

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов

А.Е.Сычев, А.Г.Мержанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (095)962–8040

Представлены результаты исследований в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных материалов, выполненных за последние годы. Показаны возможности синтеза наноматериалов в режиме горения. Приведены примеры использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нанопорошков, пленок и компактных материалов.

Библиография — 116 ссылок.

Оглавление

I. Введение	157
II. Образование наноструктур в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	157
III. Традиционные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	158
IV. Газофазный самораспространяющийся высокотемпературный синтез	161
V. Стимулированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез	162
VI. Заключение	168

I. Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — это автоволновой процесс, аналогичный распространению волны горения.¹ В этом процессе химическая реакция локализована в зоне горения, самопроизвольно распространяющейся по химически активной среде. Данный процесс широко используется в технологии неорганических материалов: с его помощью получают порошки, компактные материалы и изделия, наносят покрытия и сваривают детали.²

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез с успехом применяется не только в технологии, но и при решении различных проблем современного материаловедения. К ним можно отнести, например, создание функционально-градиентных материалов,³ получение монокристаллов,⁴ разработку новых гравитационно-чувствительных процессов,⁵ проведение химических реакций в условиях микрогравитации и невесомости,^{6,7} механохимическую обработку реагентов и продуктов,⁸ хемотермическую генерацию электрических и магнитных полей.⁹ В самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, как и в порошковой металлургии, важную роль играют размеры частиц реагентов и

продуктов. В этом отношении СВС тесно связан с нанотехнологией. Уменьшение размеров частиц является актуальной задачей, так как размерные эффекты существенно влияют как на сам процесс СВС, так и на свойства получаемых материалов.

В данном обзоре рассматриваются результаты исследований, проведенных в области СВС наноразмерных материалов. Обсуждаются возможности использования СВС для получения нанопорошков и пленок, компактных материалов с наноразмерными зёрнами и порами, а также особенности протекания СВС с участием наноразмерных компонентов (реагентов, функциональных добавок).

II. Образование наноструктур в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Возможность прямого получения наноразмерных структур в процессах СВС неочевидна. Некоторые материаловеды считают, что из-за высоких температур, развивающихся при горении, продукты СВС всегда представляют собой крупнозернистые структуры. На самом деле превращение исходных реагентов в конечные продукты в результате СВС — сложный многопараметровый процесс, поэтому существуют различные способы управления им. Можно надеяться, что научившись подбирать необходимые условия, удастся синтезировать наноструктурные материалы.

За последние несколько лет было опубликовано около 100 статей по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу наноматериалов. Наиболее интересные из них обсуждаются в данном обзоре.

В работе¹⁰ предложена концепция развития исследований в области СВС наноматериалов, в которой образование наноструктур привязано к механизмам горения. Рассмотр-

А.Е.Сычев. Кандидат технических наук, заместитель директора ИСМАН. Телефон: (095)962–8036, e-mail: sytschev@ism.ac.ru

А.Г.Мержанов. Академик, директор ИСМАН. Телефон: (095)962–8000, e-mail: merzh@ism.ac.ru

Область научных интересов авторов: химия горения и взрыва, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, структурная макрокинетика.

Дата поступления 21 марта 2003 г.

рены основные типы процессов: твердопламенное горение в системах твердое тело + твердое тело (одна из разновидностей — горение с промежуточным расплавленным слоем); газофазный СВС (цепные пламена, горение конденсированных систем с газообразной промежуточной зоной); горение систем твердое тело + газ (фильтрационное горение, горение газовых взвесей).

Рассмотрим возможности этих процессов.¹⁰

В твердопламенных СВС-процессах реакция горения протекает в режиме диффузии. В результате взаимодействия двух твердых реагентов на зернах одного из них начинает расти сплошной слой из твердых продуктов, который разделяет реагенты. При этом скорость процесса будет определяться диффузией второго реагента через этот слой. Так как изменение удельного объема зерен исходного реагента за счет образования на нем слоя продукта невелико, то размер образовавшейся частицы будет не сильно отличаться от размера частиц исходных реагентов. Благодаря тому что контакты между частицами имеют большое диффузионное сопротивление, рекристаллизационные процессы в этих системах практически отсутствуют.

Таким образом, чтобы получить наноразмерные продукты в процессах твердопламенного горения, нужно использовать наноразмерные реагенты.

В твердофазных системах с промежуточным расплавленным слоем возможность образования нанокристаллитов зависит от кристаллизационных и рекристаллизационных процессов, тепловых режимов горения и остывания продукта после завершения реакции.

Среди методов получения наночастиц большой интерес представляет газофазный СВС — горение газов, сопровождающееся образованием конденсированного продукта. Элементарные частицы продукта, консолидируясь друг с другом, образуют зародыши, на которых в дальнейшем идет реакция. Частицы растут до тех пор, пока не будут израсходованы реагенты. Если реакционную смесь быстро расширить, то процесс прекратится, так как произойдет быстрое искусственное остывание смеси (закалка). Используя этот прием, можно остановить рост частиц на нужной стадии. Для газовых смесей нетрудно создать непрерывный процесс горения с непрерывной закалкой смеси на определенной глубине превращения и таким образом регулировать размер частиц продукта.

Осаждая частицы из газовой взвеси, можно получать нанопорошки и использовать их для различных технологических операций с порошковыми смесями. Особый интерес вызывает процесс плакирования порошков в пламени (покрытие порошков пленкой металла). Таким путем были получены наноразмерные порошки карбида титана, покрытые никель-молибденовой пленкой, которые могут стать отличным сырьем для получения твердого сплава.

Одной из разновидностей газопламенного СВС является синтез в цепных пламенах.¹¹ Здесь протекают те же процессы, что и в описанном выше газопламенном СВС, но при более низкой температуре. Это позволяет получать термически нестойкие продукты. Наиболее часто синтез в цепных пламенах используют для получения наноразмерных оксидов.^{12, 13}

Следует отметить, что в пламенах можно осуществлять также гетерогенную конденсацию. Для этого в пламя вводят посторонние тела и таким образом получают покрытия (пленки).

Большой интерес представляет химико-конденсационное горение конденсированных смесей. В этом случае, прежде чем вступить в реакцию, реагенты переходят в газообразное состояние. Если в реакции образуются полностью или преимущественно конденсированные продукты, то газофазную стадию в исследованиях можно и не заметить. Данный процесс пока мало изучен. В СВС-процессах с газофазной ста-

дией химического превращения образование наноразмерных продуктов во многом определяется условиями химической конденсации, которыми можно управлять.

Необычные механизмы образования наночастиц наблюдаются в системах твердое тело + газ. Так, представляет интерес фильтрационное горение пористых тел (порошковых засыпок и спрессованных образцов) и газовзвесей.

Проведенный выше качественный анализ, заимствованный из концептуальной работы¹⁰, показывает, что в СВС-процессах реализуются различные физико-химические превращения: химические реакции, реакционная диффузия, плавление, растворение, кристаллизация, рекристаллизация, испарение, сублимация, диссоциация, химическая конденсация и др. Все эти процессы влияют на кристаллическую структуру образующегося продукта. Для формирования наноструктур наиболее важны процессы зарождения и роста частиц. Поэтому, ставя перед собой цель получения методом СВС наноразмерных продуктов, необходимо особое внимание уделять процессам кристаллизации, рекристаллизации и химической конденсации.

III. Традиционные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Рассмотрим сначала традиционные СВС-процессы, с помощью которых удалось получить наноматериалы. К ним относятся процессы горения в смесях порошков и в системах «твердое тело + газ». Условно к традиционным СВС-процессам можно отнести и горение с участием наноразмерных порошковых реагентов, хотя работы такого рода стали проводиться лишь в последнее время. К сожалению, большинство авторов в своих статьях описывают лишь синтез наноматериалов с помощью СВС, не рассматривая механизмы и кинетические особенности их образования.

1. Получение наноматериалов на основе смесей порошков

Процессы СВС с использованием смесей порошков применяют главным образом для получения наноразмерных оксидов металлов и карбида кремния. Так, в работе¹⁴ синтез нанокристаллического α - Al_2O_3 осуществляли с использованием смеси порошков нитрата алюминия с мочевиной. В процессе нагрева и самовоспламенения смеси образуется расплав, из которого формируется вспененная структура α - Al_2O_3 . После размола α - Al_2O_3 был получен порошок с частицами размером ~ 100 нм.

Авторы работы¹⁵ синтезировали твердый раствор Al_2O_3 – ZrO_2 из смеси нитратов алюминия и циркония (окислители) с мочевиной (горючий материал). Процесс проводили в режиме теплового взрыва в следующей последовательности: нагревание смеси до 450–600°C, плавление, самовоспламенение, горение. Образовавшийся продукт, состоящий из агломератов, размер которых не превышал 100 нм, размалывали, покрывали BN, образцы прессовали и спекали при 1200°C. Полученный продукт обладал хорошими физико-механическими характеристиками: относительная плотность — 99%, твердость по Виккерсу — 4.45 ГПа, коэффициент трещиностойкости K_{Ic} — 8.38 МПа·м^{1/2}, размер зерен Al_2O_3 и ZrO_2 не превышал 50 нм.

Разработана технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза β -SiC, основанная на прямом синтезе с подогревом шихты.¹⁶ Использовали оригинальный прием подогрева — горелку (факел) двигали со скоростью распространения фронта горения вдоль исходного образца. Размер зерен β -SiC оказался близок к наноразмерному

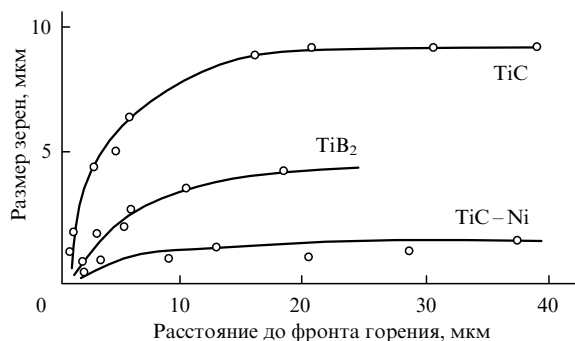


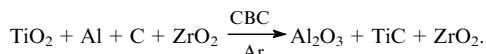
Рис. 1. Зависимость размера зерен TiC, TiB₂ и TiC–Ni от расстояния до фронта горения.²⁰

диапазону (< 200 нм) и слабо зависел от размеров частиц исходного кремния.

Получению наноразмерного карбида кремния уделяется много внимания. Так, в работе¹⁷ осуществлен прямой синтез SiC в режиме теплового взрыва при микроволновом нагреве. Исходные частицы Si и C имели одинаковый размер (~43 мкм). Образовавшийся карбид кремния представлял собой порошок с частицами игольчатой формы диаметром 36–76 нм и длиной 360–1500 нм.

