_{ад} = 4897\text{К}.$$

Здесь порошок титана засыпают в реактор СВС, представляющий собой цилиндрический толстостенный сосуд (рис. 2.). Этот сосуд закрывают герметично крышкой, вакуумируют и заполняют газообразным азотом под повышенным давлением. Затем раскаленной спиралью нагревают локальный участок порошка титана и инициируют реакцию синтеза нитрида титана, при которой газообразный азот поглощается порошком. Эта реакция является также сильно экзотермической и в форме волны горения начинает самораспространяться по всей массе порошка титана. После прохождения волны синтеза и остывания продукта мы открываем крышку реактора и достаем из него спеченную массу продукта – нитрида титана.

Отметим, что синтез карбида титана, представленный схематически на рис. 1, также ведут в реакторе СВС подобно синтезу нитрида титана, представленному на рис. 2.

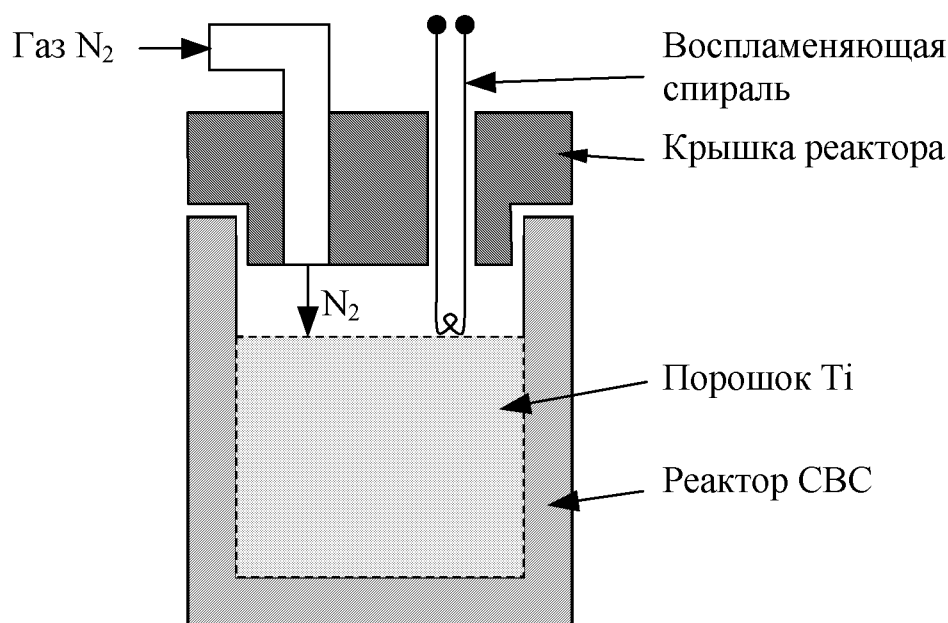


Рис. 2. Схема организации процесса СВС нитрида титана в реакторе

Из курса процессов порошковой металлургии известно, что неорганические тугоплавкие соединения TiC и TiN можно получать по технологии порошковой металлургии. По этой технологии исходные порошки не сжигают, а нагревают до высоких температур и выдерживают длительное время при таких температурах. Например, при синтезе карбида титана порошки нагревают до 1370–1450К и выдерживают 2,5 часа. При синтезе нитрида титана параметры процесса составляют 1370–1470К и 1–2 часа. Синтез ведут в сложных и громоздких нагревательных устройствах: печах и реакторах. На длительный высокотемпературный нагрев реакционной массы потребляется много энергии от внешних источников.

Из сопоставления процессов получения тугоплавких соединений TiC и TiN методом СВС и методом порошковой металлургии очевидны преимущества метода СВС.

Во-первых, это низкое энергопотребление. Немного энергии нужно в методе СВС для нагрева воспламенительной спирали и зажигания исходного порошка. Далее процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения в результате сильноэкзотермической реакции синтеза, т.е. за счет саморазогрева. Энергия

здесь не потребляется извне, а наоборот – выделяется внутри. Так что потом, после синтеза, ее приходится отводить вовне, охлаждая раскаленные продукты синтеза.

Во-вторых, для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Для реализации процесса СВС нет необходимости в длительном высокотемпературном внешнем нагреве, в громоздких печах с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции. Саморазогрев порошка при СВС позволяет проводить процесс в простых малогабаритных реакторах, а не в печах.

В-третьих, методу СВС присуща высокая производительность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому скорость реакции синтеза значительно выше. По исходной массе порошка бежит волна синтеза в виде волны горения со скоростью от нескольких мм/с до десятка см/с. Длительность синтеза занимает в реакторе СВС времени от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов.

В-четвертых, метод СВС отличается высокой чистотой продуктов и экологической безопасностью. Это также связано с очень высокими температурами синтеза по сравнению с печным синтезом. При таких высоких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса СВС.

В-пятых, метод СВС дает широкую гамму материалов:

- порошки;
- пористые материалы;
- беспористые компактные;
- литые;
- композиционные;
- наплавки и покрытия.

Это достигается изменением состава исходных порошков и условий их сжигания. Изменяя их, в первую очередь температуру горения и давление, мы можем получить самые разные продукты синтеза в самом разном виде. В результате метод СВС обладает большой гибкостью, позволяя получать практически на одном и том же оборудовании самую разнообразную продукцию.

В-шестых, продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности:

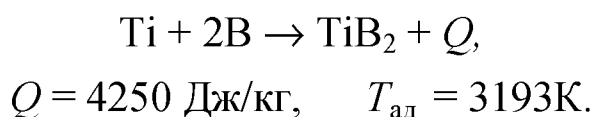
- машиностроение: абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы;
- металлургия: огнеупоры, ферросплавы;
- электротехника и электроника: нагревательные элементы, ферриты, сверхпроводники, высокотеплопроводные керамики и клеи – герметики, электропроводные твердые смазки;
- химическая промышленность: катализаторы;
- медицина: материалы с памятью формы и т.д.

Главный недостаток СВС – требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения, чтобы исходный порошок можно было поджечь.

Однако достоинства процесса СВС значительно перевешивают его недостатки, и этот новый перспективный процесс привлекает большое внимание как ученых, так и производителей.

Необычные условия СВС, характеризующиеся высокими температурами в конденсированной фазе (до 5000К), кратковременностью (1секунда и менее), высокой скоростью внутреннего саморазогрева (до 1 млн К/с), резкими градиентами температур и др., обеспечивают получение новых материалов, часто с новыми свойствами, отличающихся от аналогичных материалов, полученных другими способами. К настоящему времени методом СВС синтезировано более тысячи веществ и материалов, создан ряд производств на его основе.

СВС как новый способ синтеза тугоплавких соединений был изобретен в России в 1967 году академиком Мержановым Александром Григорьевичем и профессорами Боровинской Инной Петровной и Шкиро Валентином Михайловичем. Эти ученые в лаборатории теории горения отделения Института химической физики Академии наук СССР в подмосковном академгородке Черноголовка изучали механизм горения конденсированных систем. Для моделирования безгазового горения, при котором исходные твердые реагенты полностью превращаются в твердые продукты, ими была выбрана смесь порошков титана и бора. При поджигании этой смеси была реализована в форме горения высокоэкзотермическая реакция:



В первых же экспериментах ученые обратили внимание на продукт горения TiB_2 – он сохранял первоначальную форму образца исходной смеси, был подплавленным и очень твердым, резал стекло. Они сразу сообразили, что имеют дело с синтезом в волне горения ценного тугоплавкого продукта и назвали процесс "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез", или, сокращенно, СВС [1,2]. Приоритет российского открытия СВС подтвержден международными патентами.

В дальнейшем методом СВС стали получать не только тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, бориды, интерметаллиды, нитриды и т.п.), но и неорганические соединения с более низкой термической стабильностью (халькогениды, гидриды, фосфиды и т.п.), и даже органические соединения. В качестве исходных реагентов стали использовать не только порошки элементов (Ti, C, B и т.п.), но и некоторых соединений (оксидов, гидридов, углеводородов и т.п.). В результате понятие СВС расширилось и под ним стал пониматься самоподдерживающийся процесс типа горения, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых продуктов (материалов). Можно сказать, что СВС – это пограничная область между теорией горения и материаловедением.

Поскольку порошки металлов и неметаллов являются основными реагентами практически во всех процессах СВС, а конечным продуктом в подавляющем большинстве случаев является порошковый материал, т.е. или собственно порошок, или спеченный из порошка материал, то технологии на основе процесса СВС можно называть порошковыми технологиями СВС, а получаемые материалы – порошковыми материалами СВС.

2. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОПОРОШКИ

Нано – это одна миллиардная, т.е. 10^{-9} . Наноматериалы – это материалы с характерным размером структуры от 1 до 100 нм, или от 10^{-9} до 10^{-7} м:

- порошки, состоящие из частиц диаметром менее 100 нм;
- пленки толщиной менее 100 нм;
- компактные материалы с диаметром кристаллов менее 100 нм.

В таких малых частицах твердых тел определяющую роль играют поверхностные слои, и материалы приобретают уникальные свойства, отличные от свойств однородных массивных твердых тел.

Наноматериалы занимают важное место в индустрии наносистем, включающей также электронные и энергетические наноройства, каталитические, биологические и другие наносистемы, производством и использованием которых в целом занимается такая принципиально новая научно-техническая отрасль как нанотехнология. Нанотехнология позволяет осуществлять фантастические манипуляции в микромире (от атомов до кластеров молекул). Нанотехнология – это прорыв человечества в будущее, это символ третьей научно-технической революции, которая преобразует мир в самое ближайшее время.

В передовых странах в развитие nanoиндустрии стали вкладываться очень большие средства. В России также особое внимание стало уделяться индустрии, утверждены приоритетное научное направление "Индустрия наносистем и материалов" и критическая технология "Нанотехнологии и наноматериалы". Новая технология СВС является весьма перспективной для получения наноразмерных материалов, в первую очередь порошков, поэтому может внести важный вклад в решение проблемы получения наноматериалов [3].

Первичным продуктом горения в технологии СВС является обычно пористый спек. Этот спек подвергается дроблению и размолу, в результате чего получают порошки СВС. Итак, традиционная практика получения СВС-порошков основана на механическом измельчении, что иллюстрируется на схеме рис. 3.

Неполное измельчение дают *агломерированные* СВС-порошки, состоящие из частиц спеченных кристаллитов. Размер агломерированных частиц составляет от 10 до 200 мкм. Полное измельчение позволяет получать *монокристалльные* СВС-порошки, состоящие из отдельных кристаллитов с размером от 0,5 до 3,0 мкм. Но размер кристаллитов зависит от условий осуществления процесса СВС, и можно получить очень тонкие монокристалльные порошки с размером частиц меньше 0,1 мкм, т.е. СВС-нанопорошки, используя специальные приемы, которые и рассматриваются далее.

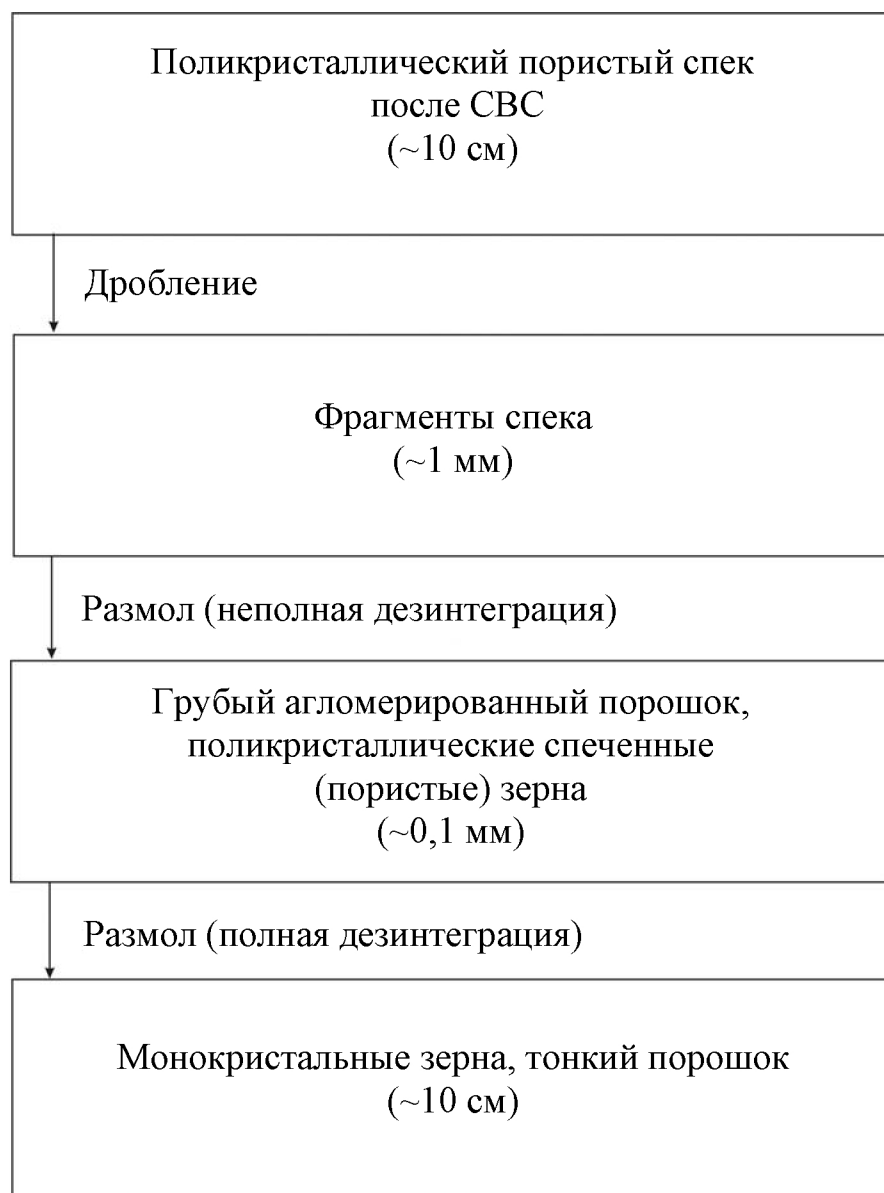


Рис. 3. Традиционная технология получения СВС-порошков механическим измельчением

3. РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПРОДУКТА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Эксперименты с закалкой продуктов СВС показали следующую картину роста кристаллов продукта в волне горения.

Рис. 4 демонстрирует, как растёт размер зерен продукта по мере удаления от фронта горения в системах *твердое – твердое* [4]. Видно, что размер первичных зерен составляет менее 1 мкм. После завершения химической реакции в волне горения быстро протекает процесс рекристаллизации, который может увеличить размер в десятки раз.

При исследовании горения в системах *твердое – газ* показано, что в волне горения могут формироваться первичные частицы СВС-нитридов с размером менее 0,1 – 0,2 мкм [5]. После завершения химической реакции размер частиц растет в результате вторичных процессов формирования структуры, связанных с собирательной рекристаллизацией.

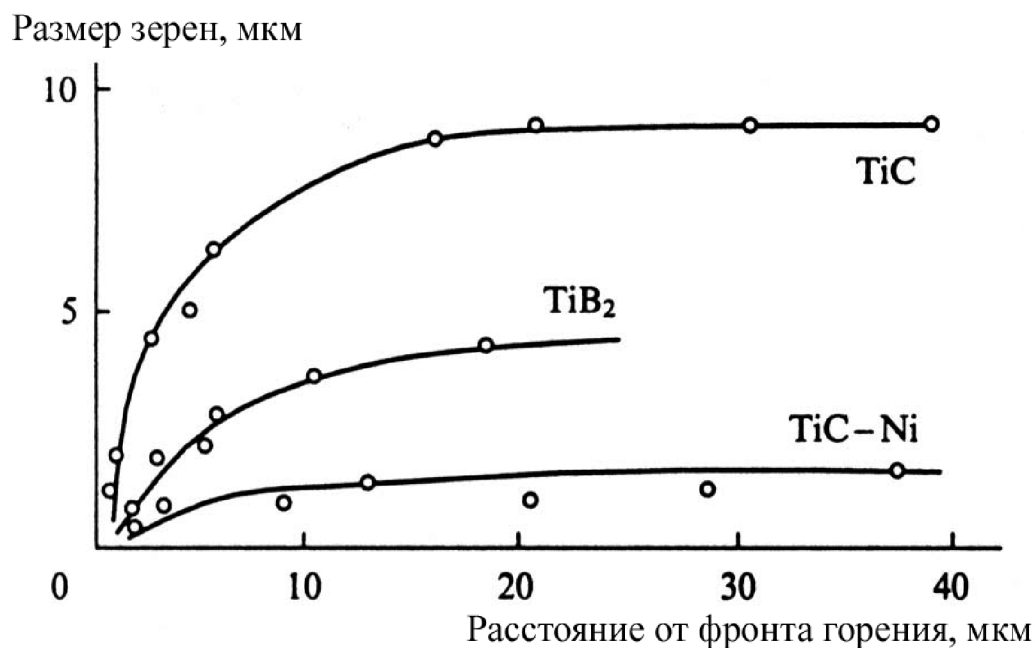


Рис. 4. Зависимость размера зерен TiC, TiB₂ и TiC-Ni от расстояния до фронта горения [4]

Для горения в системах *газ – газ* были получены интересные результаты при синтезе наночастиц оксида титана TiO₂ из прекурсора – тетраизопропоксида титана Ti(OC₃H₇)₄ в пламенах предварительно перемешанных систем CH₄/O₂/N₂ [6]. Был определен размер частиц TiO₂, собранных на различных расстояниях от горелки. На расстоянии 2 см образуются частицы с размером около 20 нм, которые агломерируются в большие хлопья. В дальнейшем происходит эволюция частиц с увеличением агломерации и поверхности. В результате на расстоянии 7,5 см от горелки уже формируются почти сферические частицы TiO₂ с диаметром около 200 – 250 нм.

Итак, можно видеть, что наноразмерные и субмикронные частицы продуктов СВС образуются в волне горения и после окончания химической реакции размер частиц растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации.

4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ УМЕНЬШЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ СВС

В соответствии с работами [7, 8] возможность образования нанопроductов СВС тесно связана с характером горения различных систем. К настоящему времени исследованы следующие основные классы СВС: 1) горение в системах *твердое – твердое* (включая горение с промежуточным расплавленным слоем); 2) горение в системах *твердое – газ* (фильтрационное горение, горение в газовзвесах); 3) *газофазный* СВС (включая холодные пламена и горение конденсированных систем с промежуточной газофазной зоной).

Результаты этих исследований, часть из которых была представлена выше, могут быть обобщены в следующие принципы уменьшения размера кристаллитов продуктов СВС с исходными порошковыми реагентами:

1. Уменьшение размера частиц исходных реагентов.
2. Подавление процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения за счет:
 - уменьшения температуры горения;
 - увеличения скорости охлаждения продуктов горения;
 - разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя.
3. Замена исходных реагентов из чистых элементов, в частности, металлов, на их химические соединения, которые разлагаются в волне горения.
4. Превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения; использование газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации.
5. Растворение исходных реагентов и реализация реакций СВС в жидкой фазе.
6. Активация процесса СВС за счет:
 - механических воздействий;
 - ударных волн;
 - гравитации;
 - нагрева и закалки;
 - электрических и магнитных полей.
7. Химическое диспергирование продукта СВС.

СВС с исходными газовыми реагентами (газофазный СВС) особенно перспективен для получения нанопорошков без необходимости в механическом измельчении. Горение газов сопровождается конденсацией твердого продукта. Агломерация частиц продукта, конденсированного из газа, приводит к образованию зародышей, на поверхности которых реакция продолжается. Размер частиц продукта растет до тех пор, пока реагенты полностью не израсходуются. Если в этом случае конечный размер частиц оказывается не более 100 нм, то наночастицы образуются естественным путем. Если же конечный размер более 100 нм, то необходимо остановить рост частиц. Это может быть сделано, например, за счет быстрого расширения реакционной смеси, когда процесс прекращается, т.е. реакция закаливается. Это искусственный путь получения СВС-нанопорошков.

Итак, можно сформулировать следующие принципы уменьшения размера частиц продукта газофазного СВС:

1. Снижение концентрации газовых реагентов, особенно прекурсоров.

2. Закалка реакции при быстром расширении газовой смеси.

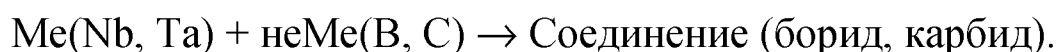
Необходимо подчеркнуть, что приемы, перечисленные выше во втором общем принципе для СВС с порошковыми реагентами, применимы также и к газофазному СВС.

Сформулированные принципы используются далее для объяснения и классификации методов получения СВС-нанопорошков.

5. ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВС-НАНОПОРОШКОВ

5.1. Применение субмикронных и наноразмерных реагентов

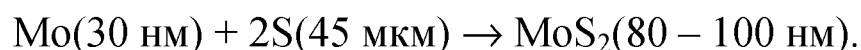
В соответствии с работой [7] это единственный способ получения микронных и наноразмерных СВС-порошков при *твердопламенном горении в системах твердое – твердое*, например:



Такое горение проходит в режиме реакционной диффузии, скорость которой определяется диффузией одного реагента через слой продукта, образующегося на поверхности частицы другого реагента.

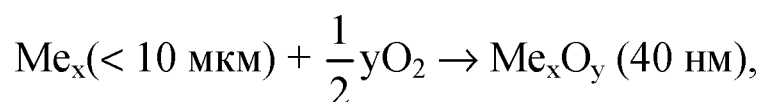
Поэтому размер зерен продукта не отличается существенно от размера исходных частиц последнего реагента. Здесь контакт между частицами оказывает большое сопротивление диффузии, поэтому рекристаллизация практически отсутствует.