При использовании более мелких частиц Si и C получали мелкие волокна. Отметим, что в этом процессе горение возникает в объеме образца, а затем перемещается в режиме СВС к поверхности. Об этом свидетельствуют выводы теоретической работы¹⁸ по изучению постиндукционных явлений в процессе теплового взрыва в системах типа «пористый реагент – активный газ – твердый продукт».

В работе¹⁹ описана процедура получения инструментальной керамики согласно реакции:



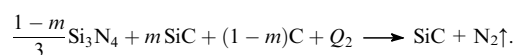
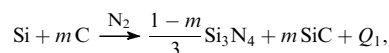
Продукт данной реакции представляет собой смесь кристаллических TiC, ZrO₂ и аморфного Al₂O₃. Размеры кристаллитов TiC и ZrO₂ составляют ~20 нм. Кристаллизация Al₂O₃ из аморфной фазы происходит после завершения химической реакции. Заметим, что хотя ZrO₂ в реакцию не вступает, он претерпевает структурные превращения, в результате которых размер частиц ZrO₂ уменьшается с 10 мкм до 20 нм.

Вопрос о том, какие химические реакции и какие фазовые и структурные превращения протекают в волне горения при СВС-процессах, является очень важным. Многие фазовые и структурные превращения веществ происходят далеко за фронтом горения, когда химические процессы уже завершены. Микроструктура продуктов горения может при этом существенно изменяться. На рис. 1 приведены некоторые примеры зависимости размера зерен продуктов горения от расстояния до фронта горения. Из представленных данных следует, что после завершения химических реакций в волне горения в системе активно протекают рекристаллизационные процессы, приводящие к росту зерен (в 10 раз).²⁰ Конечно, наблюдение за эволюцией микроструктуры — весьма сложная задача. Для ее решения требуются приборы высокого разрешения и специальные методы.

2. Получение наноматериалов на основе систем порошок + газ

Интересный эксперимент описан в работе²¹. Авторы разработали двухстадийный процесс получения наноразмерных

частиц карбида кремния. Первая стадия — горение смеси порошков Si и C (при избытке Si) в азоте, в результате которого образуются Si₃N₄ и SiC. Вторая стадия — дошиковка полученной смеси углеродом (сажей) и проведение карботермического восстановления Si из Si₃N₄ с последующим взаимодействием его с углеродом. В результате такого двухстадийного процесса исходная смесь Si + C превращается в наноразмерный SiC. Прямое взаимодействие Si и C приводит к образованию более крупных частиц. Химическую реакцию можно представить следующим образом:



На рис. 2 приведена схема структурных изменений исходных реагентов и промежуточных продуктов, происходящих в процессе СВС.

Предложен способ получения порошков SiC–AlN (твердый раствор)²² путем сжигания смесей микронных порошков Al, C, AlN и субмикронного порошка Si в азоте при 4 атм. Авторы использовали два приема: синтез в режиме теплового взрыва и синтез в режиме распространения волны горения. Твердые растворы SiC–AlN, полученные как в режиме фильтрационного горения, так и в режиме теплового взрыва, представляли собой порошки размером менее 200 нм. Синтезированные методом СВС порошки SiC–AlN имели разупорядоченную на атомарном уровне кристаллическую структуру. Для получения на их основе керамических материалов порошки твердого раствора SiC–AlN спекали. В результате такой термообработки происходило упорядочение кристаллической структуры. Полученный конструкционный материал обладал хорошими механическими

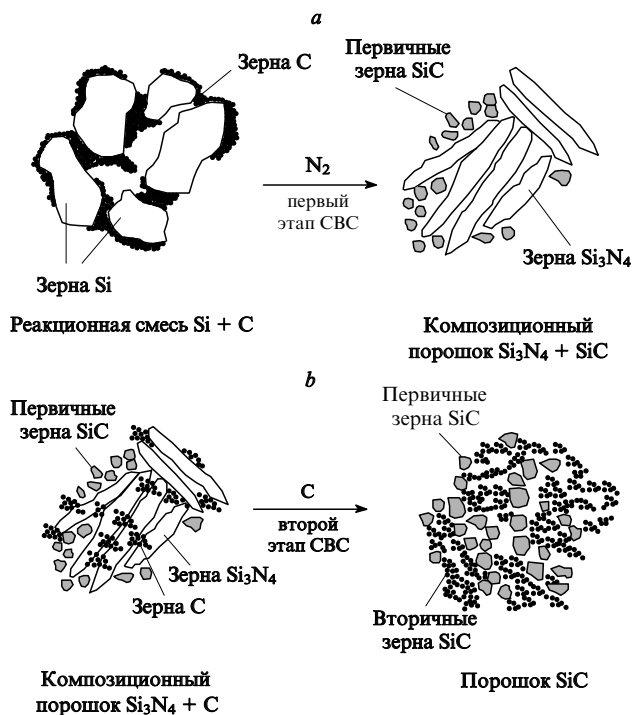


Рис. 2. Морфологические изменения, происходящие в процессе СВС карбида кремния из порошков Si и C в атмосфере азота. а — стадия образования СВС-продуктов Si₃N₄ + SiC, б — стадия образования SiC.

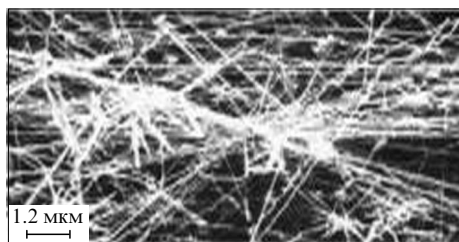


Рис. 3. Морфология микроstructures нитрида кремния.²³

свойствами, высокой жаростойкостью и стойкостью к химическому воздействию.

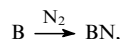
В работе²³ описан синтез нитеобразного нитрида кремния (диаметр частиц — 60–400 нм). В качестве исходных соединений использовали порошок кремния с частицами диаметром 0.5–2.0 мкм с добавкой NH_4F и порошок Al , к которым добавляли порошок $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (разбавитель). Реагенты смешивали в соотношении $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4:\text{NH}_4\text{F}:\text{Al} = 87:10:2:1$ (в весовых процентах). Процесс горения осуществляли в атмосфере азота под давлением 100 атм. Авторы отмечают ключевую роль NH_4F (он способствует снижению адиабатической температуры горения, уменьшению коэффициента проводимости и ускорению роста кристаллов) в образовании нановолокон $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. На рис. 3 представлена морфология микроstructures нитрида кремния. Из рисунка видно, что кристаллы имеют прямую, скрученную и волнистую формы.

На рис. 4 представлены две схемы получения наноразмерных материалов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – $\beta\text{-SiC}$ в результате твердофазного химического синтеза (а) и в режиме СВС (b).²⁴

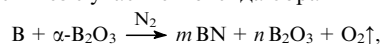
В рамках систематического изучения процессов горения металлов и сплавов в водороде осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез различных водородсодержащих соединений,^{25,26} среди которых были и наноразмерные порошки гидридов. К сожалению, механизм образования нанопорошков авторами не обсуждается.

Описаны три способа получения наноразмерных порошков нитрида бора в режиме СВС по следующим реакциям:²⁷

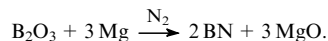
1) синтез из элементов



2) синтез с участием оксида бора



3) синтез из B_2O_3 со стадией магнетермического восстановления



Во всех случаях продуктами реакций были кристаллиты BN с размерами в диапазоне 100–200 нм, объединенные в агломераты большего размера.

С целью получения наноразмерных частиц продукт горения (полупродукт) подвергался дальнейшей механической и химико-термической обработке с использованием кислот и щелочей в жестких (с целью растворения MgO) или мягких (химическое диспергирование с целью получения нанокристаллических образцов) условиях. Были установлены форма и размеры частиц BN и рассчитана удельная поверхность полупродукта и конечного продукта. В табл. 1 рассмотрены основные характеристики BN, полученного разными способами.

При механической обработке полупродукта полнота дезинтегрирования кристаллитов не достигалась, поэтому конечный продукт представлял собой порошок с агломерированными частицами. При этом частицы имели разную удельную поверхность. Последующее применение химико-термической обработки (химическое диспергирование[†]) приводило к дальнейшему дезинтегрированию кристаллитов и увеличению удельной поверхности продукта. Полностью дезинтегрированные порошки удалось получить только из полупродуктов, образовавшихся в результате магнетермического восстановления B_2O_3 . Частицы таких порошков

[†] Химическое диспергирование представляет собой один из способов химико-термической обработки продукта,²⁸ при которой происходит растворение пограничных (обычно дефектных) слоев кристаллитов и удаление примесей, при этом сами кристаллиты не растворяются. В результате такой обработки поликристаллический продукт распадается на монокристаллические частицы.