Следующий случай представляет низкотемпературное горение в системах *твердое – твердое с газификацией неметаллического реагента* [9]:



Здесь температура горения ($T_r \leq 2200 \text{ К}$) меньше, чем температура плавления металлического реагента ($T_{\text{пл}}(\text{Mo}) = 2300 \text{ К}$), но много больше, чем температура кипения неметаллического реагента ($T_{\text{к}}(\text{S}) = 718 \text{ К}$). Частицы молибдена остаются твердыми в газовой среде серы, и размер частиц продукта СВС MoS_2 получается близким к исходному размеру частиц молибдена.

Горение в системах *твердое – газ* может дать нанопорошок, если происходит *газификация твердого реагента*. В случае горения газозвеси размер металлических частиц должен быть достаточно малым, чтобы обеспечить их предварительную газификацию [10, 11]:



Низкотемпературное фильтрационное горение порошка кремния в атмосфере азота в присутствии газифицирующихся добавок (NHCl , NH_4F) позволяет получать очень тонкий порошок продукта Si_3N_4 , если размер частиц Si так мал, что они образуют с добавками летучие промежуточные продукты [12]. Влияние диаметра частиц кремния $d(\text{Si})$ на удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ порошка Si_3N_4 при температуре горения $T_r = 1550 \text{ К}$ следующее:

$d(\text{Si}), \text{ мкм}$	3,0	1,2	0,4
$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	4,0	8,0	12,0

В *твердофазных системах с расплавленным промежуточным слоем* размер кристаллитов продукта определяется процессами кристаллизации и рекристаллизации, режимами нагрева, горения и охлаждения продукта, и в меньшей степени размером частиц исходных реагентов.

5.2. Добавка инертных нанопорошков в исходную смесь реагентов

Такие нанодобавки служат зародышами кристаллов и препятствуют росту кристаллитов продукта. Добавка нанопорошков (40–50 нм) алмазов и оксида кремния SiO_2 в смесь $\text{Ni} + \text{Al}$ приводит к трехкратному уменьшению размера частиц синтезируемого интерметаллида NiAl (с 100–150 мкм до 30–50 мкм) [13]. Добавка наноразмерных частиц ZrO_2 , Al_2O_3 , W , WC , NbC и т.п. снижает размер зерен синтезированных TiC и TiB_2 от 5 до 10 раз [14].

5.3. Разбавление шихты

Разбавитель не принимает участия в химической реакции СВС, но:

- снижает температуру горения;
- увеличивает скорость охлаждения продукта горения;
- разделяет частицы продукта СВС.

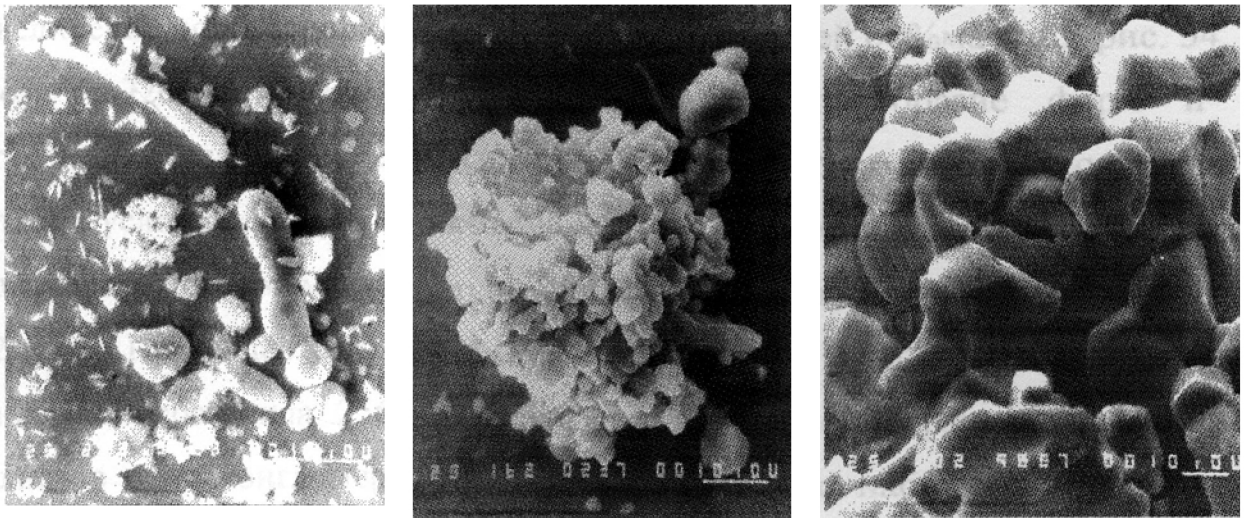
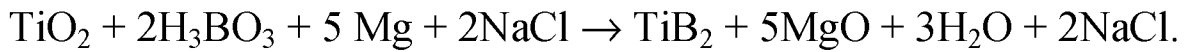
Как результат – разбавитель тормозит процессы роста первичных зерен в продукте горения и препятствует их увеличению.

Чаще всего используется разбавление *конечным продуктом*. Исследование закономерностей СВС в системе $\text{Al} - \text{AlN} - \text{N}_2$ показало, что удельная поверхность продукта СВС AlN возрастает с увеличением разбавления исходной шихты конечным продуктом AlN и достигает максимума на пределе горения, когда разбавление становится максимально возможным (82% масс. AlN), температура горения становится минимальной ($T_r = 1750 \text{ K}$) и продукт горения представляет собой неспеченные частицы AlN с диаметром менее 1 мкм [15]. Влияние такого разбавления на размер и форму синтезируемых частиц AlN и на температуру горения представлено на рис. 5. Чем меньше разбавление, тем больше температура горения и размер частиц продукта, их форма становится также другой.

Влияние разбавления *конечным продуктом, оксидами и металлами* на размер частиц TiB_2 представлено на рис. 6 [16].

Недавно был найден новый подход к использованию разбавителей, связанный с их *плавлением*. Реакция между реагентами, растворенными в разбавителе с низкой температурой плавления, происходит в жидкой фазе и сопровождается кристаллизацией конечного продукта из раствора. Такой метод оказался эффективным, напри-

мер, для получения нанокристаллов TiB_2 с использованием хлорида натрия $NaCl$ как низкоплавкого разбавителя:

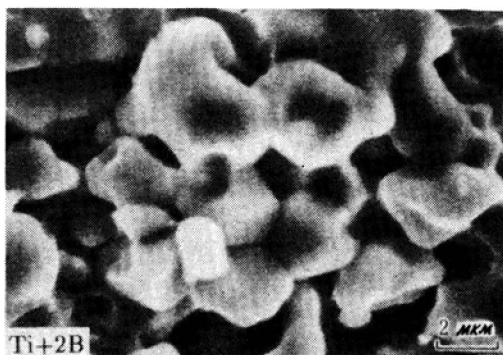


×2000
Для 80% AlN
 $T_r=1750K$

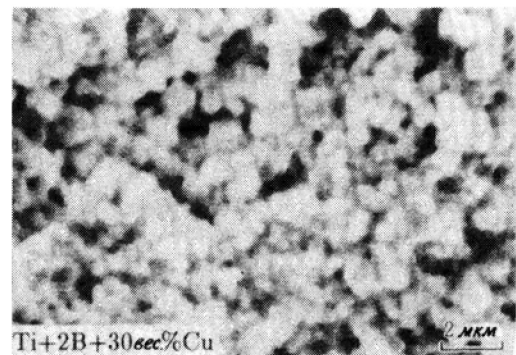
×1600
Для 70% AlN

×2000
Для 50% AlN
 $T_r=2973K$

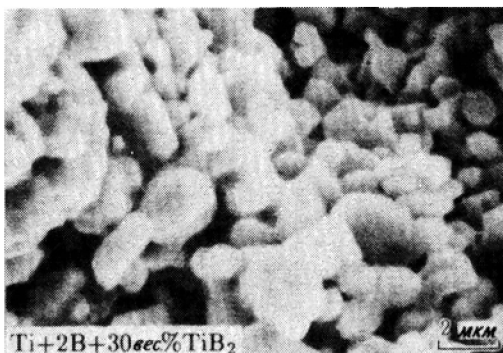
Рис.5. Влияние степени разбавления системы Al-AlN-N₂ на размер и форму частиц продукта и температуру горения



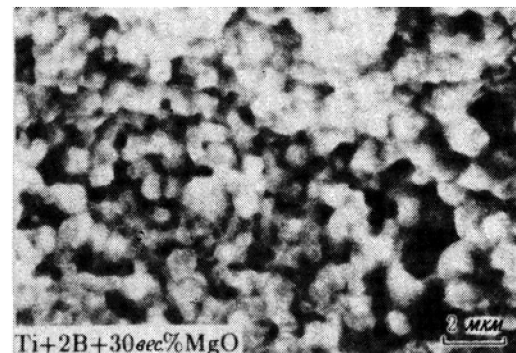
Ti+2B
 $d = 5 \mu m$



Ti+2B + 30% Cu
 $d = 1 \mu m$



Ti+2B + 30% TiB_2
 $d = 2 \mu m$



Ti+2B + 30% MgO
 $d = 1 \mu m$

Рис.6. Влияние разбавления на размер частиц TiB_2

Размер кристаллитов TiB_2 зависит от количества разбавителя $NaCl$ в шихте (рис. 7). Плато на кривой отражает ситуацию, когда все реагенты переведены в жидкую фазу и образование конечного продукта идет одним и тем же образом. В этом случае скорость реакции становится не зависимой от температуры горения.

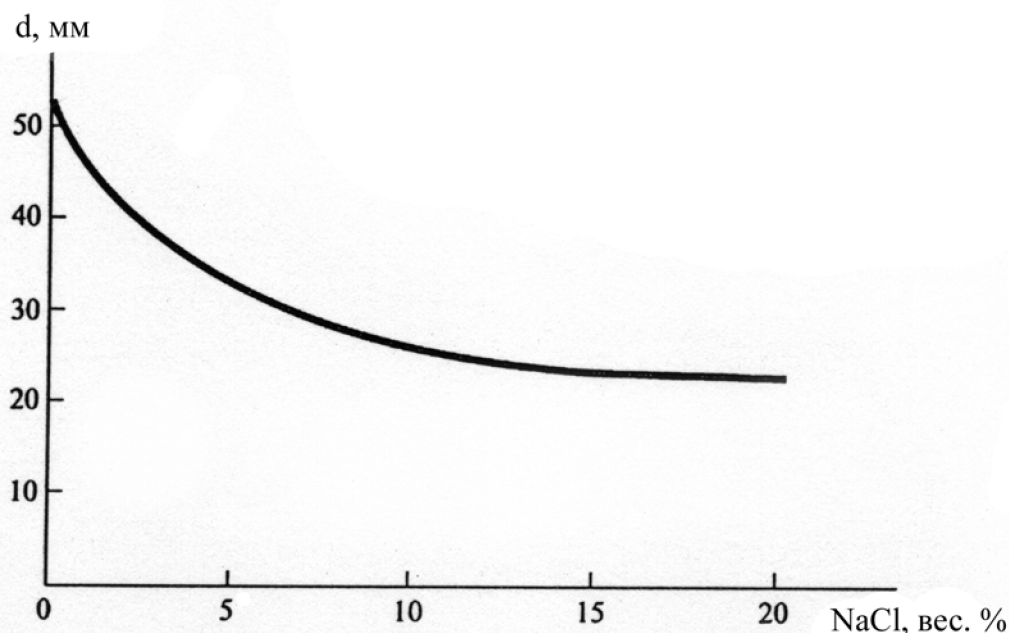
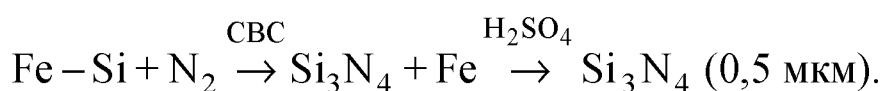


Рис.7. Размер кристаллитов TiB_2 в зависимости от концентрации разбавителя

5.4. Применение ферросплавов

Пример такого применения [18]:



Порошок феррокремния горит в азоте и дает продукт, состоящий из Si_3N_4 и Fe . Железо Fe отделяется при растворении в серной кислоте и получается субмикронный порошок Si_3N_4 ($\leq 0,5$ мкм). Применение ферросплавов делает возможным получение порошков различных тугоплавких соединений с размером частиц менее 0,1 мкм без механического измельчения. Такой результат может быть объяснен действием ферросплавов как специфических разбавителей.

5.5. Применение оксидов

При таком подходе исходные реагенты в виде чистых элементов (металлов и неметаллов) заменяются на их оксиды, т.е. на их хими-

ческие соединения, которые разлагаются в волне горения и делают возможным вступление элементов в СВС-реакцию в виде индивидуальных атомов, а не макрочастиц конденсированных чистых элементов.

Такой подход используется в хорошо известной технологии СВС-М с *магнетермическим восстановлением* оксидов [19]. Один пример:

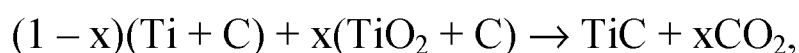


Технология СВС-М характеризуется относительно низкой температурой горения и присутствием побочного продукта в конечном продукте. Целевой продукт отделяется от побочного при кислотной отмывке. По технологии СВС-М получены микропорошки TiV_2 (2 – 8 мкм), V_4C (1 – 5 мкм), VN (1-10 мкм).

Альтернативные восстановители могут быть использованы для реакции с оксидными реагентами. Например, применение двух восстановителей (Mg или Zn) позволяет регулировать размер частиц вольфрама W от грубых до ультратонких при получении порошка металлического вольфрама [20].

В соответствии с новым простым и экономичным подходом [21] нанопорошки Ti , Ta , Nb , W , Mo могут быть получены при восстановлении переходных металлов в *расплавленных солях* щелочных или щелочно-земельных металлов. Во время горения расплавленные соли образуют защитный слой вокруг первичных частиц восстановленного металла, этим сохраняя их наноструктуру. Соль может быть добавлена к исходной шихте (например, при восстановлении оксидов Me_xO_y магнием) или может появиться во время горения (восстановление Me_xO_y натрием в присутствии NaN_3 , NaBH_4 и т.д.). Средний размер частиц составляет здесь 20 – 50 нм.

Следующий метод сочетает СВС с применением комбинации металла с его *оксидами как исходных реагентов* [22]:



где x – массовая доля оксидной части шихты. Использование TiO_2 в шихте снижает температуру горения, а газ CO_2 , выделяющийся при

горении, препятствует агломерации частиц TiC. Конечный размер частиц TiC после размола составляет 0,6 – 0,9 мкм.

5.6. Применение газифицирующихся добавок

Галоидные соли аммония (NH_4Cl , NH_4F , NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и т.п.) чаще всего используются в качестве газифицирующихся добавок [12, 15, 23, 24]. Их применение:

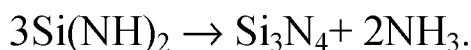
- снижает температуру горения;
- дает много газа и препятствует спеканию частиц продукта;
- может приводить к образованию летучих соединений с исходными реагентами и реализации газофазного механизма синтеза;
- может модифицировать размер и форму частиц продукта.

Влияние таких добавок демонстрируется на рис. 8 для реакции синтеза AlN [15]:



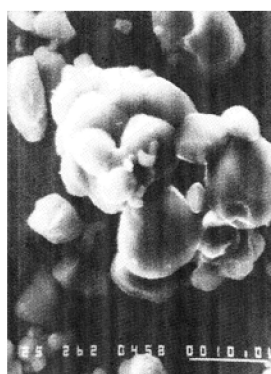
где a, b, c, d, e, f, g – стехиометрические коэффициенты. Температура горения и размер частиц продукта снижаются при увеличении содержания добавок. Наряду с этим и форма частиц AlN становится другой: волокнистая – в случае добавки NH_4Cl и шаровидная – в случае добавки NH_4F .

В случае синтеза нитрида кремния Si_3N_4 применение добавок NH_4Cl и NH_4F может изменять и содержание фаз в продукте (α - или β - Si_3N_4) [12]. Альфа-фаза Si_3N_4 формируется при низкотемпературном горении, когда синтез протекает по газофазному механизму. Исходные частицы Si превращаются в газовую фазу, если их размер менее 1 мкм. Этот реагент реагирует с добавками, образуя промежуточные газофазные продукты. Предполагается, что таким главным промежуточным продуктом является имид кремния $\text{Si}(\text{NH})_2$, который образует наноразмерный продукт после термического разложения [12]:

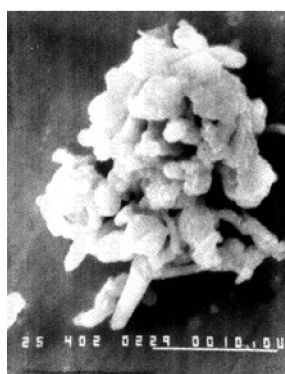


Зависимость удельной поверхности синтезированного Si_3N_4 от температуры синтеза и среднего диаметра частиц кремния Si представлена на рис. 9.

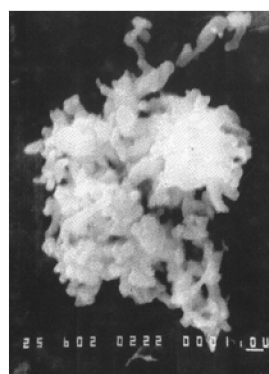
Добавка NH_4Cl



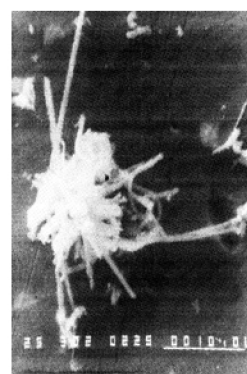
×2600
3%· NH_4Cl
 $P(\text{N}_2) = 7 \text{ МПа}$
 $T_{\Gamma} = 2430\text{К}$
 $S_{\text{уд}} = 0,5 \text{ м}^2/\text{Г}$
 $d = 8\text{-}12\text{мкм}$



×4000
5%· NH_4Cl
 $P(\text{N}_2) = 7 \text{ МПа}$
 $T_{\Gamma} = 2130\text{К}$
 $S_{\text{уд}} = 0,75 \text{ м}^2/\text{Г}$

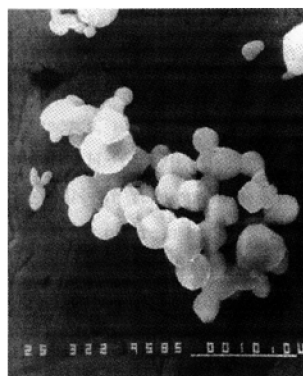


×6000
10%· NH_4Cl
 $P(\text{N}_2) = 7 \text{ МПа}$
 $T_{\Gamma} = 2100\text{К}$
 $S_{\text{уд}} = 1,5 \text{ м}^2/\text{Г}$
 $d = 1\text{-}2\text{мкм}$

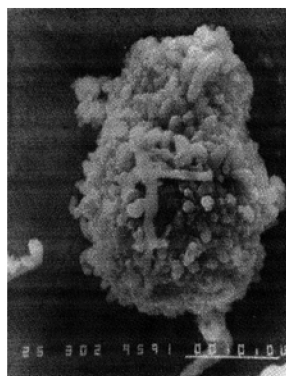


×6000
10%· NH_4Cl
 $P(\text{N}_2) = 4 \text{ МПа}$
 $T_{\Gamma} = 1870\text{К}$
 $S_{\text{уд}} = 2,2 \text{ м}^2/\text{Г}$
 $d = 0,5\text{мкм}$

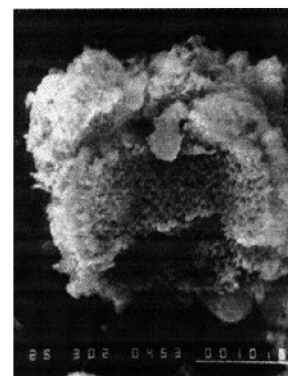
Добавка NH_4F



×3200
1%· NH_4F
 $P(\text{N}_2) = 5 \text{ МПа}$
 $S_{\text{уд}} = 1,1 \text{ м}^2/\text{Г}$



×3000
3%· NH_4F
 $P(\text{N}_2) = 5 \text{ МПа}$
 $S_{\text{уд}} = 1,4 \text{ м}^2/\text{Г}$



×3000
4%· NH_4F
 $P(\text{N}_2) = 5 \text{ МПа}$
 $S_{\text{уд}} = 0,8 \text{ м}^2/\text{Г}$

Рис.8. Влияние различных добавок на температуру горения, форму и размер частиц AlN

5.7. Гранулирование шихты

Применение нитрита целлюлозы как связки при гранулировании шихты $\text{Ti} - \text{C}$ и проведение СВС в режиме с фильтрацией примесных

газов (H_2 , CO_2) через пористую гранулированную засыпку приводит к образованию высокопористого спека TiC , который легко размалывается в тонкий порошок [25, 26].