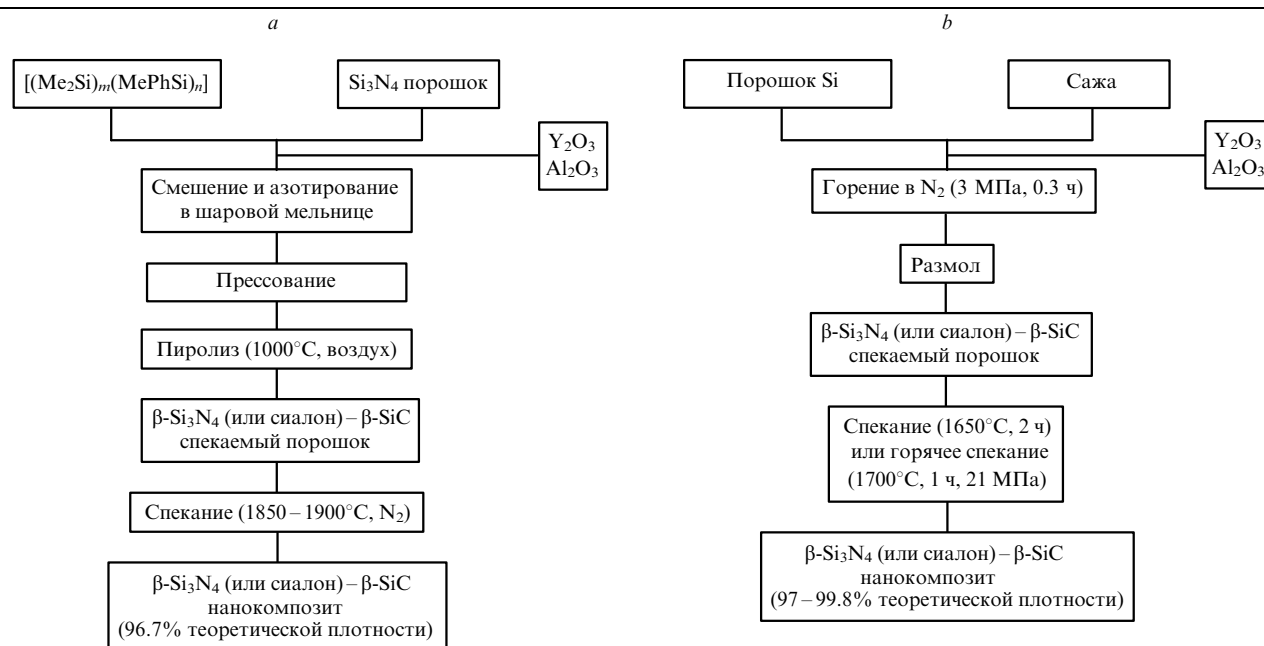


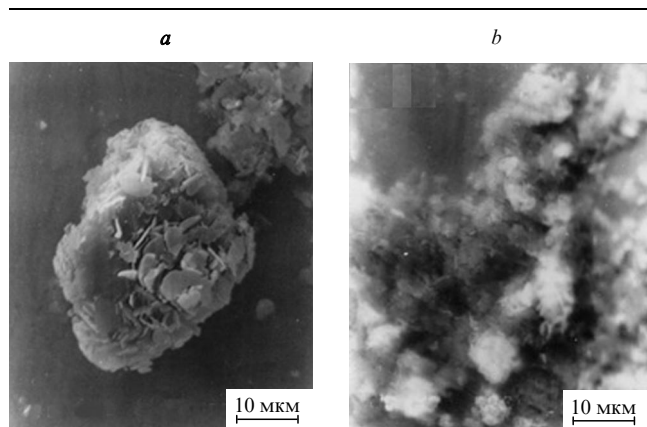
Рис. 4. Схемы получения наноккомпозитов Si_3N_4 – SiC из порошков.²⁴
а — химический путь; б — в режиме СВС.

Таблица 1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсных порошков BN.²⁴

Порошковые реагенты	Полупродукт	Способ выделения целевого продукта	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	
			полупродукта	конечного продукта
B	Поликристаллический спек BN	Химическое диспергирование	~6	10–12
B + B ₂ O ₃	Спек BN + B ₂ O ₃	Обработка водой, химическое диспергирование	4.5–5.5	8.5–12.0
B ₂ O ₃ + 3 Mg	Спек BN + MgO	Химическое обогащение, химическое диспергирование	3.0–10.5	9.5–60.0

состояли из чистых кристаллитов размерами 100–200 нм, при этом удельная поверхность конечного продукта достигала ~60 м²·г⁻¹. Эффективность применения описанного способа для получения наноразмерных частиц зависит от того, удастся ли в ходе СВС управлять процессом образования кристаллитов.

На рис. 5 представлены микроструктуры порошка нитрида бора, полученного в режиме СВС до и после химического диспергирования.²⁷

Рис. 5. Микроструктура порошка BN.²⁷

a — полые частицы-агломераты порошка нитрида бора, выделенные из продукта СВС; *b* — монокристаллический порошок BN, образовавшийся после химического диспергирования.

IV. Газофазный самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Несмотря на то что горение газов, в отличие от горения конденсированных систем, изучено очень хорошо, газофазный СВС исследован недостаточно. Это связано с тем, что газовых систем, способных гореть с образованием конденсированных продуктов, известно очень мало. Были изучены три процесса:

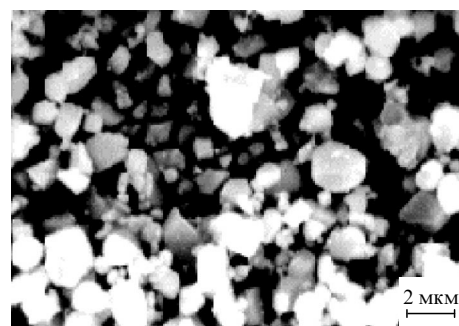
- 1) натриетермическое восстановление хлоридов в газовой фазе с образованием химических элементов или соединений;
- 2) газофазное окисление горючих газов (углеводородов, силанов, боранов и др.) с образованием оксидов;
- 3) химические реакции в пламенах, образующихся независимо от протекающих реакций и играющих роль газофазной «химической печи».

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез со стадией натриетермического восстановления хлоридов

Замечательной особенностью процесса натриетермического восстановления хлоридов является то, что образующийся в

результате СВС побочный продукт NaCl (поваренная соль) легко растворяется в воде и поэтому не возникает проблем с выделением из смеси целевого продукта (в отличие от магнийтермического или алюминотермического процессов).

Впервые процесс натриетермического восстановления хлоридов методом газопламенного горения был применен для получения порошков восстановленного кремния и нитридов кремния и титана.^{29,30} Используя в качестве исходных реагентов газообразные хлориды кремния и титана, а в качестве восстановителя — пары натрия или натрий-калиевого сплава, авторы получили порошки восстановленного кремния и нитридов кремния и титана. Другие примеры синтеза наноразмерных продуктов с помощью СВС со стадией натриетермического восстановления можно найти в работах^{31–33}. Так, в результате газофазного горения TiCl₄ и BCl₃ в парах соды был синтезирован порошок диборида титана, который после вакуумной сублимации и термообработки при 1000°C представлял собой агломераты размером 20–100 нм, состоящие из сферических частиц TiB₂ диаметром менее 15 нм (рис. 6).³¹

Рис. 6. Наночастицы диборида титана.³¹

Интересный пример получения наноразмерного порошка TiAl (~6 нм) в условиях невесомости, которые способствовали созданию устойчивой аэрозвеси, описан в работе³⁴. Авторы данной работы рассмотрели различные режимы конденсации и их влияние на морфологию синтезированных частиц.

2. Газофазное окисление горючих газов

В работах^{11,35,36} осуществлен СВС частиц и пленок Si, Ge, SiO₂, GeO₂, Si₃N₄ путем окисления и пиролиза силана и германа, а в работе³⁷ описан газофазный синтез ультрадисперсных аморфных частиц SiC, Si₃N₄, Si_nC_n, и кристаллического BN в режиме горения. Основным достоинством данного метода получения диэлектрических, защитных и полупроводниковых пленок, а также наноразмерных порошков является возможность проведения синтеза при невысоких температурах и давлениях, что позволяет избежать появления больших зарядовых плотностей на поверхности пленок (это сильно повышает качество полупроводниковых изделий).

Цепной характер СВС-процесса позволяет регулировать его с помощью испытанного арсенала методов управления цепными процессами, не прибегая к помощи плазмохимии или фотохимии. В частности, для ингибирования и промотирования можно использовать малые добавки соответствующих соединений (например, олефинов в качестве ингибиторов и гидразина в качестве промотора). В большинстве случаев применение плазмохимии нежелательно, поскольку образующиеся в плазме заряженные частицы увеличивают зарядовую плотность поверхности и тем самым снижают качество изделия. Кроме того, под воздействием пламени и света на поверхности образуются дефекты.

К сожалению, в работах по газофазному СВС в основном приводятся сведения только о полученных продуктах. Связь механизма горения с конденсационными процессами, а также влияние гидродинамических факторов на горение и структурообразование не обсуждаются. Не изучены зависимости морфологии образующихся частиц от режима течения газа (ламинарный, турбулентный) и изменение этих характеристик при кризисе течения.

К настоящему времени газофазный СВС изучен на небольшом числе примеров, так как известно не так много газовых смесей, образующих твердые продукты и имеющих достаточно большой тепловой эффект. Дальнейшее развитие данного метода может быть связано прежде всего с введением дополнительных источников тепла (рекуперативный нагрев реагентов, плазменный подогрев, использование электрогазовых горелок и др.).

Организовать СВС-процесс с использованием в качестве исходных реагентов газовых взвесей весьма сложно из-за небольшого тепловыделения и плохого теплообмена между частицами. В этом случае обычно проводят предварительную газификацию (частичную или полную) реагирующих частиц с последующей конденсацией продукта горения. Размер частиц, образующихся в таких процессах, как правило, намного меньше, чем размер исходных реагентов.

В работе³⁸ предложен оригинальный вариант газодисперсного СВС. Для осуществления СВС-процесса в газовой среде (кислороде, азоте, аммиаке и других газах) создается облако из частиц металлов, которое поджигается искровым разрядом. После окончания реакции продукты улавливаются на фильтре. Таким путем были синтезированы порошки Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , FeO , TiN , ZrN с размерами частиц 10–100 мкм.

Близкие к этим результаты были получены в работах^{39,40}, в которых описан синтез практически монодисперсных сферических частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZrO_2 размером ~ 40 нм. В качестве исходных соединений использовали частицы металлов диаметром не более 10 мкм, которые диспергировали в газовой фазе. Процесс сжигания осуществляли с помощью диффузионного или гомогенного факела.

3. Синтезы в пламенах

Одной из разновидностей газофазного СВС является пиролиз соединений в пламенах. В этом случае в синтезе могут принимать участие как вводимые в пламя соединения, так и химические реагенты самого пламени, причем реакции с участием реагентов пламени и с участием вводимых в него соединений (получение конечного продукта) могут различаться. В том случае, когда пламя является инертным в химическом отношении, оно представляет собой газофазную «химическую печь», т.е. дает только высокую температуру. Таким путем были получены наноразмерные соединения TiAl ,⁴¹ $\text{Ti}-\text{W}$,⁴² SiO_2 ,^{42,43} Si_3N_4 ,⁴⁴ TiB_2 ,³¹ GaN ,⁴⁵ $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Eu}$,⁴⁶ AlN .⁴⁷ Например, нанопорошки SiO_2 были синтезированы из смеси газов $\text{SiH}_4-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{Ar}$ с использованием гибридной

газовой горелки.⁴² Меняя условия горения (стехиометрический состав газовой смеси горелки), можно получать частицы размером от 6–8 нм (при высокой концентрации кислорода) до 18–20 нм (при низкой концентрации кислорода).

V. Стимулированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Известно, что СВС-процесс легко поддается стимулированию путем различного рода воздействий. Самый простой и наиболее распространенный прием — это тепловые воздействия. Вводя тепловую энергию в исходную смесь или в зону горения, можно увеличить температуру и скорость горения и тем самым влиять на состав и состояние продуктов горения.

Одним из простейших способов введения энергии является джоулевый нагрев — пропускание через шихту электрического тока. Обычно в экспериментах используют два варианта нагрева: контактный нагрев всего образца, который приводит к объемному саморазогреву образца, переходящему в тепловой взрыв (электротепловой взрыв, ЭТВ), и локальный нагрев образца, вызывающий локальное зажигание и формирование волны горения.

Первый способ был предложен в работе⁴⁸ и получил дальнейшее развитие в работах^{49–51}, в которых описано использование ЭТВ для изучения кинетики тепловыделения высокотемпературных ($> 3000^\circ\text{C}$) и быстропотекающих реакций в гетерогенных конденсированных системах ($\text{Ti}-\text{C}$, $\text{Ti}-\text{B}$, $\text{Ta}-\text{C}$, $\text{Ni}-\text{Al}$ и др.).

Второй способ, получивший название «СВС под воздействием электрического поля», был развит в работе⁵². Он используется для увеличения полноты сгорания в твердоплазменных процессах СВС.

В работах^{20,53,54} были предприняты попытки теплового воздействия на продукт горения с целью получения материалов с наноразмерной структурой. Так, авторы работы⁵³, осуществляя закалку горящего образца ($\text{Ti} + 2\text{B}$), получали зерна продукта TiB_2 разного размера в зависимости от положения фронта горения. Рост зерен происходил очень быстро, и их размер менялся на порядок (см. рис. 1).

1. Механохимический самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Наиболее эффективно на процессы СВС наноразмерных материалов (порошков) влияют механические воздействия. К ним относятся: предварительная механическая обработка шихты, механические воздействия на горящий образец и механическая обработка продуктов.

Все три способа дают интересные результаты.

Механическая активация (МА) реагентов перед проведением СВС-процесса является очень важной стадией. Она приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и/или увеличения реакционной поверхности (за счет уменьшения размеров частиц). Таким образом МА подготавливает частицы к активному реагированию. Наибольший эффект от МА наблюдается в случае «идеального»⁵⁵ твердоплазменного СВС-процесса; при проведении СВС в жидкой фазе эффект может быть слабым или вообще отсутствовать.

Механическая активация может оказывать влияние как на скорость и условия распространения фронта волны горения (макрокинетический эффект), так и на форму и размеры кристаллитов и пористость структуры (структурный эффект).

Управление процессами распространения волны и формирования структуры продукта — весьма сложная задача. К настоящему времени научились лишь инициировать СВС в

слабоэкзотермических системах и уменьшать размеры кристаллитов продуктов горения.

Ниже рассмотрены некоторые примеры влияния МА на протекание СВС.

В работе⁵⁶ сообщается о получении карбида титана состава $Ti_{44}C_{56}$ из смеси порошков Ti и C. Перед проведением СВС-процесса порошки Ti и C обрабатывали в шаровой мельнице с целью активации. Полученные частицы карбида титана размером ~ 0.5 мкм представляли собой поликристаллы с размерами кристаллитов ~ 3 нм. Вероятно, что дальнейшая механическая или химико-термическая обработка продукта может привести к получению порошка с наноразмерными частицами. Следует отметить, что продукт имеет сверхстехиометрический состав $TiC_{1.27}$ или $Ti_{0.79}C$. У такого продукта подрешетка титана должна иметь значительное число дефектов (вакансий). Это принципиально новый результат, требующий, по нашему мнению, строгих доказательств.

В работе⁵⁷ описан механохимический синтез β -SiC из порошков Si и C. Показано, что при смешивании исходных порошков в шаровой мельнице происходит полная конверсия Si и C в β -SiC (100%-ная глубина превращения). Образовавшийся продукт имеет гомогенную структуру и размер зерен ~ 7 нм.

Методом горячего прессования получен порошок карбида титана с размером частиц 30 нм.⁵⁸ Показано, что температура деформирования такого наноразмерного порошка на 500°C ниже обычного. Этими же авторами синтезирован наноразмерный TiB_2 .⁵⁹ На рис. 7 и 8 приведены микроструктура продукта и распределение частиц по размерам.

Эффективным способом получения наноразмерных частиц является измельчение продуктов горения. Так, при смешивании и измельчении в шаровой мельнице порошков титана и кремния с размерами частиц 25–30 мкм и 44 мкм соответственно в зависимости от соотношения реагентов были получены различные силициды $TiSi_x$ с размерами частиц меньше 100 нм.⁶⁰ Показано, что при большом содержании кремния в смеси (34–60 ат.%) реакция проходит в режиме теплового взрыва. В процессе МА происходит измельчение исходных реагентов смеси и образование зерен конечного продукта составов $Ti_{33.4}Si_{66.6}$, $Ti_{62.5}Si_{37.5}$, $Ti_{50}Si_{50}$ и $Ti_{55.6}Si_{44.4}$. При меньшем содержании кремния происходит медленное взаимодействие элементов с образованием аморфного продукта. Данный процесс интересен тем, что на его примере показан способ управления конечной структурой порошков.

В работах^{61–63} описан синтез различных соединений (например, TiN) и сплавов (например, Fe–Al–Cr) в процессе



Рис. 7. Микроструктура TiB_2 .⁵⁹

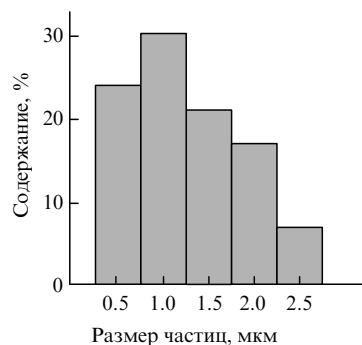


Рис. 8. Распределение частиц TiB_2 по размерам.⁵⁹

МА. К сожалению, в этих работах тепловая картина процесса (возникновение очагов разогрева, тепловой взрыв, распространение пламени) не исследовалась.

Перспективность использования механической активации в синтезе металлических сплавов (Ni–Al, Ni–Si, Ni–Ge, Ti–Ni) и оксидов (Ba–Zr(Ti, Hf, Mo, W, Al)–O, Ca–Mo–O, Sr–Mo–O, Pb–Mo–O и др.) методом СВС показана в работе⁶⁴. Авторы детально исследовали влияние механической активации как на исходные реагенты, так и на продукты синтеза и показали, что этот прием может найти технологическое применение. Отмечается, что даже кратковременное механическое активационное воздействие на продукты СВС позволяет получать однородные однофазные наноразмерные (с размерами ~ 10 нм) порошки сложных оксидов, нитридов, боридов, карбидов и др. Сделан вывод, что метастабильные фазы, обычно образующиеся в результате МА, могут быть получены также из равновесных интерметаллидных СВС-продуктов.

Получению наноразмерных композитных порошков состава TiB_2 – $TiAl_3$ из порошков Ti, Al и TiB_2 посвящена работа⁶⁵. Перед проведением СВС смеси порошков Al–50 ат.% Ti и Al–25 ат.% Ti–10 об.% TiB_2 сначала подвергали механической активации в шаровых мельницах, затем нагревали со скоростью $0.33\text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ и выдерживали в вакууме при разных температурах. После этого механические смеси подвергали воздействию импульсов электрического тока, прессовали в вакууме под давлением и нагревали до температуры спекания. На рис. 9 приведены микроструктуры конечного продукта TiB_2 – $TiAl_3$. На микрофотографии (рис. 9, б) хорошо видны наноразмерные (25 нм) зерна TiB_2 .

На рис. 10 приведены зависимости размера зерен продукта от времени механохимической обработки систем Al–50 ат.% Ti (а) и Al–25 ат.% Ti–10 об.% TiB_2 (б). Из рис. 10 видно, что при увеличении времени механической обработки системы Ti–Al (рис. 10, а) происходит лишь

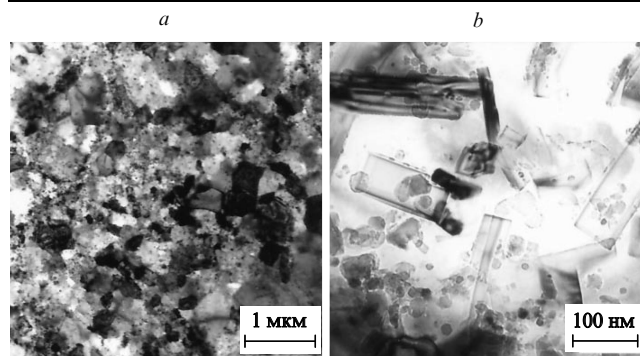


Рис. 9. Микроструктура нанокompозитов TiB_2 – $TiAl_3$.⁶⁵ а — зерно $TiAl_3$, б — зерно TiB_2 .

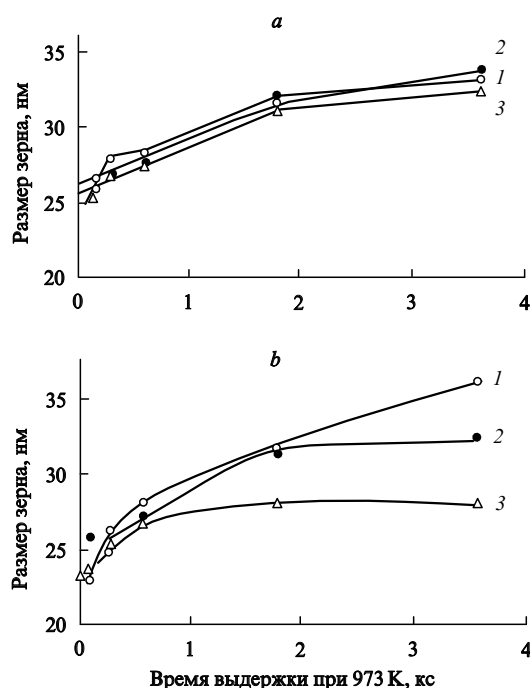


Рис. 10. Зависимости размера зерен от времени механохимической обработки систем Al–50 ат.% Ti (a) и Al–50 ат.% Ti–TiB₂ (b).⁶⁵ Время МА, кс: 1 — 180, 2 — 360, 3 — 2880.

незначительный рост зерен с некоторой тенденцией к насыщению, в то время как в системе Ti–Al–TiB₂ (рис. 10, b) размер зерен заметно уменьшается при увеличении времени обработки в условиях изотермической выдержки при температуре 973 К. Обнаружено влияние добавок TiB₂ на рост зерен TiAl₃–TiB₂.

2. Гравитационные и ударно-волновые воздействия на продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Для управления зернистой структурой материалов можно использовать гравитационные воздействия, которые могут как увеличивать, так и уменьшать размеры зерен продуктов горения.

В работе⁶⁶ было продемонстрировано влияние перегрузки на микроструктуру композиционного материала TiC–Cr₃C₂–Ni–Mo (сложный титано-хромовый карбид с никель-молибденовой связкой), полученного методом СВС из смеси порошков оксидов титана, хрома, никеля и молибдена с алюминием и углеродом (в виде сажи или графита). На рис. 11 показано, как влияет перегрузка на размер зерен образовавшегося твердого продукта. Установлено, что перегрузка влияет не только на микроструктуру, но и на скорость, температуру горения, фазовый и химический состав продукта. Например, с увеличением перегрузки от 10 г до 500 г (g — ускорение свободного падения) содержание связанного углерода в материале либо увеличивается в 1.5 раза (при использовании в качестве исходного реагента сажи), либо уменьшается более чем в 2 раза (при использовании крупнодисперсного графита). Это связано с гравитационной сепарацией реагентов в волне горения под действием перегрузки.