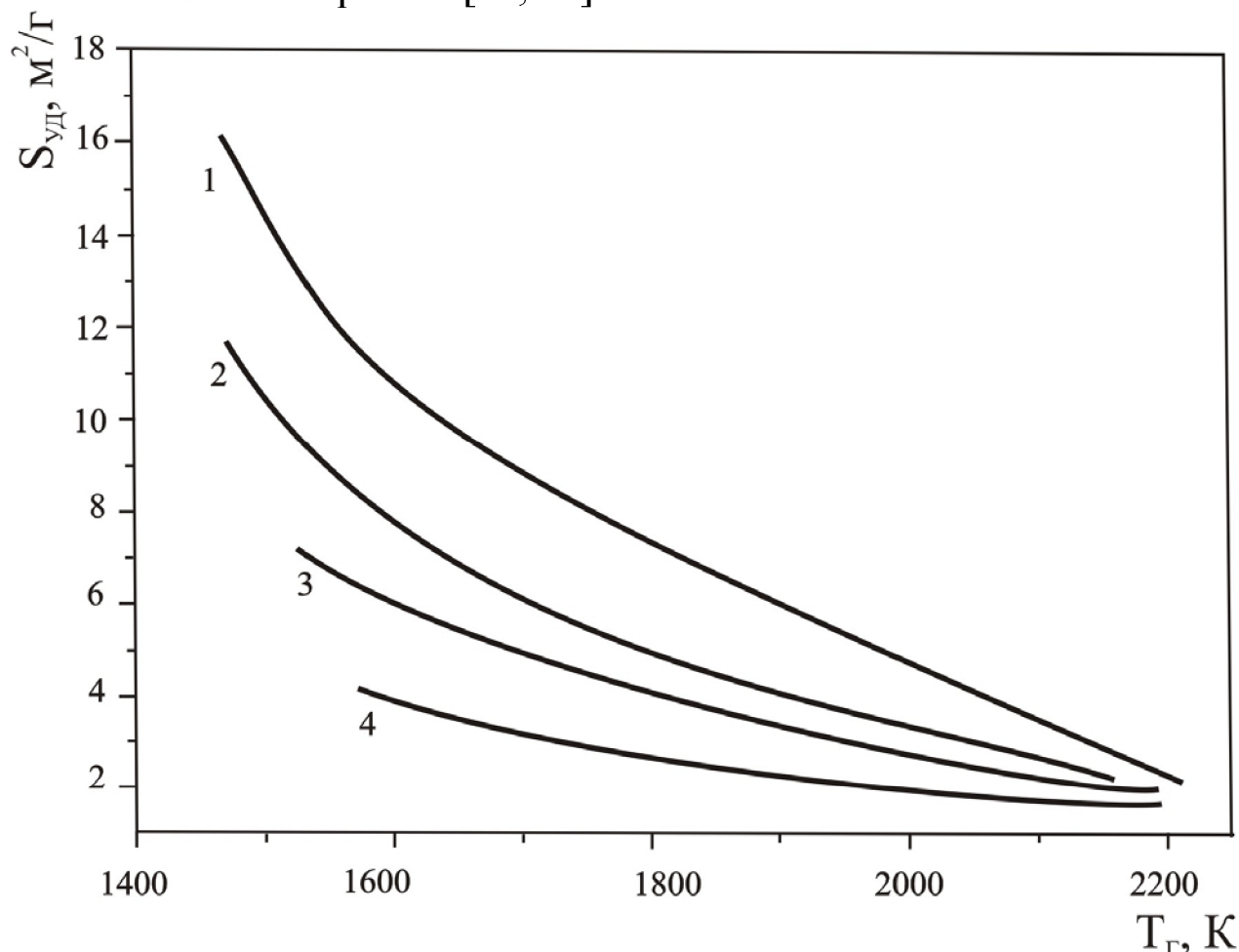
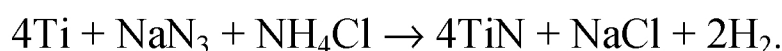
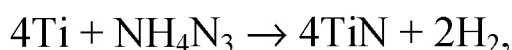


Рис.9. Зависимость удельной поверхности порошка Si_3N_4 от температуры горения T_g и среднего диаметра частиц Si : 1 – 0,4 мкм; 2 – 1,2 мкм; 3 – 2,0 мкм; 4 – 3,0 мкм

5.8. Применение азидов в качестве азотирующих реагентов

Твердые неорганические азиды (NaN_3 , NH_4N_3 , BaN_6 и т.п.) могут быть использованы для СВС нитридов вместо газообразного азота [23, 24, 27, 28]. Эти твердые азиды разлагаются в волне горения с выделением активного атомарного азота, который азотирует исходный реагент:



Данный метод характеризуется низкой температурой горения и образованием газообразного побочного продукта (H_2). Процесс СВС-Аз позволяет получать конечный продукт в виде практически неспе-

ченного порошка с размером частиц, близким к размеру исходного порошка. Газифицирующиеся реагенты (NH_4Cl , NH_4F и т.п.) усиливают эти тенденции, образуя конденсированный побочный продукт (NaCl , NaF), разделяющий частицы целевого продукта, и позволяя синтезировать наноразмерные порошки с волокнистой структурой некоторых из них (рис. 10). Удельная поверхность порошков марки СВС-Аз такова: от 36 – 40 до 120 – 130 $\text{м}^2/\text{г}$ для BN ; 6 – 14 $\text{м}^2/\text{г}$ для Si_3N_4 ; 4 – 8 $\text{м}^2/\text{г}$ для AlN .

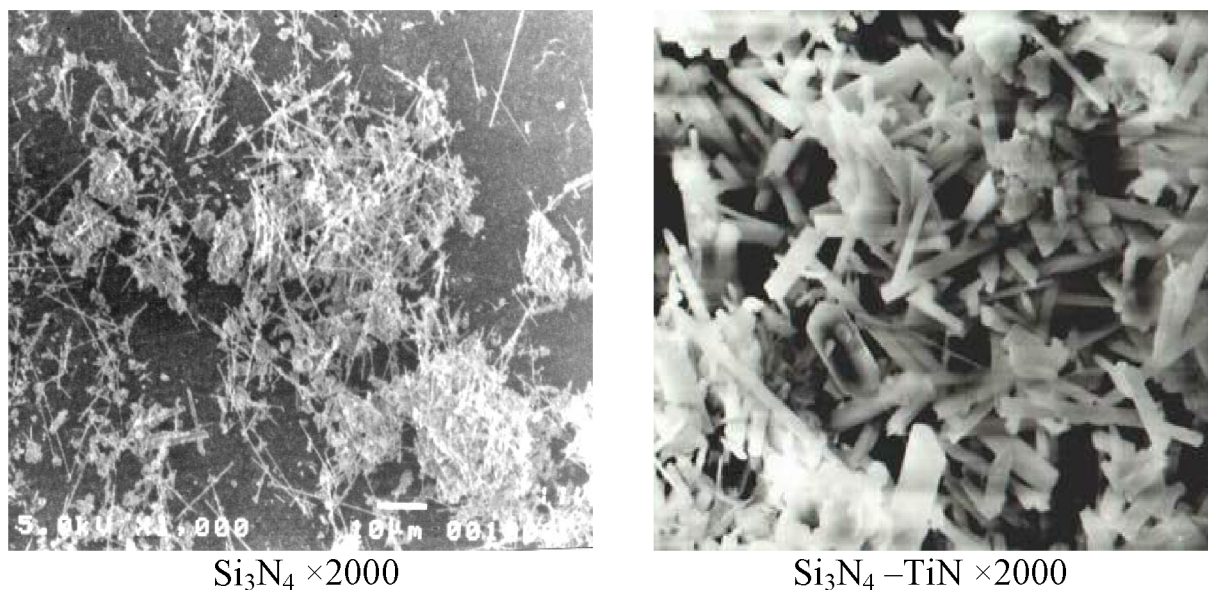


Рис.10. Морфология порошков марки СВС-Аз

5.9. Применение редокс-соединений и редокс-смесей

Редокс-соединения получают на основе гидразина N_2H_4 и они являются его производными. Примеры таких соединений: $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2$; $\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т.п. Они разлагаются в форме горения при низкой температуре (в виде тления) с образованием тонких порошков простых и сложных оксидов и большим количеством газа как побочного продукта [29, 30]. Один пример:



Редокс-смеси состоят из окислителя (нитрата или перхлората металла) и горючего (органического соединения гидразина). Их горение также сопровождается большим выделением газа. Другой пример синтеза наноразмерного оксида алюминия в режиме теплового взрыва [31]:



В процессе нагрева и самовоспламенения твердой редокс-смеси образуется расплав, который формирует структуру вспененного Al_2O_3 . При размоле такой затвердевшей структуры получается нанопорошок Al_2O_3 (100 нм).

Стоит еще раз отметить, что в рассмотренных здесь случаях металл вступает в окислительную реакцию в виде индивидуальных атомов, образующихся при разложении химического соединения этого металла, но не в виде частиц конденсированного вещества.

5.10. Применение жидких растворов

Растворный (или водный) синтез горением представляет собой соединение метода СВС и метода Печини [33]. Одна из версий этого процесса представляет самоподдерживающуюся реакцию в жидких растворах нитратов металлов и различных горючих, которые могут быть классифицированы на основе их химической природы, т.е. по типу реакционных групп (например, амино-, гидроксил-, карбоксил-), связанных с углеродной цепью. Эти горючие обеспечивают высокотемпературное быстрое взаимодействие в системе, реагируя с кислородосодержащими группами, образованными в процессе разложения нитратов. Если более детально, то после предварительного нагрева до умеренных температур (150 – 200 °С) жидкая реакционная среда может быть воспламенена и фронт реакции распространится в самоподдерживающемся режиме вдоль системы, оставляя позади себя твердый продукт заданного состава. Но температура горения при этом является довольно низкой (~ 800 °С). Использование жидких растворов прекурсоров позволяет смешивать реагенты на молекулярном уровне. Во время быстрой экзотермической реакции выделяются различные газы, препятствующие росту размера частиц и этим способствующие образованию наноразмерных порошков простых и сложных оксидов с исключительно высокой удельной поверхностью (в диапазоне от 30 до 200 м²/г).

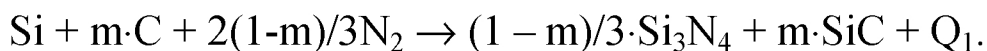
5.11. Применение промежуточного синтеза

Этот подход может быть объяснен на примере синтеза карбида кремния SiC через нитрид кремния Si_3N_4 [34]:



Тепловыделение реакции $\text{Si} + \text{C}$ недостаточно для проведения этой реакции в режиме горения. Синтез промежуточного продукта Si_3N_4 поднимает температуру и делает возможным горение, затем Si_3N_4 разлагается с образованием SiC .

Этот подход был использован для разработки двухстадийного процесса получения наноразмерного порошка SiC [35]. Первая стадия представляет собой горение смеси Si и C (в избытке Si) в азоте, приводящее к образованию Si_3N_4 и SiC :



Вторая стадия представляет собой отжиг смеси Si_3N_4 и SiC в печи в присутствии сажи как восстановителя с образованием наноразмерного SiC :

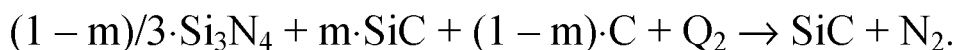
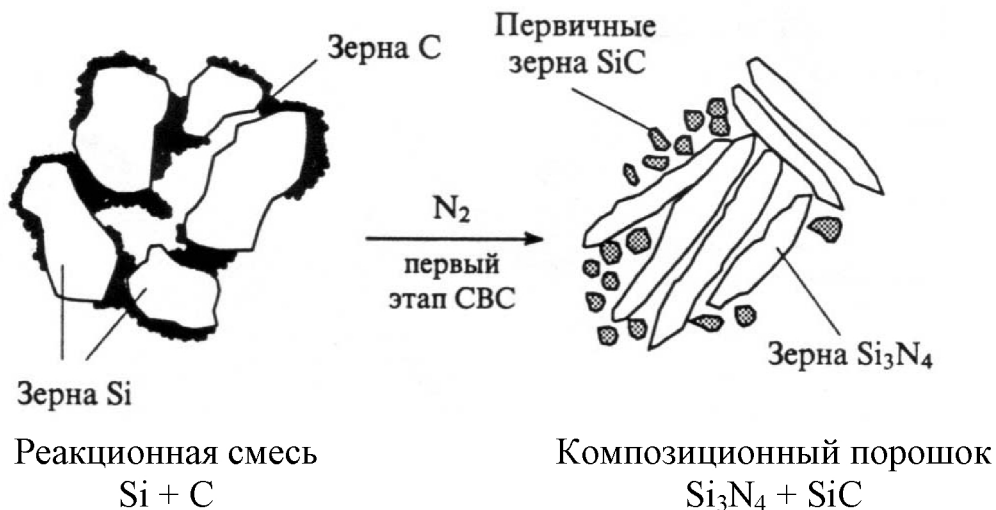


Схема этого процесса представлена на рис. 11. Можно видеть, что промежуточный продукт Si_3N_4 получается в виде крупных зерен, но конечный продукт образуется в виде наноразмерного порошка. Прямая реакция между Si и C приводит к образованию более крупных частиц.