В работе⁶⁷ описано образование необычных структур при горении системы NiO–Ni–Al. Данный эксперимент проводили на борту космической станции «Мир» в условиях микрогравитации. Отсутствие гравитации привело к тому,

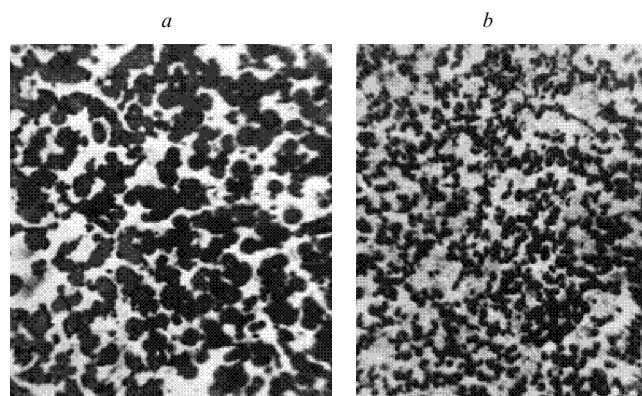


Рис. 11. Влияние перегрузки на микроструктуру системы TiC–Cr₃C₂ + Ni–Mo.⁶⁶ a — перегрузка 100 г, b — перегрузка 1000 г.

что расплавленный интерметаллидный продукт горения NiAl в виде крупных капель осаждался на поверхности оксидной фазы Al₂O₃, в результате чего были получены похожие на грибы кристаллиты (рис. 12).

Одним из способов механической активации является ударно-волновое воздействие на исходные реагенты в процессе СВС или на продукты реакции. Воздействие ударных волн на реагенты на разных стадиях процесса приводит к различным результатам в зависимости от амплитуды ударной волны, схемы нагружения и условий теплоотвода. При прочих равных условиях увеличение давления приводит сначала к уплотнению реагентов и их деформации (химические реакции при этом еще не идут). При дальнейшем увеличении давления происходит рост структурных дефектов, дробление, интенсивное перемешивание и нагрев реагентов, что приводит к началу химической реакции. В фронте ударной волны имеются также сдвиговые напряжения, которые разрушают продукт, приводя к образованию мелких частиц. Управляя напряженным состоянием вещества, возникающим при ударно-волновом воздействии, можно изменять химический состав и получать материалы с заданным химическим составом при меньших энергетических затратах.

Проведен эксперимент по ударно-волновому компактированию порошка карбида титана, полученного методом СВС.⁶⁸

В работе⁶⁹ при синтезе карбида титана были предприняты попытки совместить СВС с ударно-волновым нагруже-

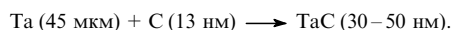


Рис. 12. Формирование интерметаллидной фазы NiAl на поверхности оксидной фазы Al₂O₃ в условиях невесомости.⁶⁷

нием. Размер зерен полученного в данном эксперименте продукта не превышал 1 мкм. Сообщается об улучшении механических свойств карбида титана, полученного таким путем. Этот прием был использован также при синтезе других карбидов,^{68–71} интерметаллидов^{72,73} и силицидов.^{74–79} Однако из приведенных в этих работах данных можно сделать вывод о том, что получить наноструктуры в результате прямого ударно-волнового воздействия на образец в процессе СВС пока не удалось. Таким образом, наиболее удачным решением проблемы получения наноматериалов остается измельчение конечного продукта.

3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в электрических и магнитных полях

Исследовано влияние электрического поля на протекание СВС. Так, при получении карбида тантала методом СВС исходные порошки Ta и C подвергали механической активации и одновременно воздействовали на них электрическим полем.⁸⁰



Для этой твердофазной системы (твердые реагенты и продукты не плавятся во время СВС) характерен линейный рост скорости и температуры горения с увеличением напряженности электрического поля. Джоулевый нагрев позволяет увеличить полноту превращения (уменьшить недогорание). Обнаружено, что в процессе СВС образуются два вида частиц (округлые и удлиненные, рис. 13, *a, b*). Предполагается, что при увеличении напряженности электрического поля частицы TaC приобретают более округлую форму. Состав образующегося продукта также зависит от напряженности электрического поля. При низких значениях напряженности конечный продукт состоит из частиц Ta₂C и TaC, а при высоких — только из частиц TaC.

Процесс получения наноразмерного MoSi₂, в котором СВС сочетается с механической активацией и воздействием электрического поля, описан в работе⁸¹. Авторы использовали для синтеза дисилицида молибдена смесь порошков Mo и Si:



Сначала порошки Mo и Si подвергали МА, затем прессовали, воздействовали на них электрическим полем и поджигали. Механические смеси (Mo + Si) представляли собой агломераты размером от 0.2 до 200 мкм, состоящие из наноразмерных кристаллитов молибдена и кремния. Согласно данным рентгенофазового анализа, частицы молибдена и кремния имеют размеры кристаллитов 54 и 34 нм соответственно (размер кристаллитов Mo изменяется в пределах от 5 до 100 нм). Авторы сравнили структуры продуктов MoSi₂, полученных в результате совмещения СВС-процесса с МА

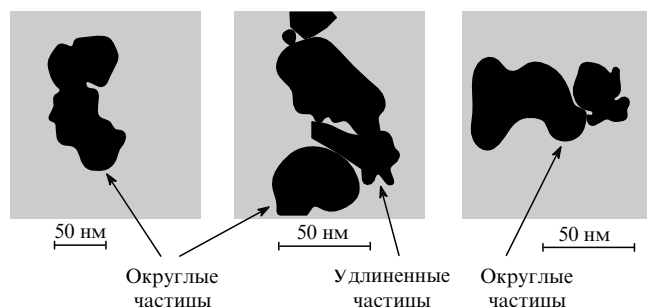


Рис. 13. Микроструктура наноразмерных частиц TaC в зависимости от напряженности электрического поля.⁸⁰
E, В·см⁻¹: 6.92 (*a*), 14.61 (*b*), 30.33 (*c*).

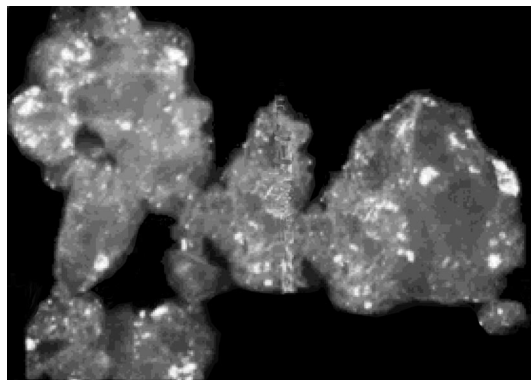


Рис. 14. Нанокристаллический MoSi₂, полученный из порошков Mo и Si после МА и воздействия электрического поля.

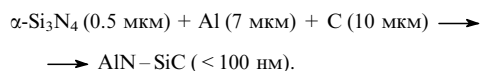
(MASHS), и в результате сложного процесса, совмещающего МА, СВС и воздействие электрического тока до 1500 А (MAFAPAS, рис. 14). В первом случае размер зерен MoSi₂ достигал 45 нм, во втором — 73 нм.

Синтезу MoSi₂ посвящена также работа⁸². В ней исследовано влияние механической и электрической активации на синтез плотной керамики MoSi₂. В этой работе для получения MoSi₂ использовали более тонкие порошки Mo (3–7 мкм). Перед проведением СВС исходные реагенты подвергали механической активации в планетарной шаровой мельнице, прессовали, после чего воздействовали на них электрическим полем. Размер кристаллитов в образовавшейся плотной керамике составлял ~20 нм.

Интересен прием приготовления исходных порошков для СВС-процесса. Порошки молибдена и кремния измельчали в разных планетарных мельницах. При этом размер исходных частиц молибдена уменьшался в зависимости от условий размолот от 3–7 мкм до 20–110 нм. С ростом продолжительности механической обработки и с увеличением напряженности электрического поля размер зерен уменьшался. Такой прием также может найти применение в технологии нанопорошков.

Метод СВС с предварительной механической активацией реагентов был использован также для получения композита TiAl₃ с включениями Al₂O₃.⁸³ Спекание порошков Ti и Al осуществляли на подложке, через которую пропускали электрический ток. Рост зерен в процессе спекания сдерживался присутствием частиц Al₂O₃. Образовавшийся в этом эксперименте композиционный материал имел размер зерен ~10 нм. Авторы отмечают, что уменьшение размера частиц приводит к улучшению механических свойств композита.

В работе⁸⁴ описан синтез композита AlN–SiC из порошков α-Si₃N₄, Al и C.



Процесс получения AlN–SiC (рис. 15) включает стадии компактирования исходных порошков Si₃N₄, Al и C; изготовления образцов для СВС-процесса; индукционного нагрева и теплового взрыва, переходящего в СВС. В результате этого процесса был получен твердый раствор AlN–SiC в Si₃N₄–Al–C.

Рассмотрен механизм формирования твердого раствора AlN–SiC в зависимости от напряженности электрического поля. Обнаружено, что на первой стадии реакции осуществляется растворение нитрида кремния в расплавленном алюминии и только после этого происходит азотирование

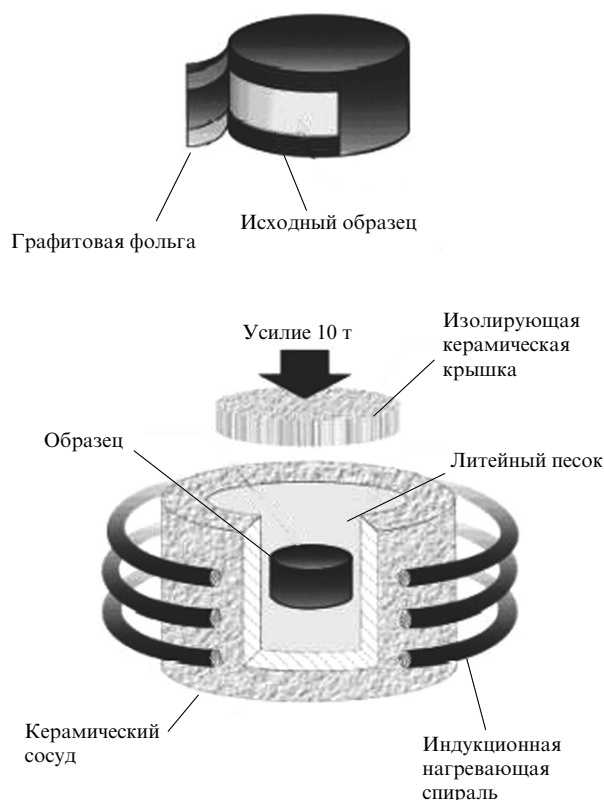


Рис. 15. Схема эксперимента по СВЧ твердого раствора AlN-SiC в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al-C}$.⁸⁴

алюминия. Реакция протекает в диапазоне температур от 600°C (температура плавления алюминия) до 1400°C .

Интересен тот факт, что микроструктура продукта существенно меняется в зависимости от температуры термообработки продукта. На рис. 16,а изображена микроструктура твердого раствора, полученного при 1750°C , а на рис. 16,б — микроструктура образца, нагретого до 1850°C . Авторы не ставили задачу точно измерить размер частиц, но, по их мнению, в твердом растворе присутствовали частицы размером < 100 нм.

Эффективность использования МА для получения наноразмерных порошков методом СВЧ продемонстрирована в работе⁸⁵ на примере получения нанокристаллических порошков NbAl_3 . Процесс проводили в два этапа: сначала осуществляли механическую активацию исходных порошков Nb и Al, а затем СВЧ-процесс. После измельчения в мельнице порошков Nb и Al смесь компактировали, а затем инициировали в вакууме СВЧ. Любопытно, что после проведения МА в шихте находили агломераты размером ~ 100 мкм, которые исчезли после проведения СВЧ. В продуктах горения были найдены частицы NbAl_3 размером ~ 60 нм.

Анализу работ по синтезу и уплотнению порошка железа посвящен обзор⁸⁶. Авторы рассматривают особенности микроволнового синтеза[‡] порошков железа и приводят классификацию различных методов синтеза нанокристаллического порошка железа и керамических нанопорошков (табл. 2). Авторы отмечают, что все методы получения нанокристаллических металлических и керамических порошков (за исключением микроволнового) имеют очень низкую производительность. Кроме того, не все из этих методов позво-

‡ Микроволновой синтез можно отнести к разновидности СВЧ, так как в нем есть стадия самораспространяющейся реакции, возникающей после самовоспламенения шихты.

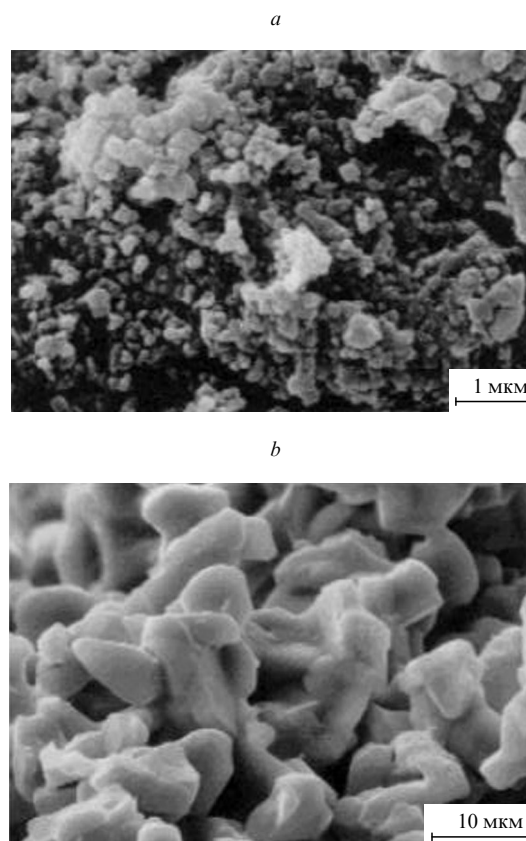


Рис. 16. Микроструктура твердого раствора AlN-SiC в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al-C}$, полученного при 1750°C (а), и микроструктура образца, нагретого до 1850°C (б).⁸⁴

ляют получать порошки с однородным распределением по размерам. Отмечается также, что микроволновой синтез порошков является наиболее дешевым методом получения порошков размером 10–15 нм.

Обзор способов получения наноразмерных порошков алюминидов ниобия методом СВЧ с предварительной механической активацией шихты дан в работе⁸⁷. Рассмотрено применение различных режимов МА для получения алюминидов железа методом СВЧ.⁸⁸ Предложена следующая схема процесса: подготовка смеси в шаровой мельнице, изготовление из смеси цилиндрических образцов для СВЧ-процесса, сжигание образцов с осуществлением контроля за процессом СВЧ с помощью синхротронного излучения. Результаты такого контроля приведены в табл. 3. Найдено, что механи-

Таблица 2. Методы синтеза керамических нанопорошков.⁸⁶

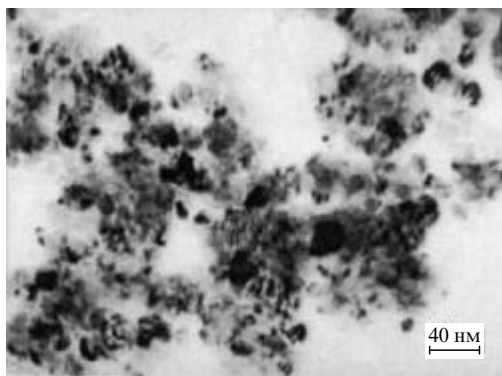
Метод синтеза	Продукт синтеза
Механоактивация	Fe, Co, Ni, NiAl, TiAl, FeSn
в шаровых мельницах	
Синтез под действием лазерного облучения	AlN, MnO_2 , TiO_2 , Ti
Конденсация из газовой фазы	Fe, MgO, Cu, TiO_2
Напыление	Al, Cu, Mn
Химическое осаждение	SiC, BaTiO_3 , W-Cu, Mo-Cu
Плазменная индукция	Fe, AlN, Cu, металлические бориды, нитриды и карбиды
Микроволновая плазма	Fe, Co, Mo, Ni, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3

Таблица 3. Рентгенофазовый анализ различных частей (сечений) образца алюминиды железа, полученного методом СВС.⁸⁸

Глубина исследованного слоя, мм	Состав обнаруженной фазы	Размер кристаллитов, нм
0 (поверхность образца)	FeAl, Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ Al ₅	—
0.5	FeAl, Fe ₂ O ₃	25
1.5	FeAl	40
2.5	FeAl	35
3.5	FeAl	25
4.5	FeAl	35
5.0 (обратная поверхность образца)	FeAl, Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ Al ₅	—

ческая обработка исходной смеси порошков понижает температуру воспламенения более чем на 100°C.

Авторы работы⁶³ изучали процесс СВС нитрида титана в шаровой мельнице при размолу титана в атмосфере азота. В процессе размолу возникало горение, т.е. происходил очаговый тепловой взрыв, приводящий к распространению пламени. В работе высказано соображение о том, что существует критический размер частиц титана (80 Å), после достижения которого происходит воспламенение. Некоторые результаты этой работы приведены на рис. 17 и в табл. 4.

**Рис. 17.** Микроструктура титанового порошка после МА в течение 492 мин.⁶³

Таким образом, механическая активация является одним из наиболее важных процессов в технологии наночастиц. Работ в этом направлении очень много, и большинство из них свидетельствует о перспективности использования различных методов активации СВС-процесса при синтезе наноматериалов (как порошков, так и компактных изделий).^{89–92}

4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонких пленках и в системах с наноразмерными реагентами

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонких пленках и в системах с наноразмерными реагентами — совсем новое направление в области СВС.^{93–97} Многослойные нанопленки, содержащие сотни или тысячи чередующихся слоев при толщине каждого слоя 1–100 нм, являются весьма перспективными для создания на их основе новых материалов и покрытий. Они проявляют необычные свойства. Например, твердость многослойной пленки может значительно превышать суммарную твердость отдельных слоев, приближаясь к твердости алмаза. Сравнительно недавно было обнаружено, что в некоторых многослойных

Таблица 4. Влияние времени механической активации на содержание азота в образце и размер кристаллитов титана и нитрида титана.⁶³

Время МА, мин	c _N , ат. %	d ₁₀₁ Ti, Å	d ₂₀₀ TiN, Å
<i>Давление — 11 Бар</i>			
0	—	810	—
31	5.9	166	—
60	9.4	113	76
77	13.5	87	76
85	16.1	84	76
94	43.5	—	155
129	43.7	—	96
240	48.5	—	88
<i>Давление — 1.5 Бар</i>			
0	—	810	—
60	5.8	134	—
91	9.9	89	76
131	24.0	80	75
152	40.3	—	78
185	42.2	—	84
256	43.9	—	77
492	50	—	76

нанопленках могут возникать автоволновые процессы типа безгазового горения, причем скорость распространения волн может достигать нескольких метров в секунду.⁹⁸ К настоящему времени самоподдерживающиеся реакционные волны в пленках, содержащих сотни чередующихся нанослоев, обнаружены в системах Al/Монель 400⁹⁸ и Nb/Si.⁹⁹

Ранее безгазовое горение было зарегистрировано в слоевых системах, состоящих из чередующихся фольг Ni и Al толщиной 50 мкм.⁹⁴ Волны горения обнаружены также в двухслойных пленках, полученных электролитическим¹⁰⁰ или вакуумным осаждением паров металлов.⁹⁷ В таких пленках толщина слоев составляла от 0.1 до 200 мкм.

В работе⁹⁵ приведены результаты экспериментального изучения процессов безгазового горения в многослойных пленках Ti/Al и рассмотрены особенности структурообразования продуктов реакции (рис. 18). Обнаружен неизвестный ранее эффект наследования преимущественной кристаллографической ориентации исходных реагентов продуктами безгазового горения.

Горение пленок толщиной 15 мкм с количеством слоев титана и алюминия 150 и толщиной одного слоя 100 нм в режиме СВС приводит к образованию наноразмерного двухфазного продукта — TiAl и Ti₃Al.

Предприняты первые попытки использовать СВС в тонких пленках градиентного состава для решения военных задач по упрочнению композиционных составов брони (рис. 19).¹⁰¹

В обзоре¹⁰² описывается современное состояние исследований в области получения многокомпонентных наноструктурных тонких (~1 нм) пленок.

Однако наибольшее развитие получили работы, в которых для синтеза наноразмерных продуктов с помощью СВС применялись наноразмерные реагенты. Это связано прежде всего с простотой процесса. В данном случае исходные реагенты выступают, с одной стороны, в роли центров кристаллизации, а с другой — препятствуют росту зерен конечного продукта.

В работе⁸⁰ на примере реакции Ta с C обсуждается влияние электрического поля на морфологию образующихся частиц TaC. Использование наноразмерного порошка углерода (13 нм) позволяет получать карбид тантала с размером кристаллитов 30–50 нм.