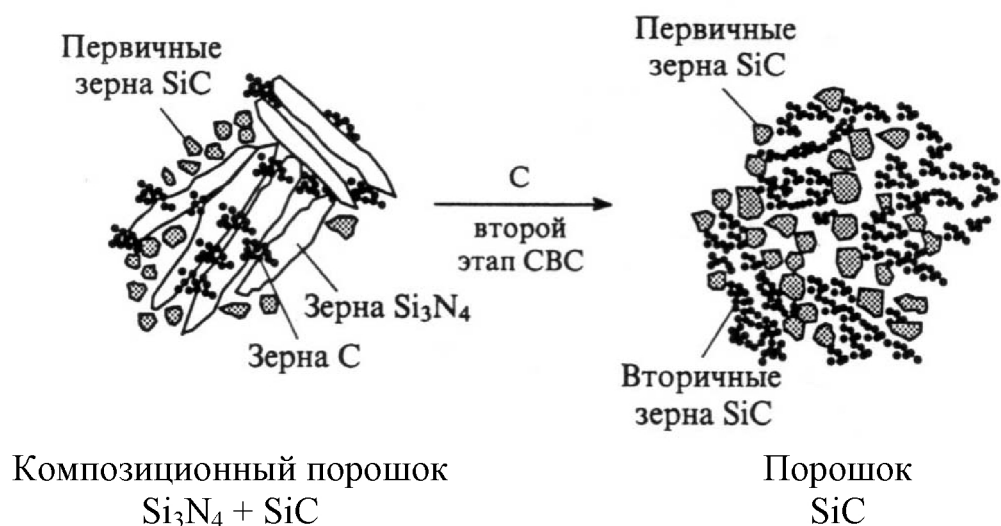
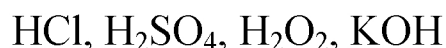
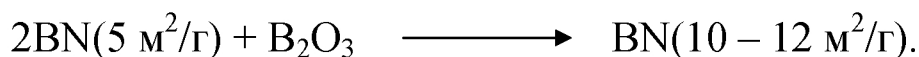
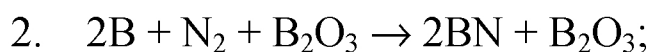
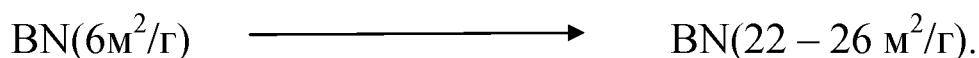
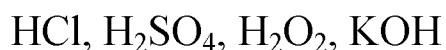
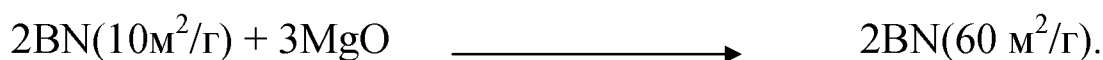


Рис.11. Двухстадийный CVC SiC через Si₃N₄

5.12. Химическое диспергирование

Этот метод основан на химической обработке измельченного спека продукта CVC в специальном растворе кислоты, перекиси, щелочи и т.д. при определенной температуре, когда поликристаллический спек распадается на отдельные кристаллические частицы продукта CVC с размером, соответствующим размерам первичных кристаллитов, образующихся в волне горения [36, 37]. Наряду с этим, такая обработка конечного продукта в растворе различного состава приводит к дополнительному диспергированию продукта, и удельная поверхность порошков возрастает. Примеры для получения нитрида бора методом CVC с химическим диспергированием [38]:



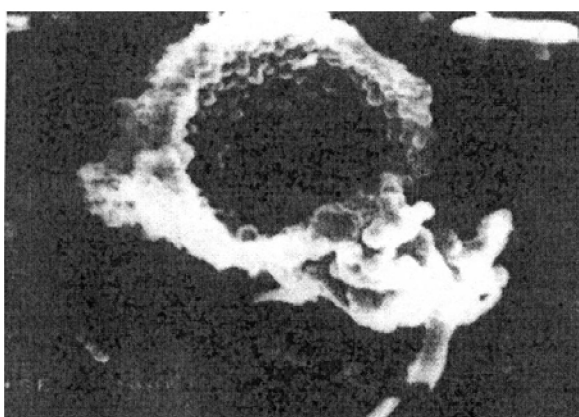


Фотографии спека (образующего полую кристаллическую частицу) и нанопорошка нитрида бора представлены на рис. 12.

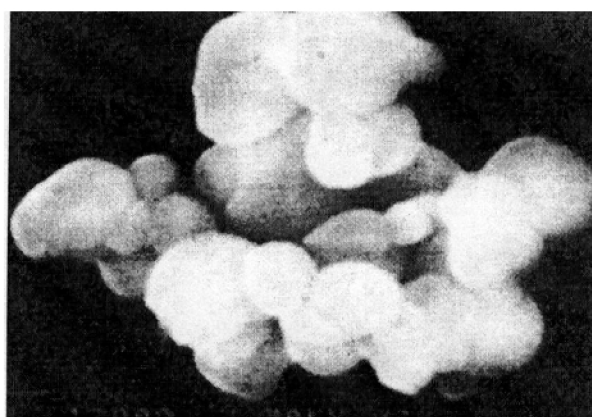
Другие СВС-нанопорошки, полученные методом химического диспергирования: B_4C ($8\text{ м}^2/\text{г}$); SiC ($11\text{ м}^2/\text{г}$); Si_3N_4 ($12\text{ м}^2/\text{г}$); TiB_2 , WC и W ($d < 0,1\text{ мкм}$ для 90% частиц).

5.13. Механическая активация (МА)

Интенсивная предварительная механическая обработка в планетарных шаровых мельницах приводит к механической активации исходной смеси порошков, повышающей реакционную способность твердых реагентов и тепловыделение во время реакции. Это позволяет реализовывать низкотемпературный СВС продуктов со значительно меньшими частицами, особенно в случае интерметаллидов [39 – 42].



Полые агломерированные частицы BN после СВС (неполная дезинтеграция)



Зерна кристаллитов BN ($0,1\text{ мкм}$) (полная дезинтеграция)

Рис.12. Частицы BN перед (слева) и после (справа) химического диспергирования

Здесь рассматриваются три случая.

1. МА шихты *перед* СВС. Так получен сверхстехиометрический карбид титана ($\text{TiC}_{1,27}$ или $\text{Ti}_{0,79}\text{C}$) из смеси Ti и C , и зерна TiC (около $0,5\text{ мкм}$ в размере), содержащие кристаллиты размером около 3 нм [43]. Карбид титана TiC с размером частиц 30 нм был синтезирован в работе [44].

2. МА в процессе СВС. Согласно работе [45], порошки Ti и Si с размером частиц 25 – 30 и 44 мкм соответственно были смешаны и размолоты при различных соотношениях Ti/Si в шаровых мельницах. Было найдено, что при содержании кремния в количестве 34 – 60 ат. % тепловыделение инициирует тепловой взрыв. Образующиеся при этом силициды имели размер частиц менее 100 нм.

3. МА после СВС. Было показано, что даже кратковременная МА продукта СВС приводит к образованию монофазных наноразмерных порошков (размер частиц около 10 нм) сложных оксидов, нитридов, боридов, карбидов и т.д. [46].

5.14. Ударно-волновая активация

Действие ударной волны на исходные реагенты во время СВС или на продукты СВС является одним из методов механической активации [47]. Повышающееся давление сначала сжимает и деформирует реагенты без химической реакции, затем разрушает их, перемешивает и нагревает, что может закончиться инициированием химической реакции. Сдвиговые напряжения во фронте ударной волны разрушают продукт, образуя тонкие частицы. Тем не менее, оказалось невозможным синтезировать наноструктуры в режиме ударно-волнового воздействия на образец во время СВС [8]. Такое сочетание СВС с ударно-волновым воздействием при синтезе TiC позволило получить этот продукт с размером частиц не более 1 мкм [48]. Уменьшение размера конечного продукта является пока наиболее успешным результатом применения ударно-волнового воздействия в технологии СВС [8].

5.15. Гравитационное воздействие

Перегрузка может приводить к измельчению зерна продукта СВС. Это было продемонстрировано при получении композиционного материала TiC – Cr₃C₂ – Ni – Mo методом СВС при перегрузках 100 и 1000 g, где g – ускорение свободного падения, что можно видеть на рис. 13 [49].

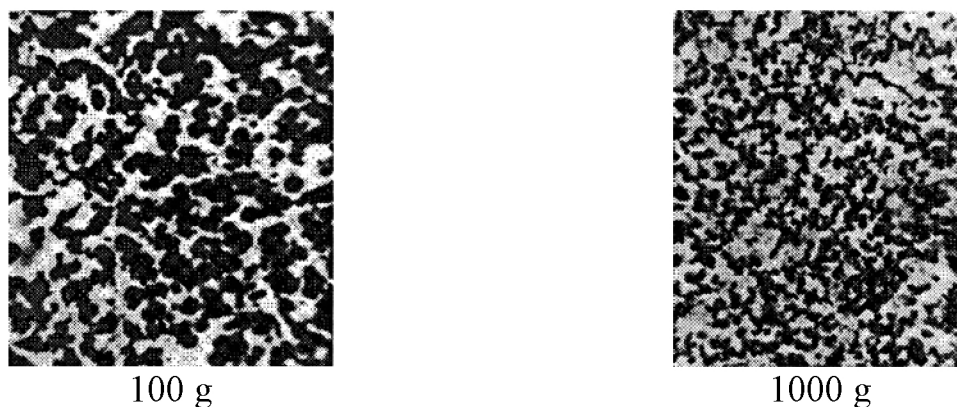


Рис.13. Влияние перегрузки на микроструктуру системы $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Ni} - \text{Mo}$

Микрогравитация также может снижать размер зерна СВС-продукта. Рис. 14 демонстрирует, как микроструктура фосфида галлия, полученного методом СВС, зависит от величины ускорения свободного падения [50].

В условиях микрогравитации экстремально высокая пористость продукта СВС может быть достигнута, например, до 96% для пенокерамики состава $\text{NiAl} - \text{TiC}$ [51]. Измельчение такой керамики может дать очень тонкий порошок.