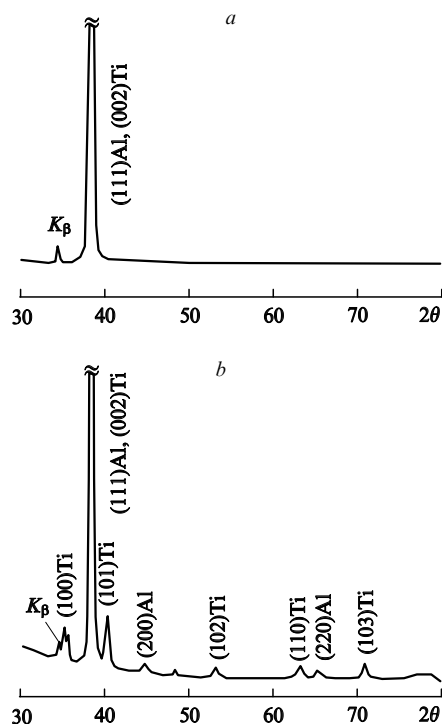


Рис. 18. Рентгенограммы исходной многослойной фольги (а) и продукта синтеза (б). Плоскости плотной упаковки атомов в исходной фольге и продукте ориентированы вдоль поверхности образца.⁹⁵

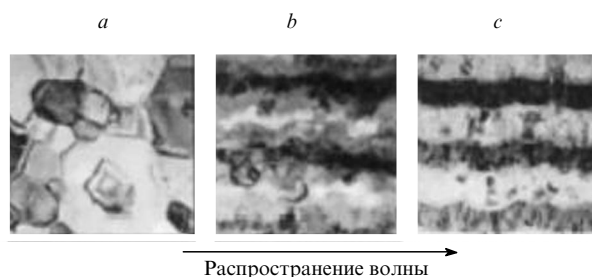


Рис. 19. Микрофотографии процесса СВС в многослойных нанофольгах. Прореагировавшая (а), реагирующая (б) и непрореагировавшая (с) фольги.¹⁰¹

Аналогичные результаты были получены в работе¹⁰³, в которой описан синтез композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiAl--Ti}_3\text{Al}$, а также при синтезе различных неорганических порошков, допированных наноразмерными частицами (ZrO_2 , Al_2O_3 , W, WC, NbC и др.).^{104, 105}

В работах^{19, 26, 80, 103, 105, 106} (табл. 5), посвященных изучению СВС-процессов с использованием наноразмерных реагентов (например, Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , C и др.), сообщается об образовании наноразмерных частиц в продуктах горения.

Еще одним примером использования наноразмерных реагентов для синтеза наноматериалов являются золь-гель-процессы и осаждение из растворов. Суть данных процессов заключается в переходе (в результате гидролиза и поликонденсации) жидкого раствора в гель, который затем в процессе нагревания (или горения) при относительно низких температурах превращается в стекло, монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие. Золь-гель-

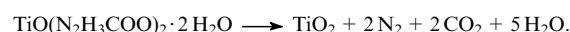
Таблица 5. Примеры наноразмерных материалов, полученных методом СВС с использованием наноразмерных реагентов.

Продукт	Размер частиц продукта, нм	Ссылки
ZrO_2	8–12	106
Ti--H , Zr--H , Ti--N--H , Zr--N--H , Ti--Zr--N--H	< 50	26
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC--ZrO}_2$	10–20	19
$(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C--Ni}$	500–1500	105
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiAl--Ti}_3\text{Al}$	< 100	103
TaC	30–50	80

технология имеет ряд недостатков, связанных с высокой стоимостью исходных материалов и с большой усадкой гелей при сушке и спекании.

В обзоре¹⁰⁷ описан синтез известного диэлектрика BaTiO_3 из трех различных предшественников — BaO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ — с использованием в качестве горючего материала карбогидрида, глицина или лимонной кислоты. Реакцию горения проводили в присутствии титанилнитрата. В работе¹⁰⁸ перечислены нанокристаллические оксиды (с размером кристаллитов 10–35 нм), полученные при горении водных растворов, содержащих нитраты металлов, аммония и окислительно-восстановительные смеси.

Среди химических процессов, используемых для получения наноматериалов, следует особо отметить самораспространяющийся низкотемпературный синтез в системах с газовыделением, который наиболее легко реализуем. Так, гидразинкарбоксилат титана $\text{TiO}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании на воздухе до 300°C подвергается автокаталитическому экзотермическому разложению в режиме горения с выделением большого количества газов N_2 , CO_2 , H_2O . В результате реакции образуется наноразмерный порошок TiO_2 (8 нм) с высоким значением площади свободной поверхности ($110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Образование TiO_2 происходит по следующей схеме:



Возможна также реализация СВС на стадиях конденсации, коагуляции и сушки конечного продукта. Различные варианты этих процессов детально рассмотрены в работах^{109, 110}.

VI. Заключение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерных материалов — новое направление исследований. Оно начало активно развиваться под влиянием всеобщего увлечения наноматериалами. Обобщая результаты, изложенные в статье, можно отметить, что несмотря на высокие температуры процесса, способствующие росту кристаллитов, СВС является эффективным методом получения наноразмерных материалов. Важными факторами, способствующими образованию наночастиц в продуктах горения, являются использование наноразмерных реагентов, множество центров кристаллизации (или конденсации) продуктов реакции, регулирование темпа охлаждения продуктов горения, воздействие на СВС-процессы кристаллизации, рекристаллизации и химической конденсации, самоограничение роста кристаллитов в многофазных продуктах горения.

Возможности использования различных видов СВС для получения наноматериалов изучены неравномерно. Наиболее хорошо изучены механохимические СВС-процессы, наименее — газофазный СВС.

Основное внимание исследователей сосредоточено на выявлении условий образования наноматериалов. Особые свойства СВС-наноматериалов и эффективность их практического использования мало представлены в литературе (это относится и к наноматериалам, полученным другими методами).^{111, 112} Лишь немногие исследователи указывают на улучшение свойств наноматериалов, синтезированных методом СВС, — главным образом на их хорошую спекаемость и уплотняемость.^{113–116} Практически не изучен механизм и кинетические особенности образования наноматериалов в процессах СВС. Поиск наиболее эффективных путей управления структурообразованием в продуктах горения и изучение влияния структуры синтезируемых соединений на их свойства — перспективные направления дальнейших исследований.

Литература

- А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская. Докл. АН СССР, **204**, 366 (1972)
- А.Г.Мержанов. В кн. *Физическая химия: Современные проблемы*. (Под ред. Я.М.Колотыркина). Химия, Москва, 1983. С. 8
- A.N.Pityulin, Yu.V.Bogatov, A.S.Rogachev. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 111 (1992)
- A.S.Shteinberg, M.A.Ponomarev, V.A.Raduchev, O.V.Uchakovskii, Yu.A.Sapronov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **4**, 149 (1995)
- V.I.Yukhvid. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 977 (1992)
- А.Г.Мержанов, А.С.Рогачев, Э.Н.Руманов, В.Н.Санин, А.Е.Сычев, В.А.Щербаков, В.И.Юхвид. *Космические исследования*, **39**, 226 (2001)
- А.Г.Мержанов, А.С.Рогачев, А.Е.Сычев. Докл. АН, **362**, 217 (1998)
- F.Bernard, E.Gaffet. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **10**, 109 (2001)
- Yu.G.Morozov, M.V.Kuznetsov, A.G.Merzhanov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **6**, 1 (1997)
- И.П.Боровинская. В кн. *Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса*. Территория, Черноголовка, 2003. С. 178
- Р.Г.Айвазян, В.В.Азатян, В.И.Калачев, В.И.Рубцов. *Физика горения и взрыва*, (4), 85 (1994)
- В.В.Азатян, А.Г.Мержанов. В кн. *Химическая физика на пороге XXI века*. Т. 2. Наука, Москва, 1996. С. 13
- В.В.Азатян. *Успехи химии*, **68**, 1122 (1999)
- E.Zhou, S.Bhaduri, I.R.Griffiths. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **7**, 317 (1998)
- S.Bhaduri, S.B.Bhaduri, E.Zhou. *J. Mater. Res.*, **13**, 156 (1998)
- C.C.Chen, C.L.Li, K.Y.Liao. *Mater. Chem. Phys.*, **73**, 198 (2002)
- J.Peng, J.Binner, S.Bradshaw. *J. Mater. Synth. Process.*, **9**, 363 (2001)
- К.Г.Шкадинский, Н.И.Озерковская, А.Г.Мержанов. Докл. АН, **381**, 763 (2001)
- Q.Dong, Q.Tang, W.C.Li, R.Y.Wu. *J. Mater. Res.*, **16**, 2494 (2001)
- A.G.Merzhanov, A.S.Rogachev. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 941 (1992)
- D.Kata, J.Lis, R.Pampuch, L.Stobierski. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **7**, 475 (1998)
- L.Stobierski, Z.Wegrzyn, J.Lis, M.Bucko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **10**, 217 (2001)
- H.Chen, Y.Cao, X.Xiang, J.Li, C.Ge. *J. Alloys Compd.*, **325**, L1–L3 (2001)
- R.Pampuch. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2395 (1999)
- H.G.Hakobyan, S.K.Dolukhanyan. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **3**, 299 (1994)
- V.Sh.Shekhtman, S.K.Dolukhanyan, G.E.Abrosimova, K.A.Abrahamyan, A.G.Aleksanyan, N.N.Aghajanyan, O.P.Ter-Galstyan. *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 435 (2001)
- И.П.Боровинская, Т.И.Игнатъева, В.И.Вершинников, Г.Г.Хуртина, Н.В.Сачкова. *Неорганические материалы*, **39**, 698 (2003)
- I.P.Borovinskaya, G.A.Vishnyakova, L.P.Savenkova. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 560 (1992)
- N.F.Calcott, W.A.Felder. In *Book of Abstracts of the First International Symposium on SHS*. Alma-Ata, 1991. P. 38
- K.A.Devis, K.Brezinsky, I.Glassman. *Combust. Sci. Technol.*, **77**, 171 (1991)
- R.L.Axelbaum, D.P.DuFaux, C.A.Frey, K.F.Kelton, S.A.Lawton, L.J.Rosen, S.M.L.Sastry. *J. Mater. Res.*, **11**, 948 (1996)
- D.P.DuFaux, R.L.Axelbaum. *Combust. Flame*, **100**, 350 (1995)
- R.L.Axelbaum, J.I.Huertas, C.R.Lottes, S.Hariprasad, S.M.L.Sastry. *Mater. Manufact. Process.*, **11**, 1043 (1996)
- R.L.Axelbaum, B.H.Chao. In *Proceedings of the Fourth International Workshop on Microgravity Combustion*. Cleveland, 1997. P. 37
- V.V.Azatyanyan, R.G.Aivazyanyan, A.G.Merzhanov. *Mendeleeve Commun.*, 188 (1994)
- В.В.Азатян, Р.Г.Айвазян, В.И.Рубцов, А.Г.Мержанов. *Кинетика и катализ*, **35**, 30 (1994)
- Yu.M.Grigor'ev, A.G.Merzhanov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 600 (1992)
- Заявка 01514900 Европа (1985)
- Н.Д.Агеев, Я.И.Вовчук, С.В.Горошин. *Физика горения и взрыва*, (6), 54 (1990)
- А.Н.Золотко, Ю.И.Вовчук, Н.И.Полетаев, А.В.Флорко, И.С.Альтман. *Физика горения и взрыва*, (3), 24 (1996)
- R.L.Axelbaum, J.I.Huertas, C.R.Lottes, S.Hariprasad, S.M.L.Sastry. *Mater. Manufact. Process.*, 1997
- M.S.Wooldridge, S.A.Danczyk, J.F.Wu. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 955 (1999)
- I.S.Altman, D.Lee, J.D.Chung, J.Song, M.Choi. *Phys. Rev. B*, **63**, 161402 (2001)
- Y.L.Li, Y.Liang, F.Zheng, X.-F.Ma, S.-J.Cui. *J. Mater. Res.*, **15**, 988 (2000)
- Y.G.Cao, X.L.Chen, Y.C.Lan, Y.P.Xu, T.Xu, J.K.Liang. *J. Mater. Res.*, **15**, 267 (2000)
- Y.C.Kang, D.J.Seo, S.B.Park, H.D.Park. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **40**, 4083 (2001)
- C.C.Hwang, C.Y.Weng, W.C.Lee, S.L.Chung. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **6**, 419 (1997)
- В.А.Князик, А.Г.Мержанов, В.Б.Соломонов, А.С.Штейнберг. *Физика горения и взрыва*, (3), 69 (1985)
- В.А.Князик, А.Г.Мержанов, А.С.Штейнберг. Докл. АН СССР, **309**, 899 (1988)
- V.A.Knyazik, A.G.Merzhanov, A.S.Shteinberg. In *Termanal'88. XI CSI Konf. oTermickej Analize*. Vysoke Tatry, 1988. Sekcia A-14. P. 64
- V.A.Knyazik, A.S.Shteinberg. In *Proceedings of the Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of Combustion Institute*. Combustion Institute Publ., Napoli, 1990. P. 4
- Z.A.Munir. *Z. Phys. Chem.*, **207**, 39 (1998)
- А.С.Рогачев, А.С.Мукасян, А.Г.Мержанов. Докл. АН СССР, **297**, 1425 (1987)
- А.С.Рогачев, В.М.Шкиро, И.Д.Чаусская, М.В.Швецов. *Физика горения и взрыва*, (6), 86 (1988)
- A.G.Merzhanov. *Combust. Sci. Technol.*, **98**, 307 (1994)
- M.Sherif El-Eskandarany. *Metall. Mater. Trans. A*, **27**, 2374 (1996)
- M.Sherif El-Eskandarany, K.Sumiyama, K.Suzuki. *J. Mater. Res.*, **10**, 659 (1995)
- W.Weimin, F.Zhengyi, Y.Runshang. *J. Ceram.*, **2**, 73 (1998)
- W.Weimin, F.Zhengyi, Y.Runshang. In *Bilateral Symposium on SHS*. Wuhan, China, 2002
- S.Doppiu, M.Monagheddu, G.Cocco, F.Maglia, U.Anselmi-Tamburini, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **16**, 1266 (2001)
- P.Nandi, P.P.Chattopadhyay, S.K.Pabi, I.Manna. *Mater. Phys. Mech.*, **4**, 116 (2001)
- L.He, E.Ma. *J. Mater. Res.*, **11**, 72 (1996)
- F.J.Gotor, M.D.Alcalá, C.Real, J.M.Criado. *J. Mater. Res.*, **17**, 1655 (2002)

64. T.Grigorieva, M.Korchagin, N.Lyakhov. *KONA*, **20**, 144 (2002)
65. K.Uenishi, T.Matsubara, M.Kambara, K.F.Kobayashi. *Scr. Mater.*, **44**, 2093 (2001)
66. A.G.Merzhanov, V.I.Yukhvid. In *Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis*. Japan Natl. Res. Institute Metals Publ., Tokyo, 1990. P. 1
67. А.Г.Мержанов, В.Н.Санин, В.И.Юхвид. *Докл. АН*, **371**, 38 (2000)
68. E.P.Carton, M.Stuivinga, A.Boluijt. *AIP Conf. Proc.*, **620**, 1127 (2002)
69. J.C.LaSalvia, L.W.Meyer, M.A.Meyers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 592 (1992)
70. Yu.A.Gordoplov. In *Proceedings of the International Conference AMPT'93. Vol. 1*. Dublin, 1993. P. 533
71. Yu.A.Gordoplov, A.G.Merzhanov. In *Shock Waves in Materials Science*. (Ed. A.B.Sawaoka). Springer-Verlag, Tokyo, 1993. P. 177
72. F.D.S.Marquis, J.A.Puszynski. *Environ. Res. Forum*, **1–2**, 369 (1996)
73. G.R.Shaik, W.W.McMilligan. *Metall. Mater. Trans. A*, **28**, 859 (1997)
74. B.R.Krueger, A.H.Mutz, T.Vreeland. *Metall. Trans. A*, **23**, 55 (1992)
75. K.S.Vecchio, L.H.Yu, M.A.Meyers. *Acta Metall. Mater.*, **42**, 701 (1994)
76. B.K.Yen, T.Aizawa, J.Kihara, N.Sakakibara. *Mater. Sci. Eng., A*, **239–240**, 515 (1997)
77. S.-W.Jo, G.-W.Lee, J.-T.Moon, Y.-S.Kim. *Acta Mater.*, **44**, 4317 (1996)
78. B.K.Yen. *J. Appl. Phys.*, **81**, 7061 (1997)
79. B.K.Yen, T.Aizawa, J.Kihara. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1953 (1998)
80. O.A.Graeve, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **17**, 609 (2002)
81. C.Gras, F.Bernard, F.Charlot, E.Gaffet, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **17**, 542 (2002)
82. R.Orru, G.Cao, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **16**, 1439 (2001)
83. K.Uenishi, T.Matsubara, T.Shibutani, K.F.Kobayashi. *Intermetallics*, **10**, 105 (2002)
84. D.Kata, M.Ohyang, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **15**, 2514 (2000)
85. F.Bernard, V.Gauthier, E.Gaffet, J.P.Larpin. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **9**, 281 (2000)
86. R.Kalyanaraman, S.Yoo, M.S.Krushankara, T.S.Sudarshan, R.J.Dowling. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 1379 (1998)
87. V.Gauthier, F.Bernard, E.Gaffet, C.Josse, J.P.Larpin. *Mater. Sci. Eng., A*, **272**, 334 (1999)
88. F.Bernard, F.Charlot, E.Gaffet, J.C.Niepcé. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **7**, 233 (1998)
89. S.Paris, C.Valot, L.Gosmain, E.Gaffet, F.Bernard, Z.Munir. *J. Mater. Res.*, **18**, 2331 (2003)
90. V.Gauthier, F.Bernard, E.Gaffet, Z.Munir, J.P.Larpin. *Intermetallics*, **9**, 571 (2001)
91. F.Charlot, E.Gaffet, F.Bernard, Z.A.Munir. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 910 (2001)
92. Пат. 6200515 США (2001)
93. T.Weih. In *Handbook of Thin Film Process Technology. Vol. 7. Pt. B. Sect. F*. University of Delaware, US, 1997
94. В.А.Щербаков, А.С.Штейнберг, З.А.Мунир. *Докл. АН*, **364**, 647 (1999)
95. А.Э.Григорян, Н.Г.Елистратов, Д.Ю.Ковалев, А.Г.Мержанов, А.Н.Носырев, В.И.Пономарев, В.И.Хвесюк, П.А.Цыганков. *Докл. АН*, **381**, 1 (2001)
96. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко, Ф.Б.Мягков. *Техн. физика*, **47**, 1049 (2002)
97. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова. *Докл. АН*, **354**, 777 (1997)
98. Пат. 5538795 США (1996)
99. M.E.Reiss, C.M.Esber, D.Van Heerden, A.J.Gavens, M.E.Williams, T.P.Weih. *Mater. Sci. Eng., A*, **261**, 217 (1999)
100. С.Г.Вадченко, А.М.Булаев, Ю.А.Гальченко, А.Г.Мержанов. *Физика горения и взрыва*, (6), 46 (1987)
101. E.S.C.Chin. *Mater. Sci. Eng., A*, **259**, 155 (1999)
102. Д.В.Штанский, Е.А.Левашов. *Цветная металлургия*, (3), 52 (2001)
103. D.Horvitz, I.Gotman, E.Y.Gutmanas, N.Claussen. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 947 (2002)
104. Е.А.Левашов, А.Е.Кудряшов, О.В.Малочкин. *Цветная металлургия*, (5), 68 (2000)
105. Е.А.Левашов, А.Е.Кудряшов, О.В.Малочкин, Т.А.Свиридова, С.А.Глухов, Ф.Гаммел, Р.Зухентрунг. *Цветная металлургия*, (3), 44 (2001)
106. K.R.Venkatachari, D.Huang, S.P.Ostrander, W.A.Schulze, G.C.Stangle. *J. Mater. Res.*, **10**, 748 (1995)
107. T.V.Anuradha, S.Ranganathan, T.Mimani, K.C.Patil. *Scr. Mater.*, **44**, 2237 (2001)
108. K.C.Patil, S.T.Aruna, S.Ekambaram. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2**, 158 (1997)
109. T.Minami, K.C.Patil. *Mater. Phys. Mech.*, **4**, 134 (2001)
110. R.E.Juarez, D.G.Lamas, G.E.Lascalea, N.E.Walsøe de Reca. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 133 (2000)
111. В кн. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований*. Мир, Москва, 2002. С. 292
112. Р.А.Андреевский. *Перспективные материалы*, **6**, 5 (2001)
113. L.Wang, W.M.Sigmund, S.Roy, F.Aldinger. *J. Mater. Res.*, **14**, 4562 (1999)
114. L.W.Wang, S.Roy, W.Sigmund, F.Aldinger. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 61 (1999)
115. F.Aldinger, S.Prinzn, N.Janakiraman, R.Kumar, M.Christ, M.Wienmann, A.Zimmermann. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **10**, 249 (2001)
116. R.Pampuch. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, **6**, 187 (1997)

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS

A.E.Sytschev, A.G.Merzhanov

*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)962–8040*

The results of investigations carried out in recent years in the field of self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized materials are presented. The possibilities of the synthesis of nanomaterials in the combustion mode are demonstrated. Examples of using self-propagating high-temperature synthesis for the preparation of nanopowders, films, and compact materials are given.

Bibliography — 116 references.

Received 21st March 2003