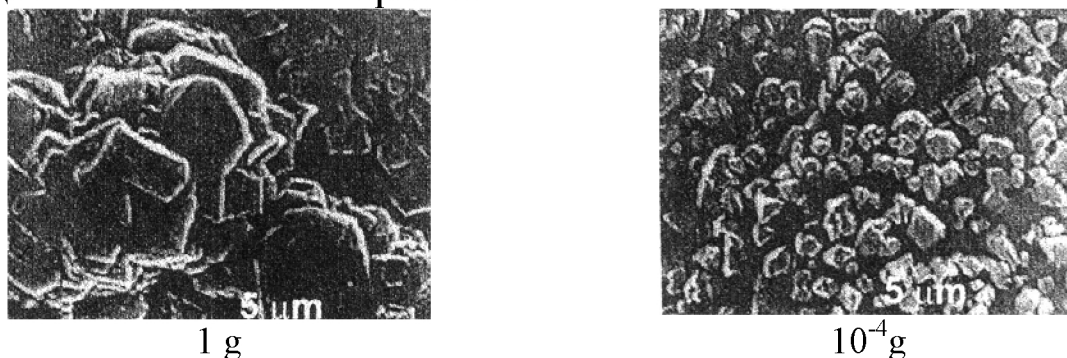


Рис.14. Влияние микрогравитации на микроструктуру фосфида галлия GaP

5.16. Подогрев шихты

Этот метод используется для низкокалорийных систем, например, в случае прямого синтеза карбида кремния SiC из шихты $\text{Si} + \text{C}$ методом СВС в режиме послойного горения или объемного теплового взрыва.

В первом случае горелка движется вдоль образца со скоростью, совпадающей со скоростью распространения фронта горения [52]. Показано, что размер образующихся частиц SiC близок к наноразмерному диапазону (< 200 нм) и слабо зависит от размера частиц кремния.

Во втором случае объемный микроволновой нагрев используется для прямого синтеза SiC в режиме теплового взрыва [53]. Исходные частицы Si и C близки по размеру (~ 43 мкм). А частицы синтезированного SiC имеют форму игл диаметром 36 – 76 нм и длиной 360 – 1500 нм.

Авторы обзора [54] отмечают, что микроволновой синтез является наиболее дешевым и эффективным методом получения нанокристаллических металлических и керамических порошков Fe, Co, Mo, Ni, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ с размером 10 – 15 нм.

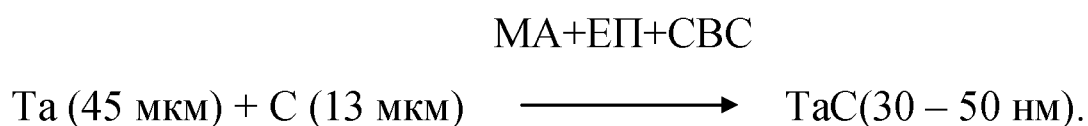
5.17. Закалка горящего образца

Результаты применения этого приема для регулирования размера зерна СВС-продуктов были описаны в главе 3 настоящего пособия.

5.18. Наложение электрического и магнитного полей

Электрические и магнитные поля (ЕП и МП соответственно) влияют на процесс СВС, особенно после механической активации (МА) реагентов. Поэтому можно говорить об активации полями, которая делает возможным протекание процесса СВС в низкокалорийных системах, регулирует структуру СВС-продуктов и обеспечивает один из путей получения СВС-нанопорошков.

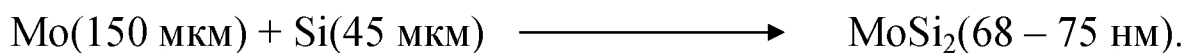
Исходные порошки тантала и сажи были подвергнуты механической активации и затем процесс СВС был реализован в *электрическом поле* [55]:



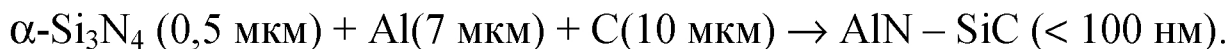
Увеличение напряженности электрического поля Е меняло форму и фазовый состав продукта: продолговатые частицы TaC и Ta₂C при E = 6,92 В/см и преимущественно сферические частицы TaC при E = 30,33 В/см.

Похожим образом, но с прессованием исходных порошков Mo и Si после МА, был получен наноразмерный MoSi₂ [56]:

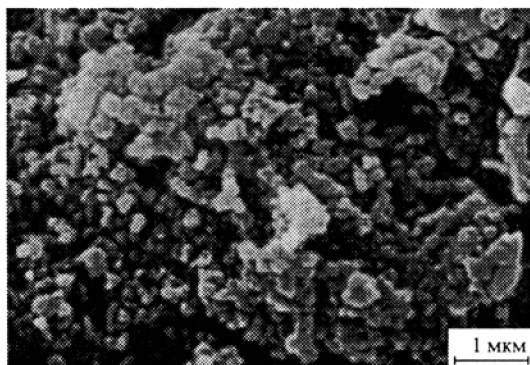




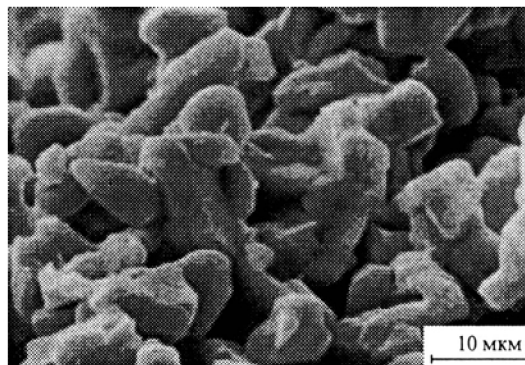
Другой путь был использован для синтеза нанокристаллического композита AlN – SiC в *магнитном поле* [57]:



Исходные реагенты Si₃N₄, Al и C были спрессованы в образец для проведения СВС. Образец был подвергнут индукционному нагреву, который привел к тепловому взрыву. На начальной стадии процесса СВС происходило растворение Si₃N₄ в расплаве, а затем азотирование алюминия. Реакция протекала в диапазоне температур от 600 °С (температуры плавления алюминия) до 1400 °С. В результате такого СВС получен твердый раствор AlN – SiC в Si₃N₄ – Al – C. Этот продукт был подвергнут термообработке при различных температурах. Микроструктура продукта существенно зависит от температуры этой термообработки T_{ТО} (рис. 15). Нанокристаллическая структура видна только для T_{ТО} = 1750 °С.



T_{ТО} = 1750 °С



T_{ТО} = 1850 °С

Рис.15. Микроструктура системы AlN-SiC после термообработки при различной температуре

5.19. СВС в газовзвесах

В этом случае для получения наноразмерных СВС-порошков существенно важна предварительная газификация частиц реагентов, так что размер исходных частиц должен быть достаточно малым. Например, горение металлических частиц диаметром менее 10 мкм в диффузионном или гомогенном пламени позволяет синтезировать сферические частицы Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ и ZrO₂ с исключительно узким распределением по размеру (~ 40 нм в диаметре) [10, 11]. Не-

прерывное сжигание аэрозвеси алюминиевого порошка в камере сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя обеспечивает газофазный режим горения алюминия, позволяющий получать порошок Al_2O_3 сферической формы с размером частиц от 0,03 до 0,3 мкм (рис. 16) [58].

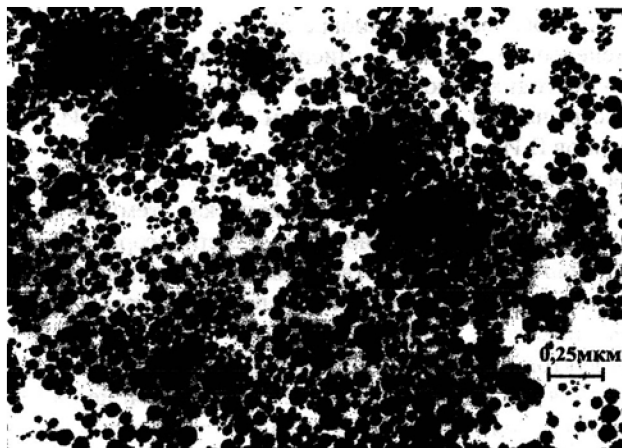


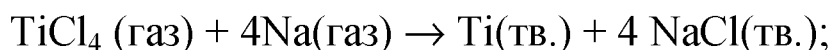
Рис.16. Порошок Al_2O_3 , полученный при непрерывном сжигании аэрозвеси порошка Al

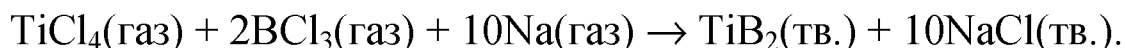
Оригинальный прием для проведения СВС в газозвесах предложен в работе [59]. В этом случае в газе (кислород, азот, аммиак и т.п.) создается облако металлических частиц. Горение этого облака инициируется электрической искрой, а продукты сгорания собираются на фильтре. Этот метод был использован для синтеза порошков Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , FeO, TiN и ZrN с размером частиц 10 – 100 мкм.

5.20. Газофазный СВС

В этом случае реагентами являются газы, а по крайней мере один из конечных продуктов является твердым. Газозвесь возникает благодаря такому исключительно важному процессу как химическая конденсация. Этот метод позволяет получать нанопорошки без необходимости в механическом измельчении. Существуют различные варианты газофазного СВС.

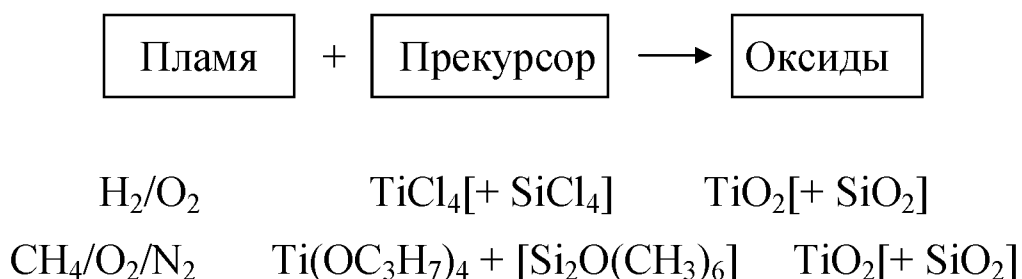
При *натриетермическом восстановлении хлоридов* в газовой фазе получают наночастицы металлов или тугоплавких соединений [60-62]:





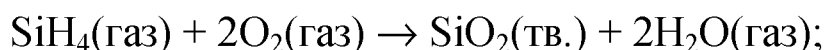
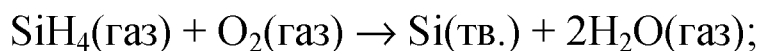
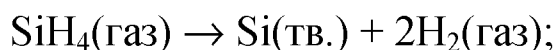
Исходными реагентами здесь являются хлориды кремния и титана в газовой фазе вместе с парами натрия или сплава натрия – калия.

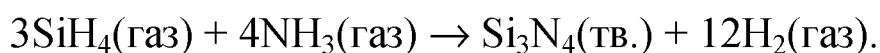
Газофазное окисление горючих газов как метод получения наноразмерных оксидов может быть представлен схематически следующим образом [6, 63]:



В этом случае в газофазное пламя добавляются прекурсоры Ti и Si в низкой концентрации. Тетрахлорид титана был также использован в качестве прекурсора Ti для получения нанопорошка TiO_2 в диффузионном пламени H_2/O_2 . При добавлении тетрахлорида кремния был получен композиционный нанопорошок $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. В предварительно перемешанных пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ были использованы другие прекурсоры (тетраизопропоксид титана (ТИП) и гексаметилдисилоксан (HMDS)) для получения нанопорошков TiO_2 и SiO_2 . Совместное добавление ТИП и HMDS в пламя позволило получить частицы TiO_2 с закрепленными на них частицами SiO_2 . Увеличение концентрации HMDS привело к образованию частиц TiO_2 , покрытых тонким слоем SiO_2 . Размер частиц TiO_2 был от 20 до 250 нм.

Для получения нанопорошков кремния и германия и их тугоплавких соединений было предложено использовать реакции *пиролиза или окисления силана SiH_4 и германа GeH_4* [64, 65]:





Последняя реакция протекает в присутствии 2% об. O_2 и позволяет получать порошок оксинитрида кремния с удельной поверхностью 7,0 – 9,5 м²/г, что соответствует размеру частиц 0,2 – 0,25 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, СВС-процесс весьма перспективен для получения различных нанопорошков. Как было показано, первичные частицы продукта СВС, образующиеся во фронте горения, являются субмикронными и наноразмерными. По окончании химических реакций размер частиц растет в результате процессов рекристаллизации и агломерации. Вышеперечисленные 20 приемов показывают, что технология СВС имеет значительные возможности для подавления процессов рекристаллизации и агломерации и для регулирования размера частиц и структуры синтезированных порошков. Правила этого регулирования сформулированы как общие принципы уменьшения размера макрочастиц продукта СВС. Данные принципы помогают в понимании путей движения от СВС-монокристаллитов к наночастицам: применение химических соединений вместо чистых элементов, реализация реакций СВС в жидкой и газовой фазах, активация процесса внешними воздействиями, химическое диспергирование и т.д. Эти новые приемы расширяют существенно традиционный СВС, но все они основаны на использовании особенностей процесса горения при синтезе материалов. Дальнейшая разработка и промышленное освоение этих приемов может реализовать значительный потенциал СВС-технологии в решении проблемы получения нанопорошков различных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 255221 (СССР). Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений/ А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. 1967. Пат. 2088668 (Франция), 1972. Пат. 3726643 (США), 1973. Пат. 1321084 (Англия), 1974. Пат. 1098839 (Япония), 1982.
2. Мержанов А.Г., Боровинская И.П.// Доклады АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366.
3. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytshev A.E. // Int. J. of SHS. 2005. Vol. 14, № 3. P. 165.
4. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. // Pure and Appl. Chem. 1992. Vol. 64, № 7. P. 941.
5. Mukasyan A.S., Borovinskaya I.P.// Int. J. of SHS. 1992. Vol. 1, № 1. P. 55.
6. Yeh C.L., Yeh S.H. and Ma H.K.// Combustion and Plasmachemistry: Proc. of II Int. Symp. (Almaty, 17-19 Sept., 2003). Almaty: Kazakh Nat. Univ., 2003. P. 299.
7. Боровинская И.П. // Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Черноголовка: Территория, 2003. С. 178.
8. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157.
9. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 54.
10. Агеев Н.Д., Вовчук Я.И., Горошин С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 1990. Т.26, № 6. С. 54.
11. Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Полетаев Н.И. и др. // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 24.
12. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. // Int. J. of SHS. 2000. Vol. 9, № 2. P. 171.
13. Витязь П.А., Талако Т.Л., Беляев А.В. и др. // 1-я Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004): Тезисы докл. (Москва, 16 – 17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 13.
14. Левашев Е.А. // 1-я Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004):Тезисы докл. (Москва, 16 – 17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 65.
15. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. // Polish Ceramic Bull., Ceramics. 2002. Vol. 69. P. 109.

16. Сата Н. // Химия синтеза сжиганием : Сб. статей / Под ред. М. Коидзуми. Пер. с японс. М.: Мир, 1998. С. 100.
17. Khara A.K., Pathak L.C., Mishra S.K. and Godkhindi M.M.// Mater. Lett. 2004. Vol. 58, № 5. P. 733.
18. Chuhlomina L.N., Ziatdinov M.H., Maximov Yu.M. // VII Int. Symp. on SHS (Cracow, Poland, 6 – 9 Jule, 2003): Absracts.
19. Merzhanov A.G. // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials/ Ed. by Z.A. Munir and J.B. Holt. N.J.: VCH Publ., 1990. P.1.
20. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Цунцаева М.Н. и др. // 1-я Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2004):Тезисы докл. (Москва, 16 – 17 дек. 2004 г.). М.: ИМЕТ, 2004. С. 174.
21. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. // Int. J. of SHS. 2003. Vol. 12, № 1. P. 149.
22. Belov D. Yu., Borovinskaya I.P. and Mamyan S.S. // Int. J. of SHS. 2000. Vol. 9, № 4. P. 403.
23. Amosov A.P., Bichurov G.V., Bolshova N.F. et. al.// Int. J. of SHS. 1992. Vol. 1, № 2. P. 239.
24. Bichurov George // Int. J. of SHS. 2000. Vol. 9, № 2. P. 247.
25. Amosov A.P., Makarenko A.G., Samboruk A.R. et al.// Int. J. of SHS. 1998. Vol. 7, № 4. P. 423.
26. Пат. 2161548 (РФ). Метод получения тугоплавких соединений / Амосов А.П., Закамов Д.В., Макаренко А.Г. и др. 2001.
27. Pat. 4459363 (USA). Synthesis of refractory materials/ J.B. Holt. 1983.
28. Holt J.B., Kingman D.D.// Mater. Sci. Reports. 1984. Vol. 17. P.167.
29. Sekar M.A., Patil K.C. //J. Mater. Sci. Lett. 1992. № 2. P. 739.
30. Dhas N.A., Patil K.C. // Int. J. of SHS. 1994. Vol. 3, № 2. P. 311.
31. Zhou E., Bhaduri S, Bhaduri S.B. et al. //Int. J. of SHS. 1998. Vol. 7, № 2. P. 317.
32. Mukasyan A. // VIII Int. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21-24 June, 2005): Abstracts. P. 122.
33. Kingsley J.J., Patil K.C. // Mater. Lett. 1988. Vol. 6. P. 427.
34. Yamada O., Hirao K., Koizumi M. and Miyamoto Y. //J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, № 9. P. 1735.
35. Kata D., Lis J., Pampuch R. and Stobierski L. // Int. J. of SHS. 1998. Vol. 7, № 4. P. 475.

36. Borovinskaya I.P. //Pure and Appl. Chem. 1992. Vol. 64, № 7. P. 919/
37. Borovinskaya I., Ignatieva T., Tsuntsaeva M., Semenova V. //VIII Int. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21-24 June, 2005): Abstracts. P.15.
38. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И. и др. // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Мат. Всерос. конф. (Москва, 24–27 июня 2002 г.) С. 154.
39. Aleksandrov V.V., Korchagin M.A. // Int. J. of SHS. 1992. Vol. 1, № 3. P. 417.
40. Korchagin M.A., Korchagin M.A., Grigorieva T.E., Barinova A.P. and Lyakhov N.Z. //Int. J. of SHS. 2000. Vol. 9, № 3. P. 307.
41. Bernard F., Gaffet E. // Int. J. of SHS. 2001. Vol. 10, № 2. P. 109.
42. Kurbatkina V.V., Levashev E.A., Rogachev A.S. et al. //VIII Int. Symp. on SHS (Quartu S. Elena, Italy, 21-24 June, 2005): Abstracts. P.96.
43. El-Eskandarany M.S. //Met. Mater, Trans. 1996. Vol. A 27. P. 2374.
44. Wang W., Fu Z. and Yuan R. //J. Ceram. 1998. Vol. 2, № 1. P. 73.
45. Doppin S., Monagheddu M., Cocco G. et al. //J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, № 5. P. 1266.
46. Grigor'eva T., Korchagin M. and Lyakhov N. //KONA. 2002. Vol. 20. P.144.
47. Gordoplov Yu.A., Merzhanov A.G. //AIAA, Prog. Astronaut. and Aeronaut. 1993. Vol.154. P. 539.
48. LaSalvia J.C., Meyer L.W. and Meyers M.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. Vol/ 75. P. 592.
49. Merzhanov A.G., Yuhvid V.I. // Proceeding of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. Tokyo: Japan Nate. Res. Institute Metals Publ., 1990. P.1.
50. Odawara O., Kanamaru N., Okutani R. et al.//Int. J. of SHS. 1995. Vol. 4, № 2. P. 117.
51. Shcherbakov V.A., Merzhanov A.G. //J. Comb. Tech. 1998. Vol. 136. P. 253.
52. Chen C.C., Li C.C. and Liao K.Y. //Mater. Chem. Phys. 2002. Vol. 73. P. 198.

53. Peng J., Binner J. and Bradshaw S. // J. Mater. Synth. Process. 2001. Vol. 9. P. 363/
54. Kalyanaraman R., Yoo S., Krushankara M.S. et al. //Nanostruct. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1379.
55. Graeve O.A., Munir Z.A. //J. Mater. Res. 2002. Vol. 17. P. 609.
56. Gras C., Bernard F., Charlot F. et al. //J. Mater. Res. 2002. Vol. 17. P. 542.
57. Kata D., Ohyanagi M. and Munir Z.A. //J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. P. 2514.
58. Малинин В.И., Коломин Е.И., Антипин И.С. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 5. С. 41.
59. Europ. Appl. 0 151 4900 A2. Prior. 09.02.84/ К. Ota, Abe S.
60. Calcott N.F., Felder W.A. // First Int. Symp. on SHS (Alma-Ata, 23-28 Sept., 1991): Abstracts. P.38.
61. Davis K.A., Brezinsky K. and Glassman I. // Combust. Sci. Technol. 1991. Vol. 77. P. 171.
62. Axelbaum R.L., DuFaux D.P., Frey et al. //J. Mater. Res. 1996. Vol. 11, № 4. P. 948.
63. Woodridge M.S. // Progr. Energy Combust. Sci. 1998. Vol. 24. P.63.
64. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. //Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 6. С. 1287.
65. Айвазян Р.Г., Азатян В.В., Калачев В.И., Рубцов В.И. //Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 85.

Учебное издание

*Амосов Александр Петрович,
Боровинская Инна Петровна,
Мержанов Александр Григорьевич*

**ТЕХНОЛОГИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ**

Учебное пособие

Технический редактор В. Р. К а р г и н
Редакторская обработка М. Г. Б о к а р е в а
Корректорская обработка А. А. Г н у т о в а
Доверстка Н. А. Д о ц е н к о
Донабор С. А. Н е ч и т а й л о

Подписано в печать 27.12.06 г. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,1. Усл. кр.-отт. 2,3. Печ. л. 2,5.

Тираж 50 экз. Заказ . ИП-19/2006

Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С. П. Королева.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Изд-во Самарского государственного
аэрокосмического университета
443086 Самара, Московское шоссе, 34.